

Université A. MIRA- Bejaia
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie



Mémoire de Master

Présenté par :

M^{lle} AMESSIS Thinehinane

M^{lle} BELHADJ Soraya

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyses chimiques

Thème :

Synthèse solvo/hydrothermale et caractérisation de complexes de métaux de transition à base de ligands rigides

Soutenu le : 02/07/2018

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
SOUICI Abdelhafid	Physique	Président
ZIDANE Youcef	Chimie	Examineur
BENMERAD Belkacem	Chimie	Encadreur

REMERCIEMENTS

A Dieu, nous adressons nos remerciements pour sa grâce infinie.

Nos plus sincères remerciements s'adressent à notre cher promoteur, M. B. BENMERAD, qui a mis toute sa compétence à notre disposition par ses conseils judicieux et son suivi régulier à l'élaboration de ce travail.

Nos chaleureux remerciements vont également au membre du jury, d'avoir accepté d'évaluer notre travail, de consacrer leur temps à la lecture et à la correction de ce travail : M. Y. ZIDANE en tant qu'examinateur, M. A. SOUICI en tant que président.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Mme S. BELAID de nous avoir orienté, aidé et conseillé.

Nos vifs remerciements Mlle R. MAOUCHE pour nous avoir aidé à réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier également nos enseignants, et aussi le personnel du laboratoire de chimie.

On adresse également nos remerciements à toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce modeste travail.

Dédicaces

Arrivé au terme de mes études, j'ai le grand plaisir de dédie mon travail tous d'abord à la source de mon bonheur, mes chères parents, qui me donne toujours l'espoir de vivre, pour leur encouragement, soutien surtout leur amour et sacrifices afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

A mes chères sœurs et leurs maris ainsi que leurs enfants.

A mes chers frères et leurs femmes ainsi que leurs enfants

A tous mes oncles, tentes, cousins, cousines et à toute ma famille

A mes meilleurs amis chaqu'un à son nom.

A ma meilleur amie, mon binôme Thinehinane et sa famille.

soraya

Dédicaces

A l'aide de dieu, le plus puissant, ce travail est achevé que je dédie tout d'abord à ceux qu'ont donné sens à mon existence, mes très chers parents qui ont sacrifiés les belles années de leur vie pour que rien n'empêche le déroulement de mes études, pour leur amour, confiance, soutien, et encouragements tout au long de ma vie.

A ma grande mère je la souhaite une longue vie

A mon frère mourad et petite sœur dihya

A mes chères sœurs kahina, sihem e nassima et leurs maris ainsi que leurs enfants Adame ,Ilyes ,Amine, Ilyane et Inasse.

A tous mes oncles, tentes, cousins, cousines et à toute ma grande famille

A mes meilleurs amis chaqu'un à son nom.

A ma meilleur amie, mon binôme soraya et sa famille.

Thinehinane

Table des matières

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale :1

Partie bibliographique

Chapitre I : Généralité sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisations

I.1- Généralités :2

I.1.1- Définition d'un complexe de coordination :2

I.1.2- Définition d'un ligand :2

I.1.3- Définition des métaux de transition :2

I.2- Introduction à la synthèse hydro/solvothermale :3

I.2.1- Historique :3

I.2.2- Définition :3

I.2.3- Principe de la synthèse hydro/solvothermale :6

I.2.3.1- Contrôle des paramètres de synthèse :6

I.2.3.2- Mise en œuvre de la synthèse hydro/solvothermale :6

I.2.3.3- Matériel :6

I.2.4- Les avantages de la synthèse hydro/solvothermale :7

I.3- Les techniques de caractérisation :7

I.3.1- La spectroscopie infrarouge :7

I.3.1.1- Définition :7

I.3.1.2- Principe :8

I.3.2- La spectroscopie UV-Visible :8

I.3.2.1- Définition :8

I.3.2.2- Principe :9

I.3.3- La diffraction des rayons X (DRX) :10

I.3.3.1- Définition :10

I.3.3.2- Principe :10

Table des matières

Partie expérimentale

Chapitre II : Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

II.1- Introduction :	12
II.2- Matériels et réactifs utilisés :	12
II.2.1- Verreries de laboratoire :	12
II.2.2- Accessoires de laboratoire :	12
II.2.3- Appareils de caractérisation :	15
II.2.4- Réactifs et précurseurs utilisés :	17
II.3- Description de la synthèse des complexes :	19
II.3.1- La synthèse des complexes de fumarate de nickel :	19
II.3.2- La synthèse des complexes de phtalate et isophtalate de cuivre :	19
II.3.3- La synthèse du complexe de phtalate de cobalt :	20
II.3.4- La synthèse du complexe d'isophtalate de nickel :	20
II.3.5- La synthèse des complexes de phtalate et isophtalate de zinc :	20

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1- Introduction :	21
III.2- Les composés de fumarate de nickel :	23
III.2.1- Le composé obtenu par la méthode sous reflux (AB19) :	23
III.2.2- Le composé obtenu par la méthode solvothermale (AB31) :	24
III.3- Les composés de phtalate de cuivre :	26
III.3.1- Le composé obtenu à partir du nitrate de cuivre (AB20) :	26
III.3.2- Le composé obtenu à partir du chlorure de cuivre (AB25) :	28
III.4- Le composé d'isophtalate de cuivre :	31
III.5- Le composé de phtalate de cobalt :	32
III.6- Le composé d'isophtalate de nickel :	34
III.7- Les composés de phtalate de zinc :	35
III.7.1- Le composé obtenu à partir du chlorure de zinc (AB26) :	35
III.7.2- Le composé obtenu à partir du sulfate de zinc (AB28) :	37
III.8- Le composé (AB33) :	40
Conclusion générale :	41

Liste des abréviations et symboles

A : Absorbance

AB19, AB31 : complexes de fumarate de nickel

AB20, AB25 : complexes de phtalate de cuivre

AB22 : complexe d'isophtalate de nickel

AB26, AB28 : complexes de phtalate de zinc

AB27 : complexe de de phtalate de cobalt

AB29 : complexe d'isophtalate de cuivre

AB33 : acide isophtalique

Ar : argon

Atm : atmosphère

C : concentration

°C : degré Celsius

Co : Cobalt

Cu : Cuivre

cm : centimètre

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DRX : diffraction des rayons X

g : gramme

I : Intensité

IR : Infrarouge

kJ : kilo joule

m : masse

mL : millilitre

mm : millimètre

mmol : millimole

mol : mole

MPa : méga pascal

Ni : nickel

nm : nanomètre

P : pression

P_c : pression critique

pH : potentiel d'hydrogène

PTFE : polytétrafluoroéthylène

Liste des abréviations et symboles

T : Température

T_c : Température critique

T_e : Température d'ébullition

UV-Vis : ultraviolet-visible

W : watt

ν : fréquence

$\bar{\nu}$: nombre d'onde

ν_s : vibration d'élongation symétrique

ν_{as} : vibration d'élongation asymétrique

δ : vibration de déformation (dans le plan)

γ : vibration de déformation (hors du plan)

λ : longueur d'onde

ξ : coefficient d'absorption

Z : numéro atomique

Zn : zinc

Liste des figures

Figure I.1 : Diagramme de Clapeyron de l'eau.....	4
Figure I.2 : Schéma d'un autoclave.....	7
Figure I.3 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR.....	8
Figure I.4 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible....	10
Figure III.1 : Superposition des spectres IR de AB19 et de l'acide fumarique.....	23
Figure III.2 : Spectre UV-Visible du complexe AB 31 en solution dans le DMSO.....	24
Figure III.3 : Spectre IR du complexe AB31.....	25
Figure III.4 : Spectre IR du complexe AB20.....	26
Figure III.5 : Diffractogramme du complexe AB20.....	27
Figure III.6 : Spectre UV-Visible du complexe AB25 en solution dans le DMSO.....	28
Figure III.7 : Spectre IR du complexe AB25.....	29
Figure III.8 : Diffractogramme du complexe AB25.....	30
Figure III.9 : Spectre UV-Visible du complexe AB 29 en solution dans le DMSO.....	31
Figure III.10 : Spectre IR du complexe AB29.....	31
Figure III.11 : Spectre UV-Visible du complexe AB 27 en solution dans le DMSO.....	32
Figure III.12 : Spectre IR du complexe AB27.....	33
Figure III.13 : Spectre IR du complexe AB22.....	34
Figure III.14 : Spectre IR du complexe AB26.....	36
Figure III.15 : Diffractogramme du complexe AB26.....	37
Figure III.16 : Spectre IR du complexe AB28.....	38
Figure III.17 : Diffractogramme du complexe AB28.....	39
Figure III.18 : Superposition des spectres IR de AB33 et de l'acide isophtalique.....	40

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Les différents réactifs et précurseurs utilisés.....	17
Tableau II.2 : Les masses des réactifs.....	18
Tableau III.1 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe fumarate de nickel AB31.....	25
Tableau III.2 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phtalate de cuivre AB20.....	27
Tableau III.3 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phtalate de cuivre AB25.....	29
Tableau III.4 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe isophtalate de cuivre AB29.....	32
Tableau III.5 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phtalate de cobalt AB27.....	33
Tableau III.6 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe isophtalate de nickel AB22.....	35
Tableau III.7 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phtalate de zinc AB26.....	36
Tableau III.8 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phtalate de zinc AB28.....	38

Introduction Générale

Introduction générale

La chimie de coordination est l'un des domaines en chimie, qui suscite beaucoup d'intérêt ces dernières années. Elle doit son nom à la nature des liaisons dans les composés formés.

L'objectif de notre travail est d'obtenir des complexes de coordination avec les ligands dicarboxylates rigides et des cations d'éléments de transition tels que Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} . Ce travail vient dans la continuité d'autres investigations concernant des complexes avec des ligands dicarboxylates flexibles [1,2].

L'obtention de ces complexes à l'état cristallin le plus parfait possible est également un but essentiel durant ce travail. Ce qui nous a conduit à essayer plusieurs méthodes de synthèses.

La méthode hydro/solvothermale est la plus concluante, les réactions de complexation ont eu lieu à la quasi-totalité des expériences de synthèse. Elle nous a permis aussi d'obtenir des cristaux de bonne qualité.

Les acides dicarboxyliques rigides retenus pour ce travail sont :

- l'acide phtalique (acide benzène-1,2-dicarboxylique)
- l'acide isophtalique (acide benzène-1,3-dicarboxylique), appelé également acide *m*-phtalique
- l'acide fumarique (acide (E)-but-2-ène-1,4-dioïque)

Cette présente étude est divisée en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous décrivons d'une manière générale les complexes, métaux de transition et les ligands. Mais c'est surtout à la méthode hydro/solvothermale, que nous nous sommes le plus attardé. Une description brève des techniques de caractérisation utilisées est également donnée.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériels, des réactifs et précurseurs utilisés ainsi que les appareils de caractérisation et enfin la description de la synthèse des complexes obtenus.

Enfin dans le dernier chapitre, nous présentons l'interprétation et la discussion des résultats obtenus.

Partie Bibliographique

Chapitre I : généralité sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

Chapitre I : Généralités sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

I.1- Généralités :

I.1.1- Définition d'un complexe de coordination :

Un complexe de coordination est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions appelés ligands, qui sont associés à l'atome central par des liaisons chimiques. La classification des complexes se base sur le nombre d'ion (ou d'atome) centraux qu'ils comportent. Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), tri métallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire).

I.1.2- Définition d'un ligand :

Les molécules ou les atomes qui entourent l'atome central sont appelés ligands (aussi appelés coordinats). Ces derniers connectés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires organiques ou minéraux.

I.1.3- Définition des métaux de transition :

Un métal de transition ou élément de transition est un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique **d** incomplète ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique **d** est incomplète.

Comme tous les métaux, ce sont de bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont solides dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées. Ils peuvent former une grande variété d'espèces ioniques dans une gamme d'états d'oxydation étendue, grâce à la faible différence d'énergie entre ces différents états d'oxydation, ce qui donne lieu à des complexes diversement colorés en raison des différentes transitions électroniques au sein de la sous-couche **d** incomplète.

Les métaux utilisés dans le cadre de ce travail sont :

Cobalt : le cobalt est un élément de transition de symbole Co, porte le numéro atomique 27 et présente la structure électronique $(\text{Ar}) 4s^2 3d^7$, cette configuration permet les états d'oxydation (+II), (+III) pour ce métal sous lesquels se trouvent les composés du cobalt (sels, oxydes ou complexes).

Chapitre I : Généralités sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

Nickel : le nickel est un élément possédant 28 électrons avec une structure électronique (Ar) $3d^8 4s^2$, il est de couleur blanc-argenté brillant ; avec une structure cristalline cubique à faces centrées.

Cuivre : le cuivre (Cu) est un élément possédant 29 électrons avec une structure électronique (Ar) $4s^2 3d^9$ qui devient $3d^{10} 4s^1$, structure électronique qui donne une stabilité supplémentaire au métal.

Zinc : le zinc est un élément chimique de symbole Zn, son numéro atomique est 30, et sa configuration électronique (Ar) $4s^2 3d^{10}$, il est de couleur gris-bleuté, élément caractérisé par deux électrons sur la sous-couche s au-delà d'une sous couche d complète.

I.2- Introduction à la synthèse hydro/solvothermale :

I.2.1- Historique :

Le terme hydrothermal dérive de la géologie et désigne à la base un courant d'eau chaude souterrain transportant des minéraux dissous. C'est en appliquant ce procédé naturel que les premiers cristaux synthétiques de quartz- α ont été obtenus au milieu des années 1800 grâce aux travaux de *Schafhäütl* (1845) et de *Sénarmont* (1851). Au début des années 1900 *Spezia* développa cette technique pour mettre au point le premier procédé de croissance hydrothermale de quartz. Pour atteindre les conditions thermodynamiques nécessaires à une telle croissance ils ont utilisés des enceintes fermées contenant du silicate de sodium en solution aqueuse et un germe de quartz- α naturel. En appliquant une différence de température sur leur dispositif 320°C - 350°C d'un coté et 165°C - 180°C de l'autre ils ont obtenus des cristaux d'environ 15 mm sur une longue période de 200 jours [3].

I.2.2- Définition :

Une réaction solvothermale est une réaction se déroulant dans une enceinte fermée, en présence d'un solvant, à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant.

Lorsque le solvant employé est l'eau, la réaction est dite hydrothermale. Le terme solvant est employé par abus de langage : le solvant participe dans la majorité des cas à la réaction et consiste donc en un réactif à part entière.

Cette réaction a lieu dans des conditions supercritiques, ou approchant l'état supercritique qui est du à la pression générée par l'élévation de température, les vapeurs de solvant et éventuellement par les gaz dégagés lors de la réaction.

Chapitre I : Généralités sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

Rappelant que l'état supercritique d'un corps pur est atteint lorsque la pression et la température de ce corps sont supérieures à la pression et à la température critique, P_c et T_c . Le point critique C, de coordonnées (T_c, P_c) , termine la courbe d'équilibre liquide vapeur sur le diagramme d'état du corps pur (figure I.1).

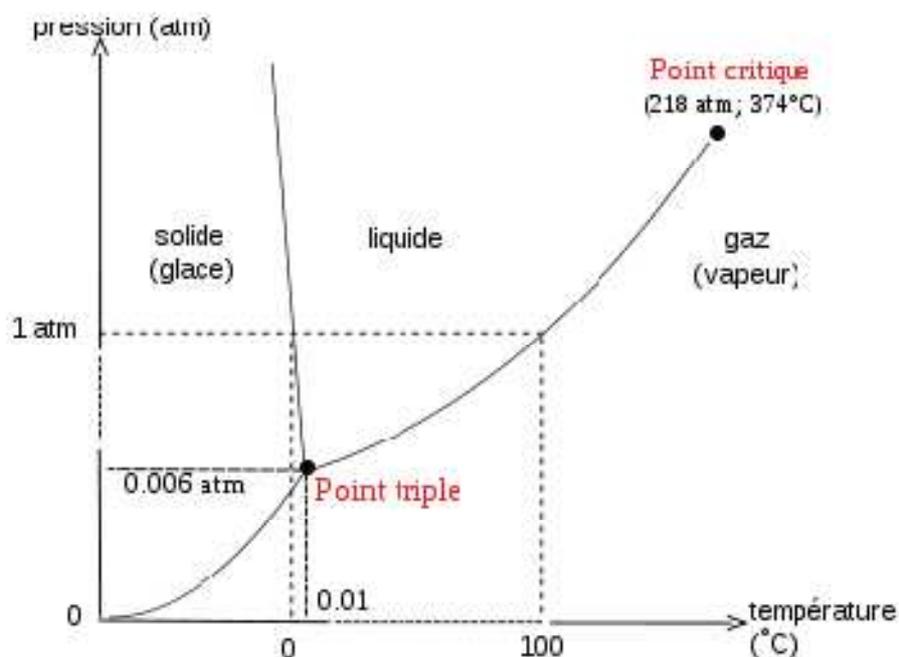


Figure I.1 : Diagramme de Clapeyron de l'eau

Au-delà du point critique, les propriétés du corps pur deviennent intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un gaz. En conditions supercritiques ou quasi-supercritiques, les propriétés du solvant telles que la constante diélectrique, la masse volumique et les propriétés de solvation sont fortement modifiées par rapport aux conditions normales de température et de pression. Ces propriétés ayant une influence capitale sur les mécanismes réactionnels et sur les produits obtenus, les réactions solvothermales permettent d'obtenir des matériaux micro- ou nanostructurés, et des propriétés qui ne sont pas toujours accessibles en utilisant des conditions réactionnelles plus classiques [4,5].

Les synthèses hydro/solvothermales présentent trois différents domaines en fonction des pressions et températures mises en jeu [6] :

- la **voie hydro/solvothermale classique** correspond à des réactions réalisées pour des températures supérieures au point d'ébullition du solvant mais inférieure à sa température

Chapitre I : Généralités sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

critique ($T_e < T < T_c$) dans un domaine de pression inférieur à la pression critique du solvant ($p < p_c$ et proche de la pression de vapeur saturante (légèrement au-dessus)). Ainsi, les synthèses hydrothermales classiques dans l'eau se déroulent généralement dans les conditions $\{150\text{ °C} < T < 325\text{ °C}$ et $p < 20\text{ MPa}\}$. En règle générale, la pression n'est pas contrôlée avec précision dans ce type de synthèse,

- la **voie hydro/solvothermale souscritique homogène** correspond à des réactions réalisées à des pressions généralement supérieures à la pression critique du solvant ($p > p_c$) mais pour des températures inférieures à la température critique du solvant ($T_e < T < T_c$). Ainsi, les synthèses hydrothermales souscritiques homogènes dans l'eau se déroulent généralement dans les conditions $\{100\text{ °C} < T < 374\text{ °C}$ et $p > 22,1\text{ MPa}\}$,

- La **voie hydro/solvothermale supercritique** correspond à des réactions réalisées à des pressions et températures supérieures aux coordonnées critiques du solvant ($T > T_c$ et $p > p_c$) (soit $p > 22,1\text{ MPa}$ et $T > 374\text{ °C}$, dans le cas de l'eau).

Il est possible de différencier deux catégories de synthèse : l'une qui tient compte de l'état physique des divers constituants initiaux et notamment du ou des précurseurs par rapport au solvant, l'autre de la réaction chimique initiée.

Dans la première catégorie, on peut citer trois modes de synthèse.

- La précipitation solvothermale : le précurseur est dissous dans le solvant.
- La décomposition solvothermale : le précurseur, initialement insoluble, est soumis à une décomposition au sein du solvant.
- La recristallisation solvothermale : le précurseur, initialement à l'état solide, subit une réaction de type solubilisation-recristallisation.

La seconde catégorie de synthèse comprend également plusieurs variantes selon les conditions oxydo-réductrices :

- L'oxydation solvothermale : elle consiste en l'élaboration de cristallites renfermant un élément à un degré d'oxydation supérieure à celui du précurseur.
- La réduction solvothermale : l'élément est à un degré d'oxydation inférieur à celui du précurseur.

Chapitre I : Généralités sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

I.2.3- Principe de la synthèse hydro/solvothermale :

I.2.3.1- Contrôle des paramètres de synthèse :

L'élaboration des cristallites fait intervenir un grand nombre de paramètres, dont les plus pertinents sont les suivants :

Paramètres thermodynamiques	<ul style="list-style-type: none">- La température- La pression
Paramètres physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none">- La nature du solvant- La nature du précurseur- La nature des adjuvants au solvant- Le pH du milieu de synthèse (en milieu aqueux)
Paramètres cinétiques	<ul style="list-style-type: none">- La durée de synthèse- La cinétique de dissolution- La cinétique de transport des différentes espèces chimiques- La cinétique de recristallisation

I.2.3.2- Mise en œuvre de la synthèse hydro/solvothermale :

Cette méthode de synthèse consiste à introduire les précurseurs solubles ou insolubles en présence d'un solvant (pur ou mélange de solvants) dans un système fermé par une enceinte réactionnelle hermétique. La température du système est augmentée en insérant l'autoclave dans un four selon le programme de température préalablement choisi.

I.2.3.3- Matériel :

Les équipements de cristallisation utilisés sont des autoclaves, dont le principe remonte au digesteur de Papin, inventé en 1679 [3,7]. Ces autoclaves sont, de façon générale, des cylindres avec des parois épaisses généralement en acier avec une fermeture hermétique qui doit résister à des hautes températures et des pressions élevées pendant des durées de temps assez longues. Pour empêcher la corrosion de la cavité interne de l'autoclave, des inserts de protection sont généralement utilisés. Si la température de synthèse est inférieure à 220 °C. Cet insert, qui est de même forme que l'autoclave, est habituellement en téflon. L'ensemble du matériel est présenté (figure I.2).

Chapitre I : Généralités sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

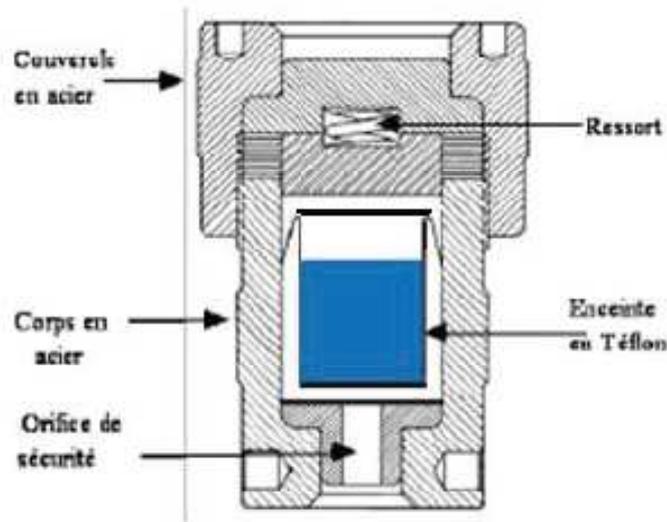


Figure I.2 : Schéma d'un autoclave

I.2.4- Les avantages de la synthèse hydro/solvothermale :

Les principaux avantages à l'utilisation de la synthèse hydrothermale sont :

- Cette méthode de synthèse permet de former des réseaux en conservant les interactions faibles (liaison hydrogène...) qui sont impliquées dans l'auto assemblage des précurseurs moléculaires.
- Elle permet également de contrôler la morphologie et les dimensions des particules, selon les conditions opératoires.
- La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produits purs et bien cristallisés.

I.3- Les techniques de caractérisation :

I.3.1- La spectroscopie infrarouge :

I.3.1.1- Définition :

La spectroscopie infrarouge, est une technique d'analyse par spectroscopie d'adsorption. Elle met en œuvre des transitions entre les niveaux vibrationnels d'une molécule

La spectroscopie IR est basée sur le fait que toutes les liaisons d'une molécule vibrent. Ces vibrations peuvent être excitée par l'absorption de radiations électromagnétiques et l'observation des fréquences d'absorption donne des informations précieuses sur l'identité de la molécule et fournit des informations quantitatives sur la flexibilité des liaisons.

Chapitre I : Généralités sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

Les nombres d'ondes associés aux divers modes de vibrations des composés chimiques sont compris entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

I.3.1.2- Principe :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. Le schéma d'un spectrophotomètre IR est présenté (figure I.3).

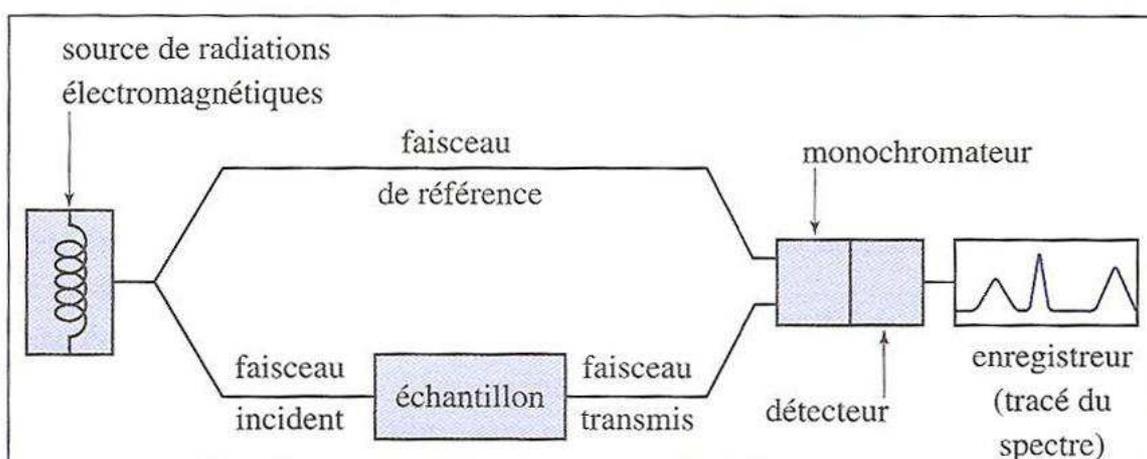


Figure I.3 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR

I.3.2- La spectroscopie UV-Visible :

I.3.2.1- Définition :

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le Visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Chapitre I : Généralités sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

I.3.2.2- Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-Visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaisons des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Le domaine du spectre UV-Visible s'étend de 800 à 200 nm. Si la matière possède des propriétés d'absorption dans ce domaine, l'interaction du rayonnement UV-Visible avec celle-ci peut engendrer des modifications dans leurs états énergétiques par des transitions électroniques au cours desquelles les électrons passent de leurs niveaux énergétiques fondamentaux vers des niveaux d'énergie supérieures après absorption d'énergie (photons).

Le principe de l'utilisation de la spectrophotométrie pour l'analyse quantitative est basé sur le fait que l'intensité d'absorption (ou émission) en fonction de la concentration de la particule qui absorbe (ou émet) de la lumière.

Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière, d'intensité I décroît selon une fonction exponentielle lorsque l'épaisseur l du milieu absorbant augmente si on étudie principalement des solutions, la loi de Beer-Lambert fait intervenir les concentrations et s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log I_0/I = \xi l C$$

A: absorbance

I : Intensité du faisceau incident ou de référence.

I_0 : Intensité transmise au détecteur du faisceau l'échantillon.

ξ : Coefficient d'absorption molaire.

C : Concentration de la substance à doser.

l : Epaisseur de la solution traversée.

Le schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible est présenté (figure I.4).

Chapitre I : Généralités sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

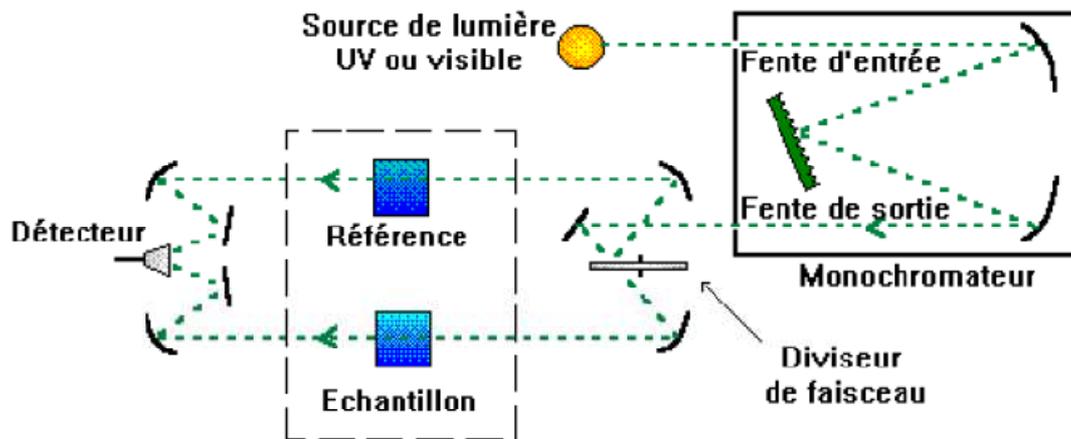


Figure I.4 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible

I.3.3- La diffraction des rayons X (DRX) :

I.3.3.1- Définition :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière. C'est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueur d'onde inchangée), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquée que les matières est ordonnée.

Cette méthode utilise un faisceau de rayon X qui rencontre un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés.

I.3.3.2- Principe :

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement des atomes constitutifs d'une structure et aussi pour déterminer la structure des cristaux. Cette méthode permet d'obtenir des informations à des échelles de l'Angström. Lorsque la longueur d'onde λ du rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires (d_{hkl}) d'un cristal ou d'une poudre.

Chapitre I : Généralités sur la synthèse hydro/solvothermale et les techniques de caractérisation

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. Il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille, à partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal forment le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes, leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales.

Partie Expérimentale

Chapitre II : matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

Chapitre II: Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

II.1- Introduction :

Notre étude porte sur des synthèses de complexes de coordination et leurs caractérisations par des méthodes spectroscopiques (UV-Visible et IR) et de diffraction par des rayons X. Nous présentons dans ce chapitre la description du matériel utilisé, des réactifs mis en jeu ainsi que l'ensemble des expériences effectuées.

Il est important de signaler que toutes les synthèses, ainsi que toutes les caractérisations spectroscopiques et de diffraction des rayons X ont été réalisées au niveau des laboratoires de pédagogie du Département de Chimie, et en utilisant les appareils du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et de Catalyse, récemment acquis.

II.2- Matériels et réactifs utilisés :

II.2.1- Verreries de laboratoire :

- Bécher (50 mL, 100 mL).
- Ballon monocol (500 mL).
- Réfrigérant.
- Eprouvette (10 mL, 50 mL).
- Boîtes de Pétri.
- Entonnoir.
- Cuve en quartz.

II.2.2- Accessoires de laboratoire :

Balance :

Les pesées des réactifs ont été réalisées à l'aide d'une balance Analytique de marque KERN ACJ/ACS220-4 de précision égale à 0,0001 g.



Chapitre II: Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

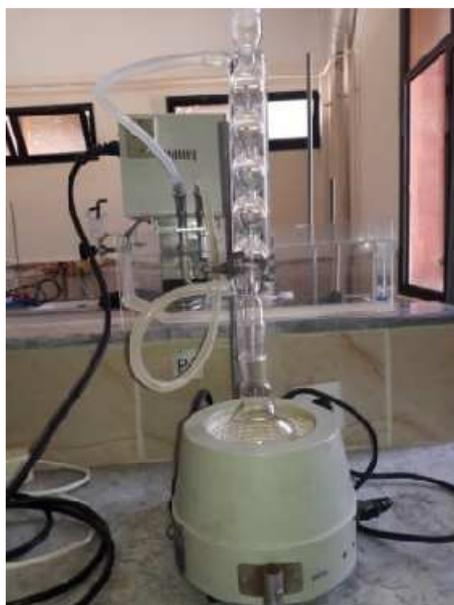
Agitateur magnétique :

L'agitation des solutions a été effectuée avec des plaques de marque SI analytique.



Montage du chauffage à reflux :

Quelques synthèses ont été réalisées sous reflux à l'aide d'une chauffe-ballon de marque Electromantle MV, en présence d'un réfrigérant permettant une circulation d'eau froide.



Chapitre II: Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

Étuve :

Une évaporation lente à une température n'excédant pas 40 °C, des solutions de filtrat récupérées après les synthèses, est réalisée dans une étuve de marque BINDER, munie d'un système de contrôle de la température.



pH-mètre :

Le pH des solutions a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque BOECO Germany BT-675.



Chapitre II: Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

Autoclave :

La plupart des synthèses ont été réalisées avec des autoclaves d'une capacité de 25 mL de marque Techinstro. Ce dispositif est constitué d'un récipient avec un bouchon, en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ce dernier est inséré dans un autoclave en acier inoxydable muni d'un couvercle de même matière, l'ensemble se ferme hermétiquement.



II.2.3- Appareils de caractérisation :

Spectromètre IR :

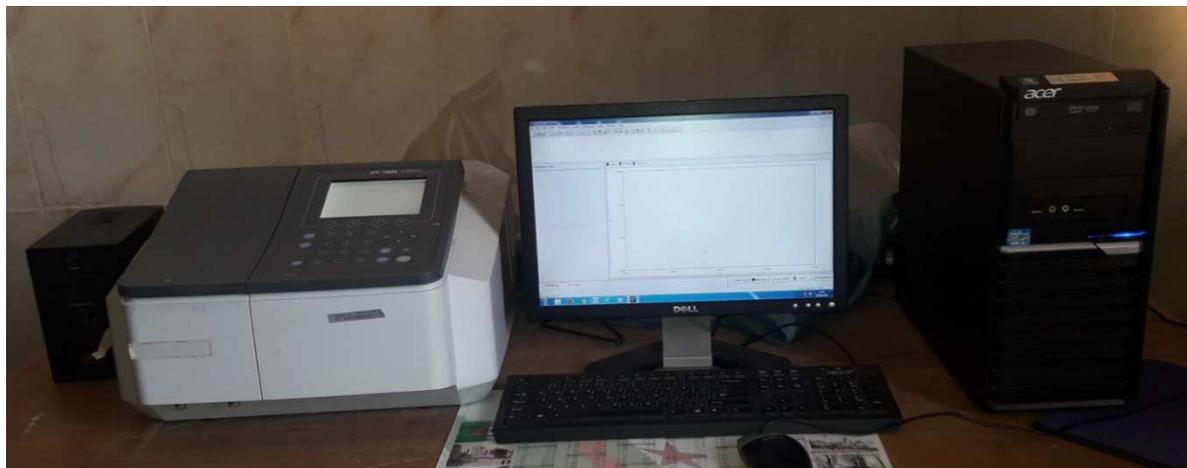
L'analyse par rayonnement infrarouge a été effectuée à l'aide d'un spectromètre PerkinElmer Spectrum Two équipé d'un accessoire Universal ATR. Les échantillons ont été examinés à l'état solide (poudre ou cristal). Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} .



Chapitre II: Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

Spectromètre UV-Visible :

L'étude des absorbance en UV-Visible a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-1800 UV-Vis.



Diffractomètre à rayons X :

Tous les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) de matériaux polycristallins en utilisant un diffractomètre Rigaku MiniFlex fonctionnant à 600W, dont la source de rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

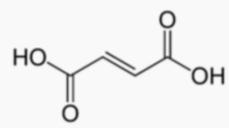
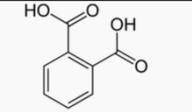
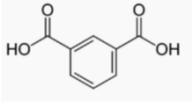
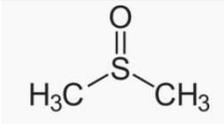
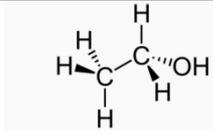
L'échantillon est placé dans un mortier en agate et broyé avec un pilon jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine, de façon à obtenir des cristallites de taille homogène. La poudre est ensuite répartie de manière homogène sur une lame de verre ou si la quantité est faible sur un support d'échantillon en silicium. Le domaine angulaire s'étend de 10° à 60° .



Chapitre II: Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

II.2.4- Réactifs et précurseurs utilisés :

Tableau II.1 : Les différents réactifs et précurseurs utilisés

Nom du produit	Formule brute	Formule développée	Masse molaire g/mol	Fournisseur
Acide fumarique (A. fum.)	$C_4H_4O_4$		116,0722	BIOCHEM
Acide phtalique (A. phtal.)	$C_8H_6O_4$		166,1308	SIGMA ALDRICH
Acide isophtalique (A. isophtal.)	$C_8H_6O_4$		166,1308	ALDRICH
Chlorure de Co	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$		237,93	PANREAC QUIMICA S.L.U.
Chlorure de Ni	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$		237,69	BIOCHEM
Chlorure de Cu	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$		170,48	BIOCHEM
Nitrate de Cu	$Cu(NO_3) \cdot 3H_2O$		241,6	
Chlorure de Zn	$ZnCl_2$		136,29	SIGMA ALDRICH
Sulfate de zinc	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$		287,55	SIGMA ALDRICH
Hydroxyde de sodium	NaOH		40	BIOCHEM
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	C_2H_6OS		78,13	SIGMA ALDRICH
Ethanol	C_2H_6O		46	CARLO ERBA

Chapitre II: Matériels, réactifs, appareils et description des synthèses

Toutes les quantités des réactifs utilisés durant les synthèses des complexes de coordination sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Les masses des réactifs

	Masses des précurseurs métalliques					
	CoCl ₂ . 6H ₂ O	NiCl ₂ . 6H ₂ O	CuCl ₂ . 2H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ . 3H ₂ O	ZnCl ₂ .	ZnSO ₄
0,166 g A. phtal.	0,237 g	0,237 g	0,170 g	/	0,136 g	0,287 g
0,166 g A. isophtal.				/		
0,116 g A. fum.	/	/	/	/	/	/
0,05 g A. phtal.	/	/	/	0,241 g	/	/
0,05 g A. isophtal.	/	/	/		/	/

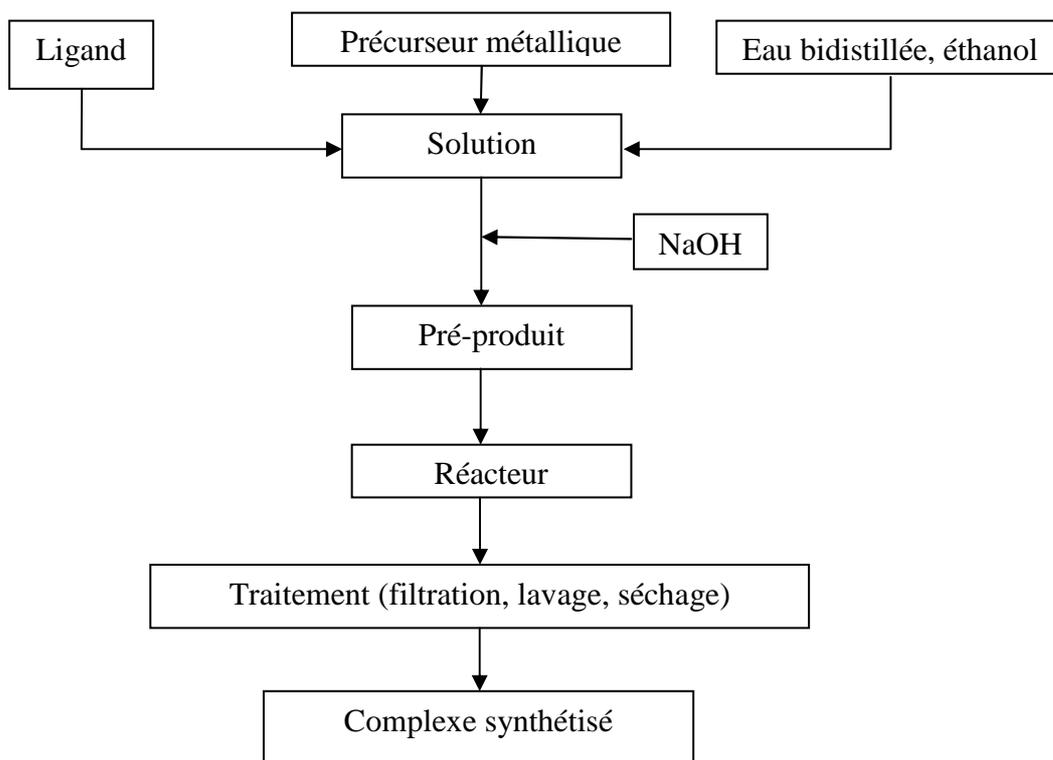


Schéma des synthèses par la méthode hydro/solvothermale

II.3- Description des synthèses des complexes :

Nous avons expérimenté deux méthodes de synthèse : sous reflux et hydro/solvothermale.

II.3.1- La synthèse des complexes de fumarate de nickel :

Synthèse sous reflux :

Dans un ballon de 100 mL, on introduit 0,5 g (2,1 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qu'on dilue dans 50 mL d'eau bidistillée puis on rajoute 0,65 g (5,6 mmol) d'acide fumarique ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$). On met le mélange sous chauffage à reflux pendant 2 heures. Puis après filtration, le filtrat est laissé dans un bécher à l'étuve à 40 °C.

Synthèse solvothermale :

Dans un bécher de 50 mL, on introduit 0,237 g (1 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qu'on dilue dans 10 mL d'éthanol puis on ajoute 0,116 g (1 mmol) d'acide fumarique ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$). On met le mélange sous agitation jusqu'à la dissolution de l'acide. Après avoir mesuré le pH, on ajoute du NaOH jusqu'à obtenir ($4 < \text{pH} < 5$). On verse la solution dans un récipient en téflon de 25 mL, qui est ensuite inséré dans un autoclave puis on met ce dernier dans l'étuve à une température de 120 °C, pendant 3 jours.

Le mélange réactionnel est ensuite filtré, on met le filtrat dans l'étuve à 40 °C jusqu'à obtention d'un précipité.

II.3.2- La synthèse des complexes de phtalate et isophtalate de cuivre :

Synthèse hydrothermale :

A partir du nitrate de cuivre :

Dans un bécher de 50 mL, on introduit 0,241 g (1 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau bidistillée et 0,05 g (0,3 mmol) d'acide phtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$). Le mélange réactionnel est mis sous agitation, l'acide phtalique se dissout en présence de NaOH, on trouve une valeur de $\text{pH} = 5,48$.

Après on place l'autoclave dans l'étuve à 120 °C pendant 3 jours. Après filtration, on met le filtrat dans l'étuve à 40 °C jusqu'à obtention d'un précipité.

A partir du chlorure de cuivre :

Le même mode opératoire que celui du nitrate de cuivre est appliqué pour les deux acides (phtalique et isophtalique) avec 0,17 g (1 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

II.3.3- La synthèse du complexe de phtalate de cobalt :

Synthèse hydrothermale :

Dans un bécher de 50 mL, on introduit 0,237 g (1 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau bidistillée et 0,166 g (1 mmol) d'acide phtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$). Le mélange réactionnel est mis sous agitation, l'acide phtalique s'est dissout lors de l'addition de NaOH, on mesure une valeur de $\text{pH} = 4,38$.

Après avoir mis l'autoclave dans l'étuve à 150 °C pendant 2 jours, la solution est filtrée. Le filtrat est ensuite laissé dans l'étuve à 40 °C jusqu'à obtention d'un précipité.

II.3.4- La synthèse du complexe d'isophtalate de nickel :

Synthèse hydrothermale :

Dans un bécher de 50 mL, on introduit 0,237 g (1 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau bidistillée et 0,166 g (1 mmol) d'acide isophtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$). Le mélange réactionnel est mis sous agitation, l'acide isophtalique se dissout en présence de NaOH, on trouve une valeur de $\text{pH} = 4,28$. L'autoclave est ensuite laissé dans l'étuve à 120 °C pendant 3 jours. Après filtration du mélange réactionnel, on met le filtrat dans l'étuve à 40 °C. Au bout de quelques jours, un précipité se forme.

II.3.5- La synthèse des complexes de phtalate et isophtalate de zinc :

A partir du sulfate de zinc :

Dans un bécher de 50 mL, on introduit 0,287 g (1 mmol) de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qu'on dilue dans 10 mL d'eau bidistillée puis on ajoute 0,166 g (1 mmol) d'acide phtalique ou isophtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$). On met le mélange sous agitation jusqu'à la dissolution de l'acide, après avoir mesuré le pH, on ajoute NaOH jusqu'à obtenir ($4 < \text{pH} < 5$). On verse la solution dans un récipient en téflon de 25 mL, qui est ensuite inséré dans un autoclave, puis on met ce dernier dans l'étuve à 120 °C pendant 3 jours. Après filtration, le filtrat est laissé dans l'étuve à 40 °C jusqu'à obtention d'un précipité.

A partir du chlorure de zinc :

Le même mode opératoire que celui de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sera appliqué pour l'acide phtalique avec 0,136 g (1 mmol) de (ZnCl_2).

Chapitre III : résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1- Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats des caractérisations que nous avons effectuées sur certains composés que nous avons obtenus.

Les méthodes de caractérisation, que nous avons utilisées sont les suivantes :

- La spectroscopie UV-Visible.
- La spectroscopie Infra Rouge.
- La diffraction des rayons X.

La spectrophotométrie UV-Visible nous a permis de vérifier la présence des ions métalliques. En effet, sur le spectre d'un complexe on observe deux types de transitions :

Les transitions dues aux ligands ($n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$) qui apparaissent dans le domaine de l'ultraviolet et qui sont très intenses.

Les transitions dues à l'ion métallique (d-d) qui apparaissent dans le domaine du visible et qui sont de faible intensité.

On s'est intéressé au domaine du visible afin de mettre en évidence la présence du métal. Les différents spectres UV-Visible des complexes sont enregistrés en solution dans le DMSO.

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption infrarouge, un intérêt particulier est donné dans l'étude structurale aux intervalles des nombres d'ondes suivants :

- (3550-3200) cm^{-1} : Cet intervalle concerne exclusivement la vibration d'élongation de la liaison (O-H) des molécules d'eau d'hydratation ou de coordination.
- (3200-2800) cm^{-1} : Ce domaine couvre les bandes de vibration asymétrique et symétrique de la liaison (C-H) de la chaîne carbonée du ligand dicarboxylate.
- (1600-1350) cm^{-1} : Cette gamme de fréquences est très importante car on y trouve les bandes de vibration de valence asymétrique ν_{as} et symétrique ν_{s} du groupement carboxylique lié (COO^-). Le mode de vibration de déformation de la molécule d'eau apparaît également dans ce domaine généralement entre (1430-1400) cm^{-1} .
- La vibration de valence métal-oxygène est observée dans la gamme (510-400) cm^{-1} .

Pour rappel, les principaux modes de vibration dans l'infrarouge sont les suivants :

ν_{s} : vibration d'élongation symétrique

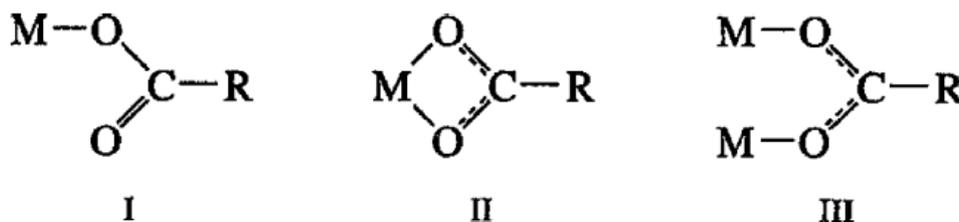
ν_{as} : vibration d'élongation asymétrique

δ : vibration de déformation (dans le plan des atomes)

γ : vibration de déformation (hors du plan des atomes)

Chapitre III : Résultats et discussions

En se basant sur les travaux G.B. Deacon et R.J. Philips [8], qui ont montré qu'il était possible de formuler des hypothèses sur le mode de coordination des ligands carboxylates dans les composés de coordination. En effet, l'écart $\Delta\nu$ entre les fréquences asymétrique et symétrique du groupement (COO^-), [$\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$], indique la nature de la coordination des complexes. D'après Nakamoto [9], Les ions carboxylates peuvent se coordiner à l'ion métallique selon l'un des modes suivant :



En se référant aux travaux de Nakamoto [9], et en tenant compte des résultats obtenus par Zhang et coll. qui ont étudié par DRX sur monocristal, 4 complexes $[\text{M}(\text{mpa})(\text{phen})]_n$ et $[\text{M}_2(\text{mpa})_2(2,2'\text{-bpy})_2]_n$ avec $\text{M} = \text{Zn}$ ou Cd et $\text{mpa} = \text{isophthalate}$, $\text{phen} = 1,10\text{-phenanthroline}$ et $2,2'\text{-bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$ [10]. On propose les conclusions suivantes pour les ligands aromatiques :

- Les complexes monodentates (structure I) présentent des valeurs $\Delta\nu \geq 217$.
- Les complexes chélatant (bidentate) (structure II) présentent des valeurs de $\Delta\nu \leq 115$.
- Les valeurs de $\Delta\nu$ des complexes pontant (structure III) sont : $130 \leq \Delta\nu \leq 164$.

La diffraction des rayons X nous a permis de vérifier le caractère cristallin de nos composés et surtout de distinguer entre deux complexes ayant le même métal et le même ligand. Cependant l'absence de bases de données d'études structurales par DRX de complexes de coordination similaires aux complexes que nous avons synthétisés, nous a empêché de bien exploiter nos résultats.

III.2- Les composés de fumarate de nickel :

III.2.1- Le composé obtenu par la méthode sous reflux (AB19) :

Le spectre IR montre que ce composé présente des transmittances très faibles comprises entre (99,5 % et 96 %) comme le montre la figure III.1, où est présentée la superposition des spectres IR du composé et de celui de l'acide fumarique.

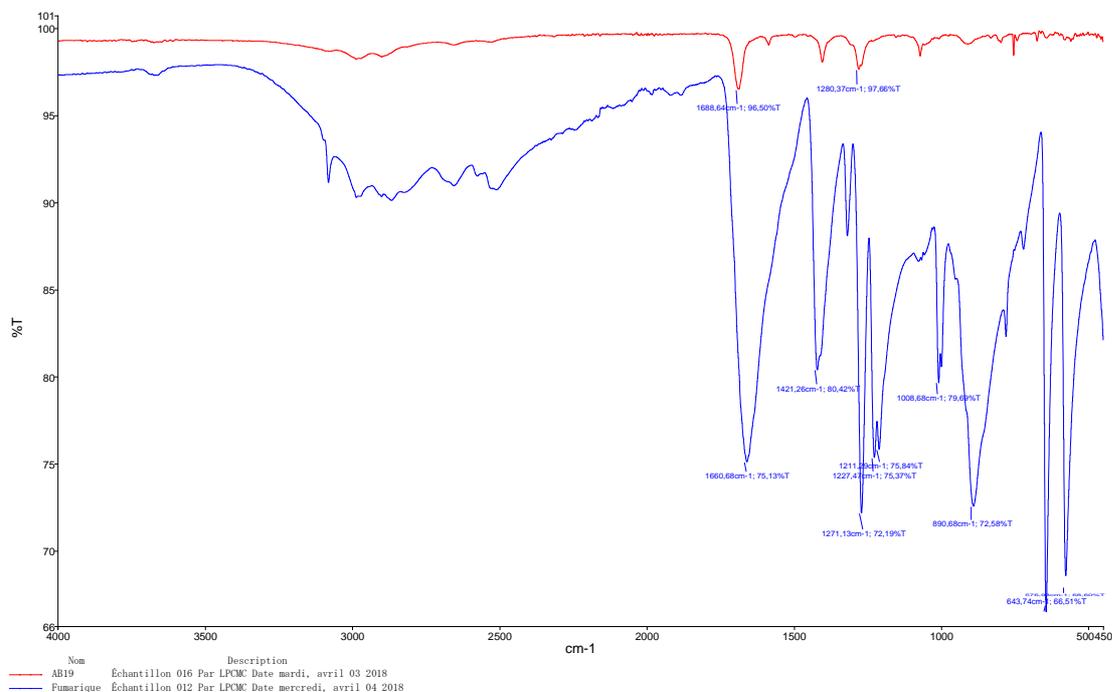


Figure III.1 : Superposition des spectres IR de AB19 et de l'acide fumarique.

III.2.2- Le composé obtenu par la méthode solvothermale (AB31) :

Le spectre d'absorption UV-Visible du complexe fumarate de nickel (figure III.2) montre une bande d'absorption à 412 nm, et une autre autour de 800 nm qui n'est pas très nette à cause de la très faible solubilité de ce complexe.

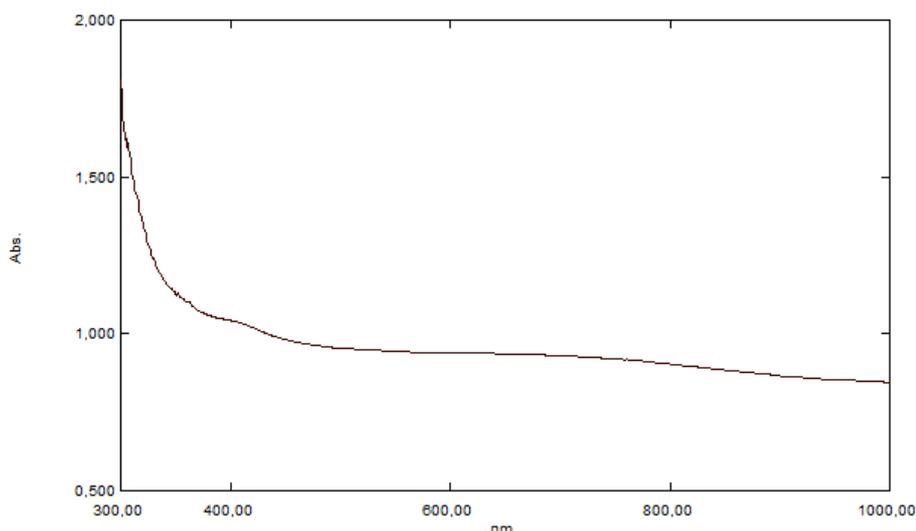


Figure III.2 : Spectre UV-Visible du complexe AB31 en solution dans le DMSO.

Le spectre IR du complexe fumarate de nickel (figure III.3) présente deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristiques du groupe carboxyle COO^- . Une bande intense vers 1550 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique, et une bande intense vers 1386 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation symétrique. La bande située à 986 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation hors du plan du groupement fumarate en configuration *trans*. Une bande d'absorption est observée vers 430 cm^{-1} qui caractérise la liaison métal-oxygène, ce qui indique qu'il s'agit bien du complexe fumarate.

Afin de déterminer le mode de coordination, nous avons calculé la différence de fréquence $\Delta\nu$ entre la vibration d'élongation asymétriques et symétriques du groupe COO^- , elle est égale à 164 cm^{-1} , ce qui correspond un mode de coordination bidentate du groupement fumarate [8,11].

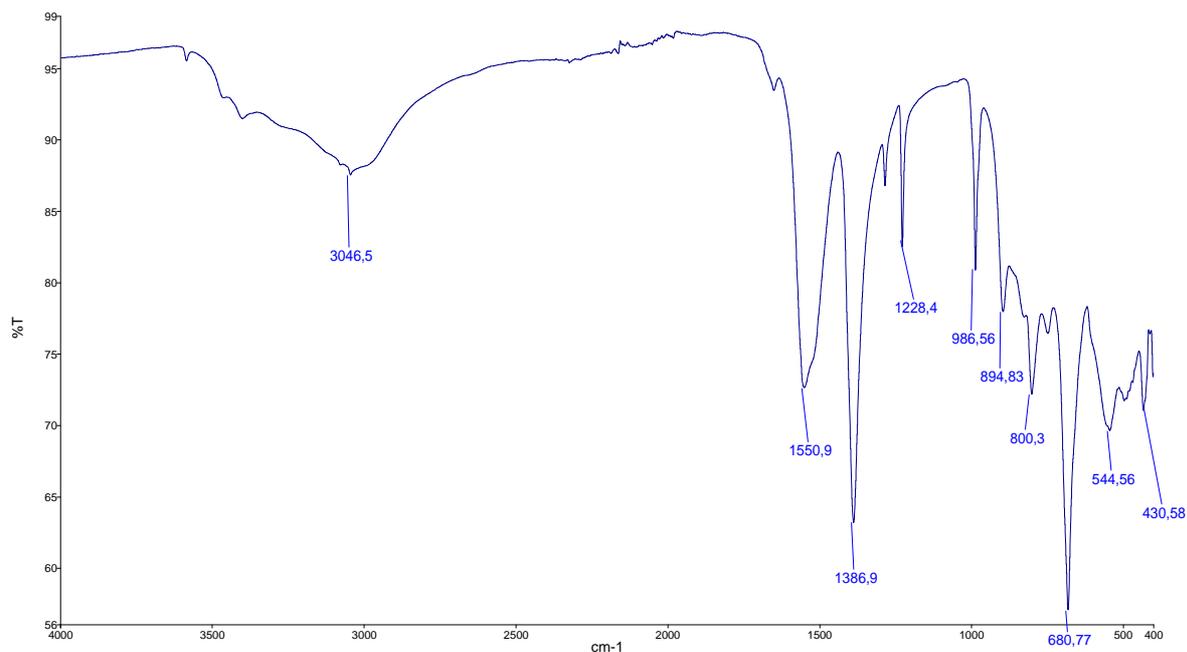


Figure III.3 : Spectre IR du complexe AB31.

Tableau III.1 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe fumarate de nickel AB31

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3046	ν (C–H) (alcène)
1550	ν_{as} (O–C–O)
1386	ν_{s} (O–C–O)
1228	ν (C–O)
986	γ (=C–H) configuration trans
430	ν (Ni–O)

III.3- Les composés de phtalate de cuivre :

III.3.1- Le composé obtenu à partir du nitrate de cuivre (AB20) :

Le spectre d'absorption UV-Visible de ce composé ne montre pas d'absorption significative, ceci est dû à la faible solubilité de ce composé.

L'analyse du spectre IR du complexe phtalate de cuivre (figure III.4) montre la présence de deux bandes asymétriques, la 1^{ère} vers 1531 cm^{-1} et la 2^{ème} vers 1492 cm^{-1} et d'une bande symétrique à 1398 cm^{-1} correspondantes à la vibration d'élongation du groupement COO^- .

Les valeurs calculées de $\Delta\nu$ sont respectivement 133 cm^{-1} et 94 cm^{-1} qui indiquent la co-existence dans ce complexe hydraté des modes de coordination pontant et chélatant [10].

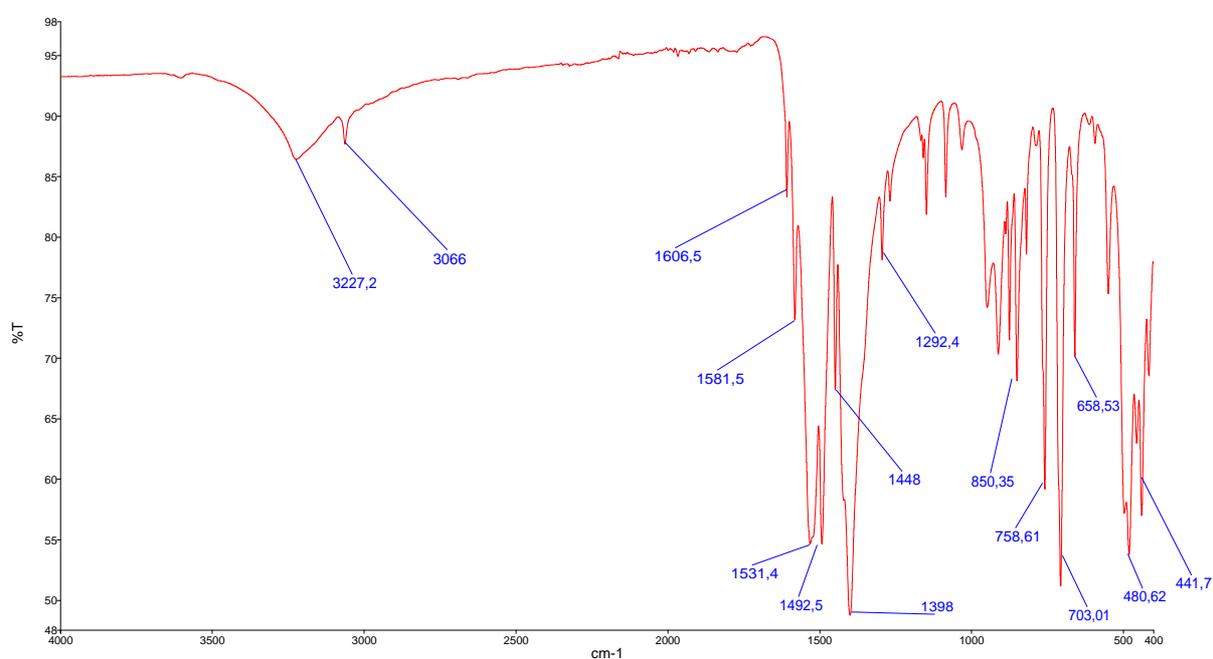


Figure III.4 : Spectre IR du complexe AB20.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.2 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phtalate de cuivre AB20

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3227	$\nu(\text{O-H})$
3066	$\nu(\text{C-H})$ (aromatique)
1606	$\nu(\text{C=C})$
1581	$\nu(\text{C=C})$
1531	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
1492	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
1448	$\nu(\text{C=C})$
1398	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$
1292	$\nu(\text{C-O})$
480	$\nu(\text{Cu-O})$
441	$\nu(\text{Cu-O})$

Le diffractogramme de ce complexe est présenté ci-dessous (figure III.5).

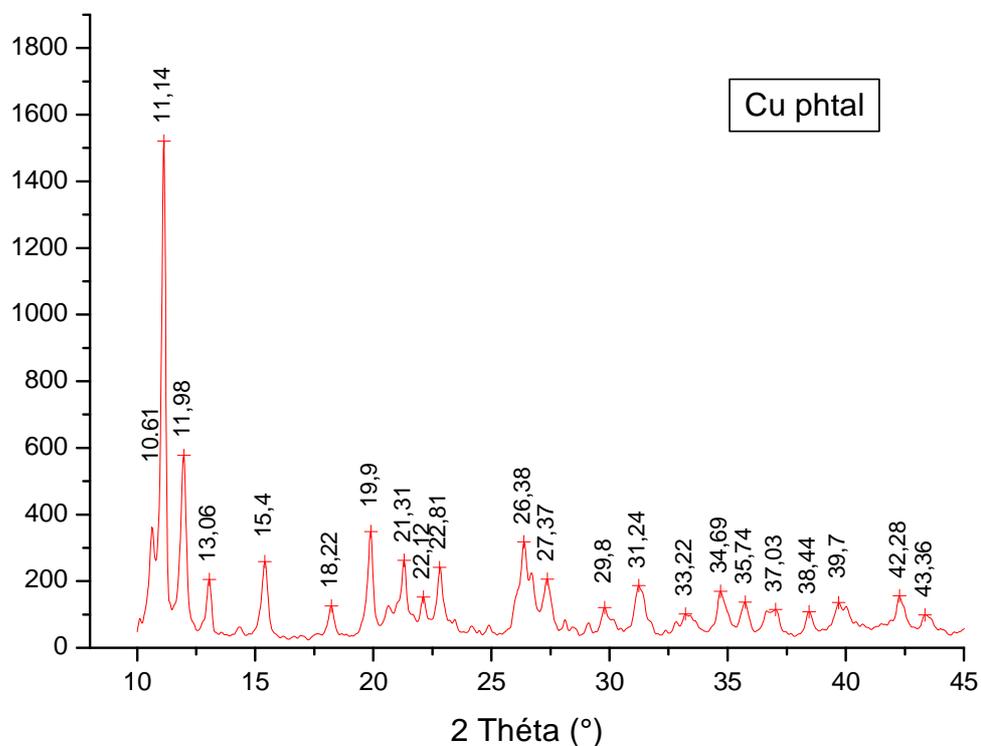


Figure III.5 : Diffractogramme du complexe AB20.

III.3.2- Le composé obtenu à partir du chlorure de cuivre (AB25) :

Ce complexe montre une bande d'absorption UV-Visible à 761 nm. Cette bande correspond à une transition d-d typique d'une géométrie octaédrique autour du Cu(II) [12].

La figure III.6 représente le spectre UV-Visible du complexe phtalate de cuivre.

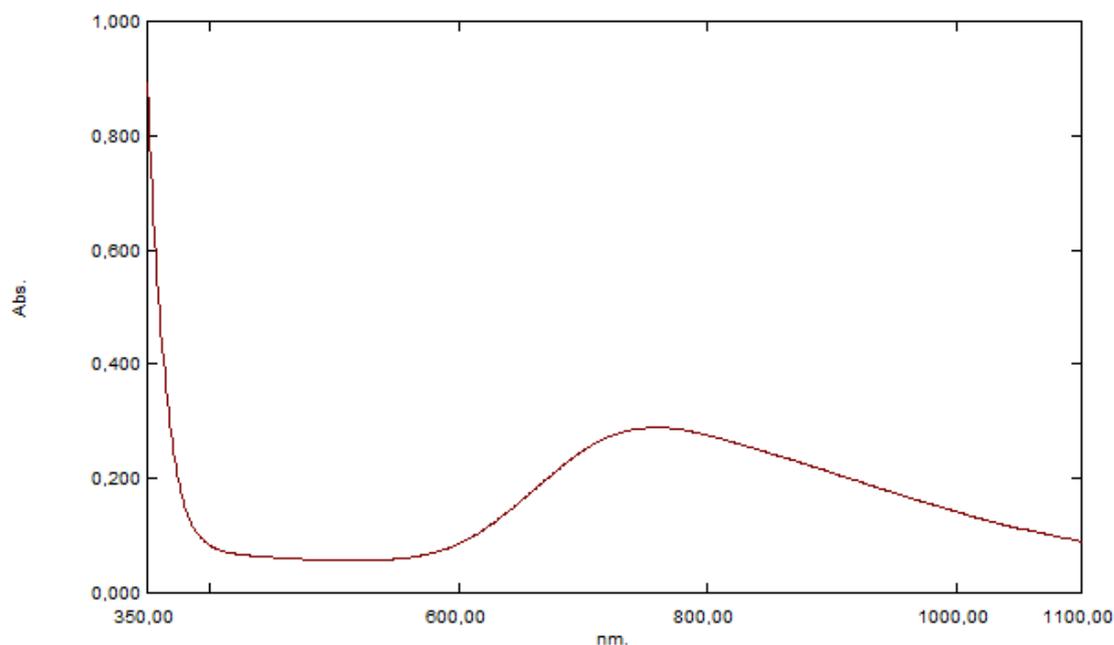


Figure III.6 : Spectre UV-Visible du complexe AB25 en solution dans le DMSO.

Le spectre IR de ce complexe (figure III.7) montre la présence d'une bande asymétrique et de deux bandes symétriques correspondantes à la vibration d'élongation du groupe COO^- , la 1^{ère} est située vers 1537 cm^{-1} . Celles qui correspondent aux vibrations symétriques apparaissent à 1405 cm^{-1} et à 1350 cm^{-1} .

Les valeurs calculées de $\Delta\nu$ sont respectivement 132 cm^{-1} et 187 cm^{-1} qui correspondent aux modes de coordination pontant et éventuellement monodentate [10].

L'intervalle compris entre 502 cm^{-1} et 405 cm^{-1} présente 04 bandes d'absorption fines ce qui pourrait être expliqué par la richesse des modes de coordination métal-ligand de ce complexe.

Chapitre III : Résultats et discussions

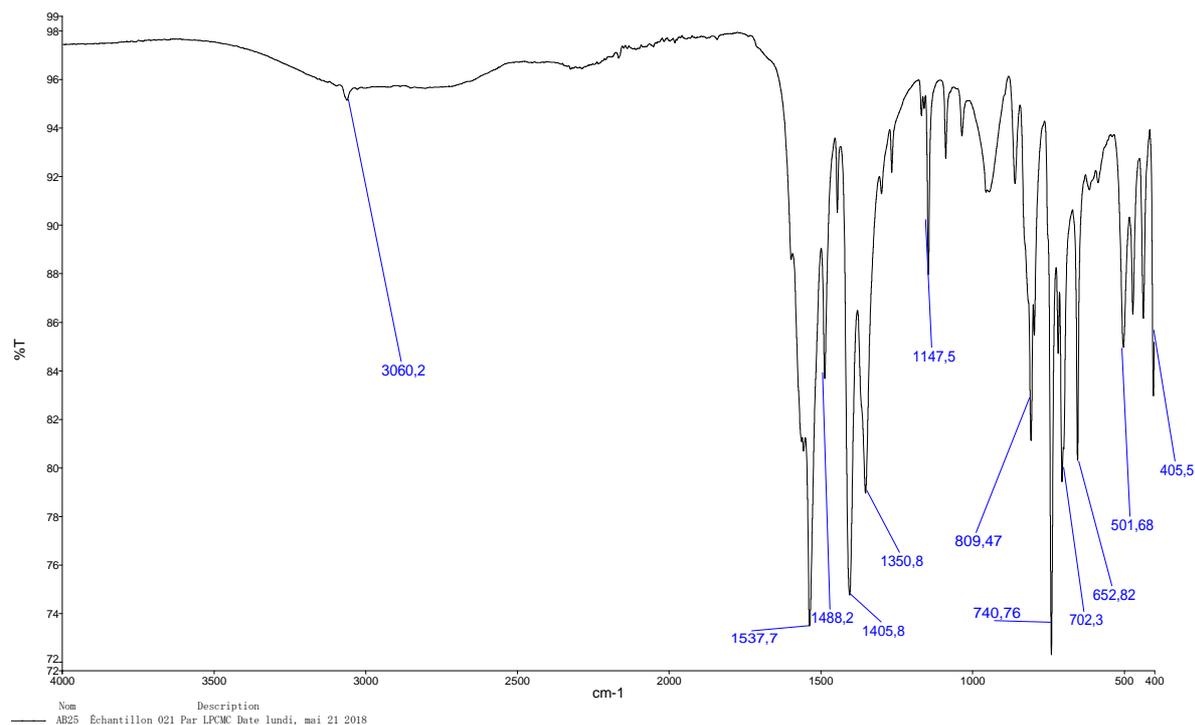


Figure III.7 : Spectre IR du complexe AB25.

Tableau III.3 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phtalate de cuivre AB25

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3060	ν (C-H) (aromatique)
1537	ν_{as} (O-C-O)
1488	ν (C=C)
1405	ν_s (O-C-O)
1350	ν_s (O-C-O)
740	γ (=C-H) aromatique 4 H adjacents
501	ν (Cu-O)
405	ν (Cu-O)

Chapitre III : Résultats et discussions

Le diffractogramme de ce complexe est présenté ci-dessous (figure III.8).

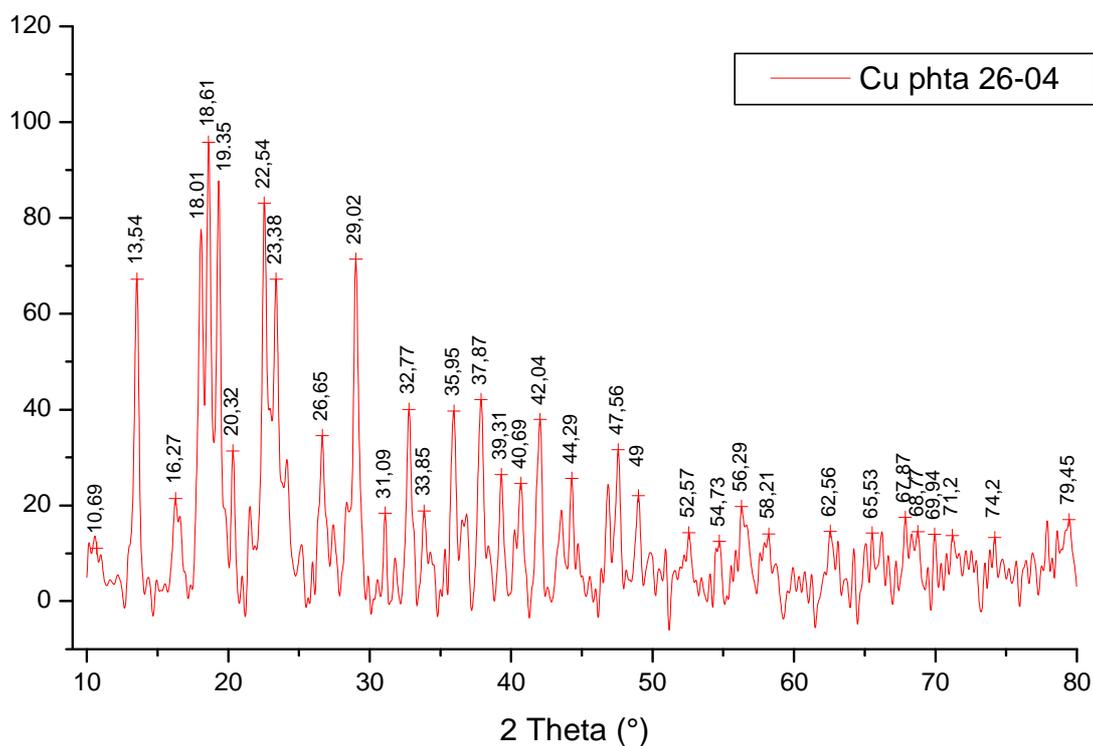


Figure III.8 : Diffractogramme du complexe AB25.

L'examen des deux diffractogrammes figure III.5 et figure III.8 montre que les deux composés obtenus sont différents. Ce qui est en accord avec les différents modes de coordination déterminés par IR pour le ligand phtalate dans ces deux complexes de cuivre.

III.4- Le composé d'isophtalate de cuivre :

Ce complexe montre une bande d'absorption UV-Visible à 690 nm. Cette bande correspond à une transition d-d typique d'une géométrie octaédrique autour du Cu(II) [12].

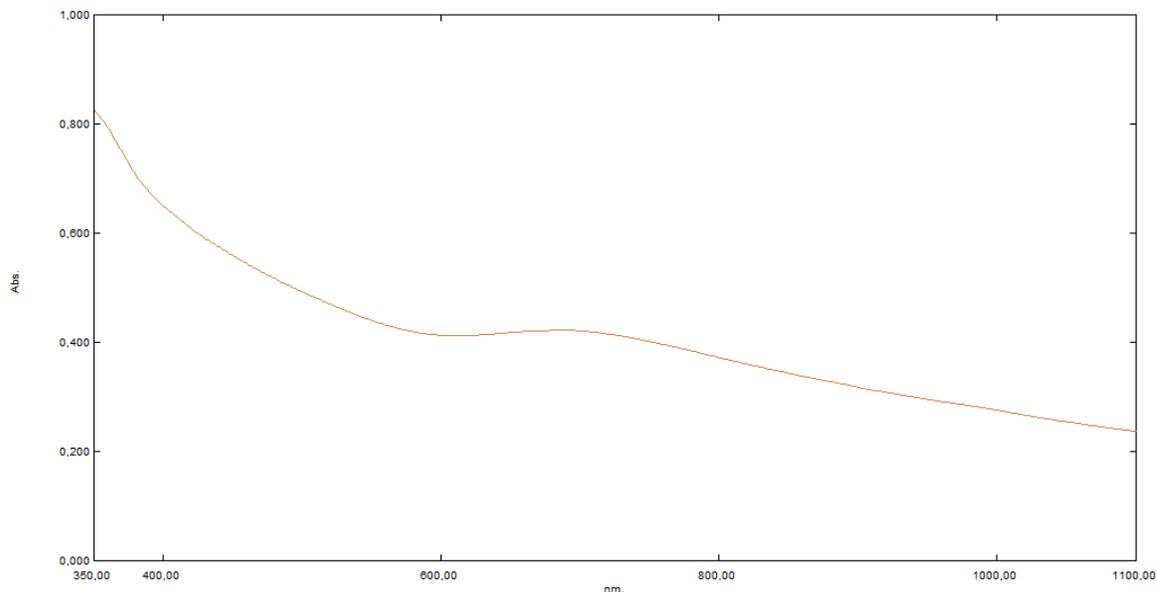


Figure III.9 : Spectre UV-Visible du complexe AB29 en solution dans le DMSO.

Le spectre IR de ce composé présente trois bandes de vibration d'élongation asymétrique ν_{as} du groupement (COO^-) à 1592 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} et 1523 cm^{-1} . Une bande symétrique ν_s à 1392 cm^{-1} . Les valeurs calculées de $\Delta\nu$ sont respectivement 200 cm^{-1} , 181 cm^{-1} et 131 cm^{-1} qui correspondent aux modes de coordination monodentate et pontant [10].

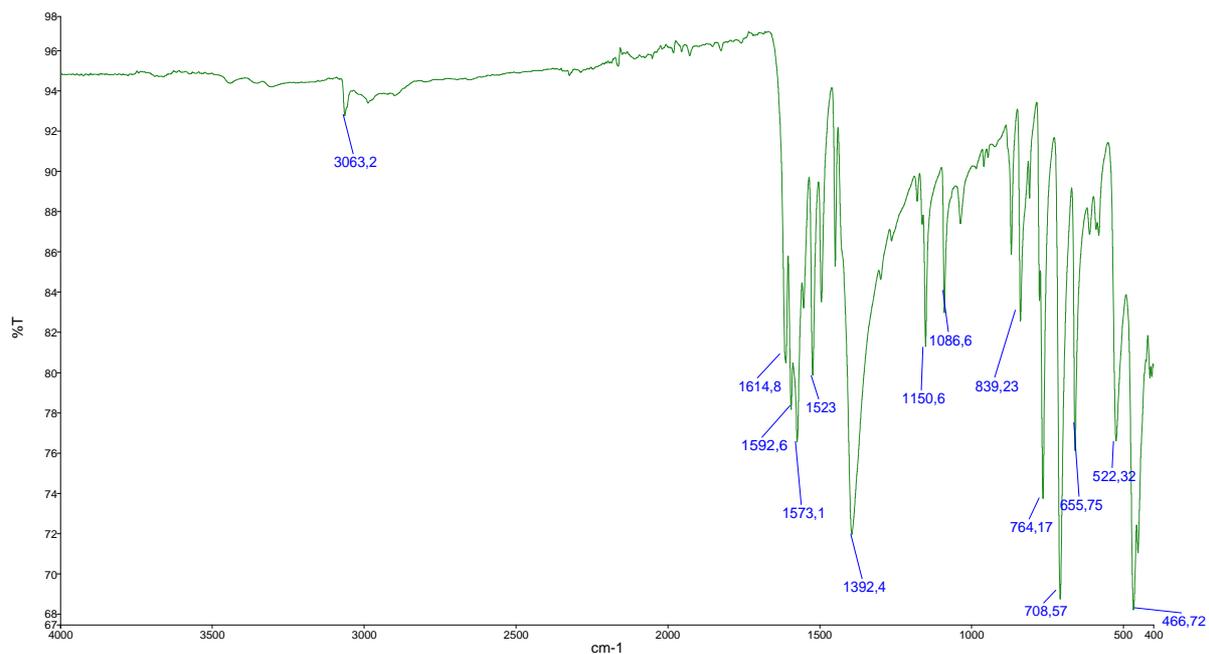


Figure III.10 : Spectre IR du complexe AB29.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.4 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe isophtalate de cuivre AB29

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3063	$\nu(\text{C-H})$ (aromatique)
1614	$\nu(\text{C=C})$
1592	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
1573	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
1523	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
1392	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$
466	$\nu(\text{Cu-O})$

III.5- Le composé de phtalate de cobalt :

Le spectre électronique d'absorption du complexe phtalate de cobalt (figure III.11), présente deux bandes d'adsorption, la première à 542 nm, la deuxième à 991 nm ; elles sont caractéristiques des complexes octaédriques de cobalt (II) [12].

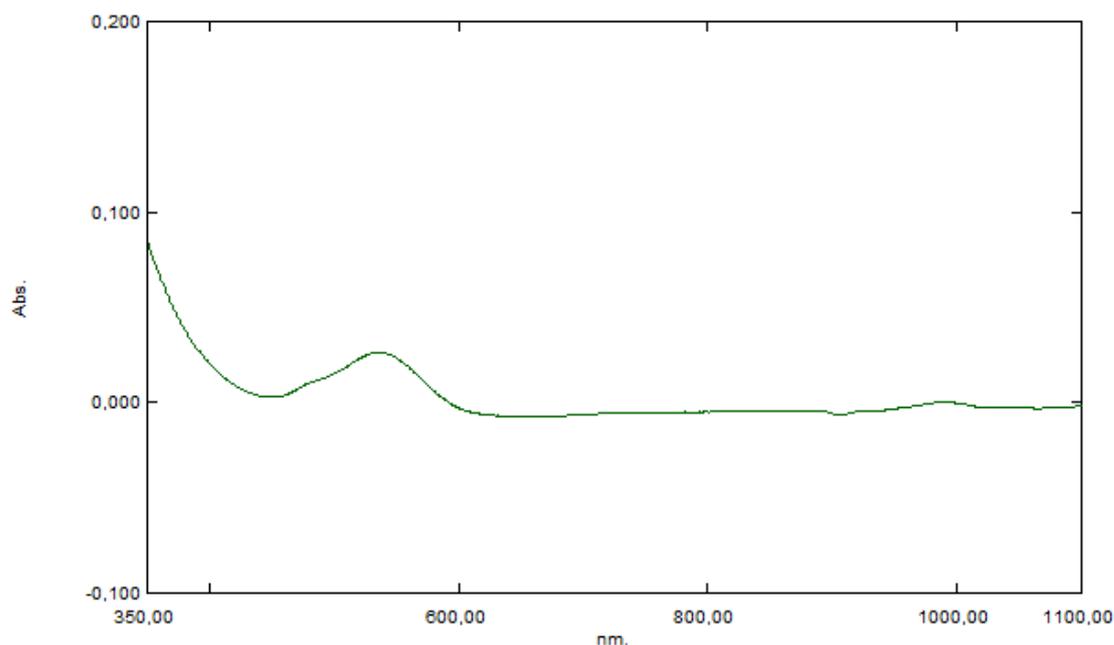


Figure III.11 : Spectre UV-Visible du complexe AB27 en solution dans le DMSO

Chapitre III : Résultats et discussions

Le spectre IR du complexe phtalate de cobalt (figure III.12) présente deux bandes asymétriques et une bande symétrique correspondantes à la vibration d'élongation du groupe OCO^- . Les deux premières sont situées vers 1531 cm^{-1} et 1478 cm^{-1} . Celle qui correspond à la vibration symétrique apparaît vers 1384 cm^{-1} .

Pour ce complexe, les valeurs calculées de $\Delta\nu$ sont respectivement 147 cm^{-1} et 94 cm^{-1} qui correspondent aux modes de coordination pontant et chélatant [10].

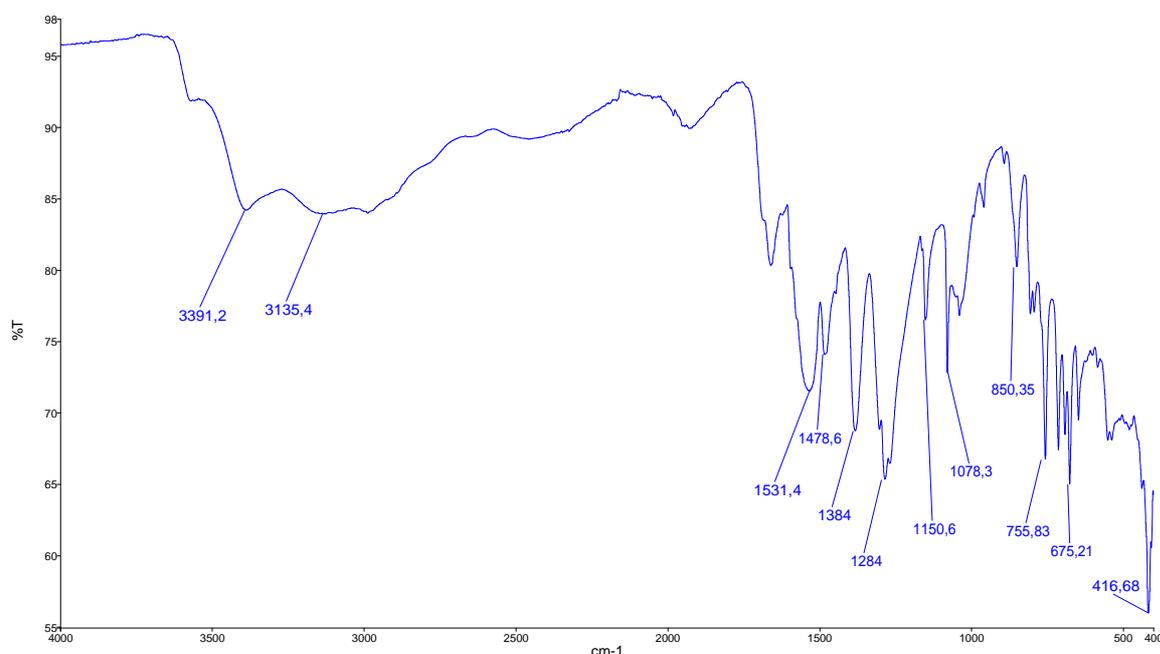


Figure III.12 : Spectre IR du complexe AB27.

Tableau III.5 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phtalate de cobalt AB27

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3391	$\nu(\text{O-H})$
3135	$\nu(\text{C-H})$ (aromatique)
1531	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
1478	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$
1384	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$
1284	$\nu(\text{C-O})$
416	$\nu(\text{Co-O})$

III.6- Le composé d'isophtalate de nickel :

Le spectre d'absorption UV-Visible de ce composé ne montre pas d'absorption significative, à cause de son insolubilité.

L'exploitation du spectre IR du complexe isophtalate de nickel (figure III.13) montre la présence de deux bandes asymétriques et d'une bande symétrique correspondantes à la vibration d'élongation du groupe COO^- . Celles qui correspondent aux vibrations asymétriques sont situées vers 1592 cm^{-1} et 1576 cm^{-1} , celle qui correspond à la vibration symétrique apparait à 1392 cm^{-1} .

On obtient respectivement les valeurs de $\Delta\nu$ de 200 cm^{-1} et de 184 cm^{-1} qui correspondent au mode de coordination monodentate [10].

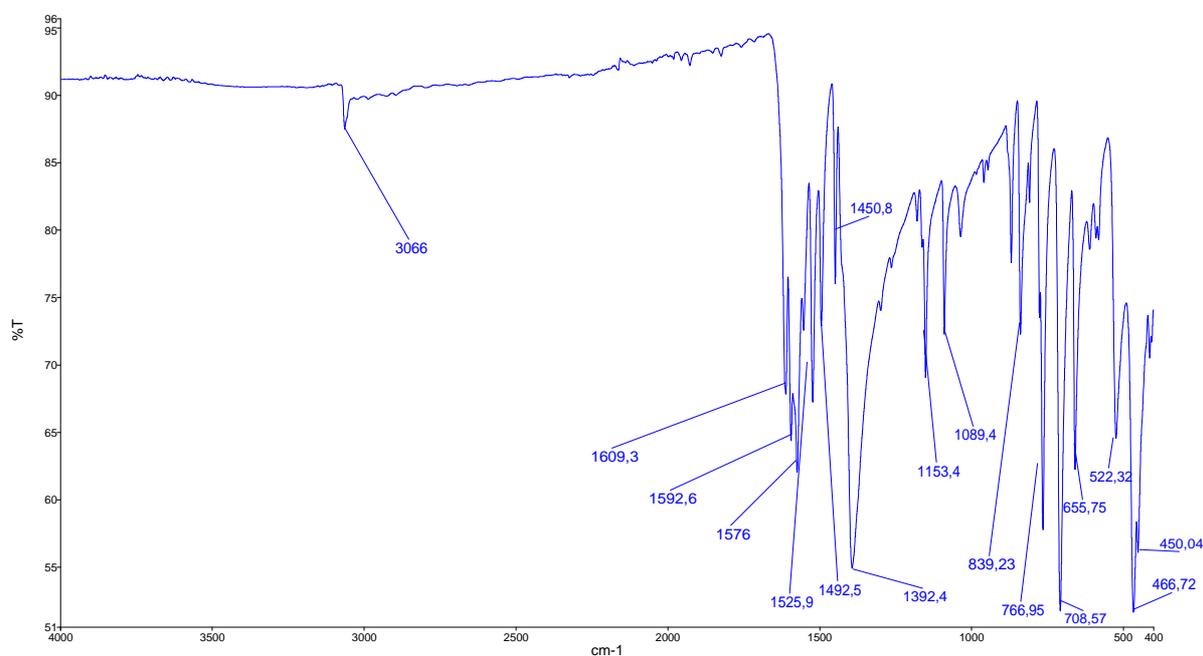


Figure III.13 : Spectre IR du complexe AB22.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.6 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe isophtalate de nickel

AB22

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3066	ν (C–H) (aromatique)
1609	ν (C=C)
1592	ν_{as} (O–C–O)
1576	ν_{as} (O–C–O)
1525	ν (C=C)
1492	ν (C=C)
1392	ν_{s} (O–C–O)
466	ν (Ni–O)
450	ν (Ni–O)

III.7- Les composés de phtalate de zinc :

III.7.1- Le composé obtenu à partir du chlorure de zinc (AB26) :

Le spectre IR du complexe phtalate de zinc (figure III.14) présente une bande asymétrique et une bande symétrique correspondantes à la vibration d'élongation du groupement carboxylate COO^- .

La première est située vers 1523 cm^{-1} et la deuxième à 1395 cm^{-1} . Ce qui donne une valeur de 128 cm^{-1} pour $\Delta\nu$. Ce complexe hydraté devrait présenter principalement un mode de coordination pontant.

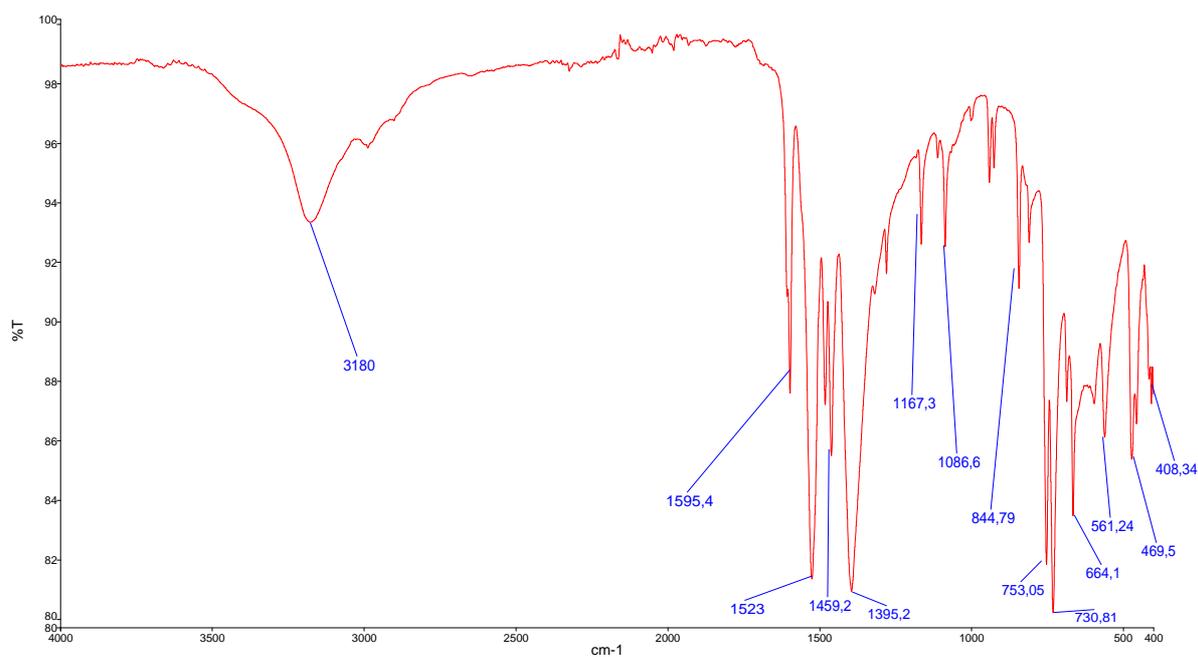


Figure III.14 : Spectre IR du complexe AB26.

Tableau III.7 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phthalate de zinc AB26

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3180	ν (O–H)
1595	ν (C=C)
1523	ν_{as} (O–C–O)
1459	ν (C=C)
1395	ν_s (O–C–O)
469	ν (Zn–O)
408	ν (Zn–O)

Le diffractogramme de ce complexe est présenté ci-dessous (figure III.15).

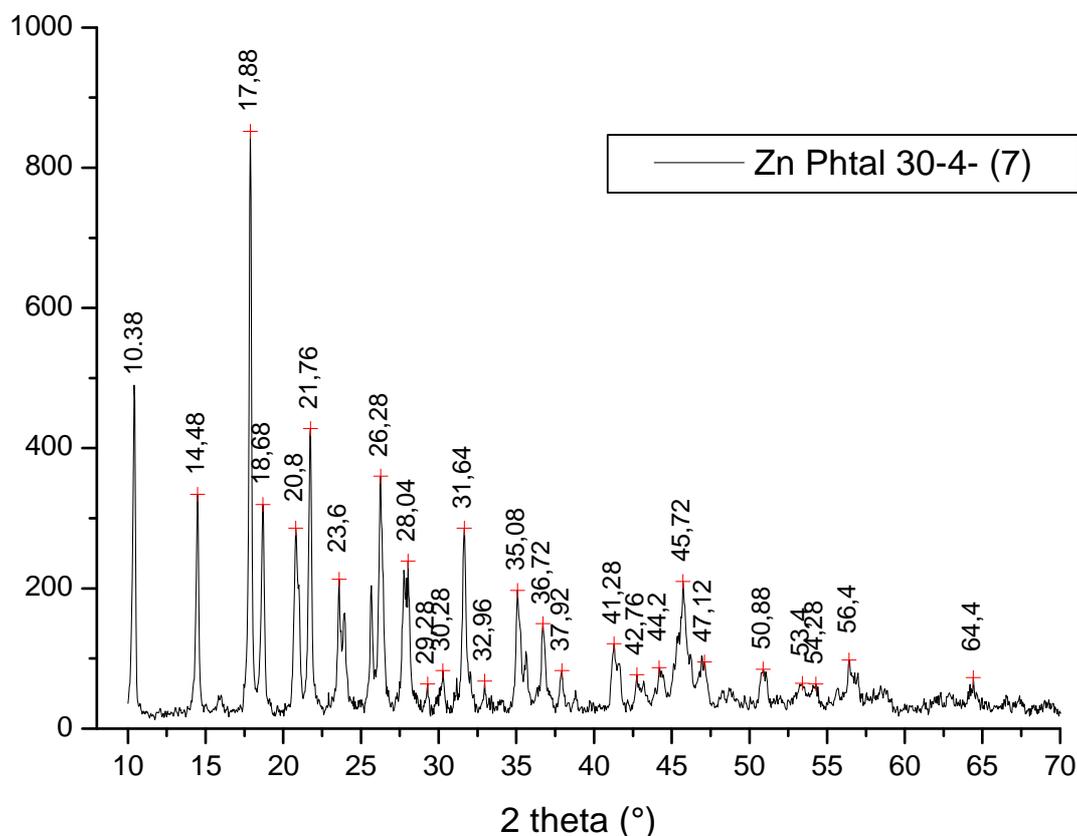


Figure III.15 : Diffractogramme du complexe AB26.

III.7.2- Le composé obtenu à partir du sulfate de zinc (AB28) :

L'étude du spectre IR du complexe phtalate de zinc (figure III.16) montre la présence de deux bandes asymétriques et d'une bande symétrique correspondantes à la vibration d'élongation du groupe COO^- . Celles qui correspondent aux vibrations ν_{as} sont situées vers 1578 cm^{-1} et 1559 cm^{-1} , celle qui correspond à la vibration ν_{s} apparaît à 1386 cm^{-1} .

On obtient respectivement les valeurs de $\Delta\nu$ de 192 cm^{-1} et de 173 cm^{-1} qui correspondent au mode de coordination monodentate [10].

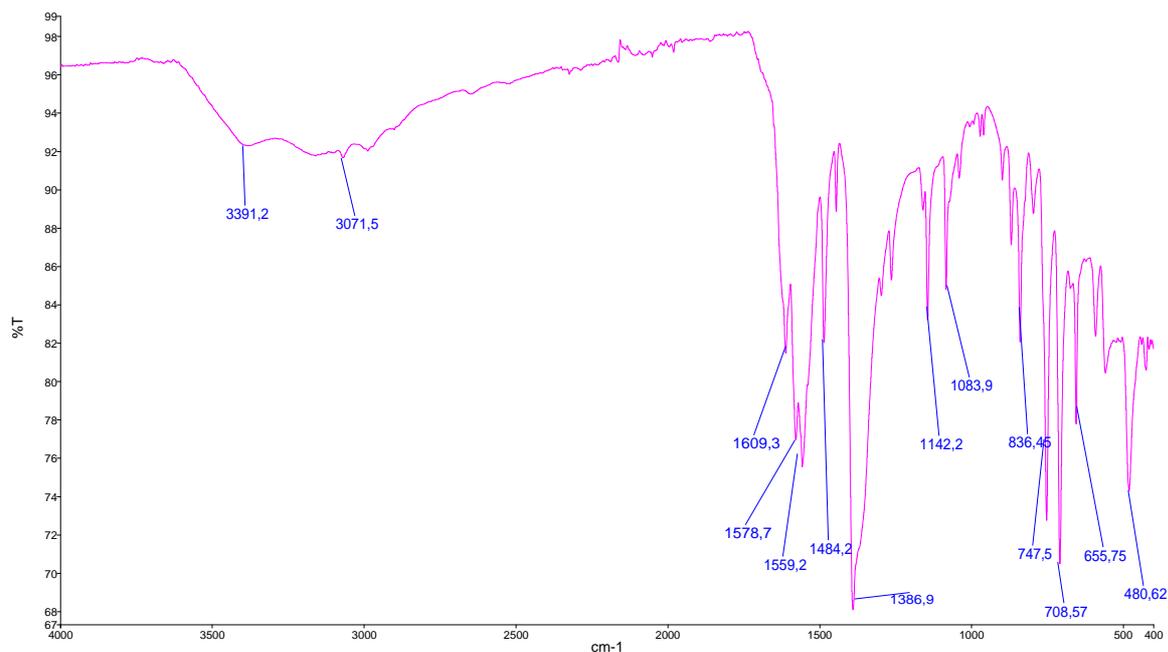


Figure III.16 : Spectre IR du complexe AB28.

Tableau III.8 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe phthalate de zinc AB28

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3391	ν (O–H)
3071	ν (C–H) (aromatique)
1609	ν (C=C)
1578	ν_{as} (O–C–O)
1559	ν_{as} (O–C–O)
1484	ν (C=C)
1386	ν_s (O–C–O)
480	ν (Zn–O)

Le diffractogramme de ce complexe est présenté ci-dessous (figure III.17).

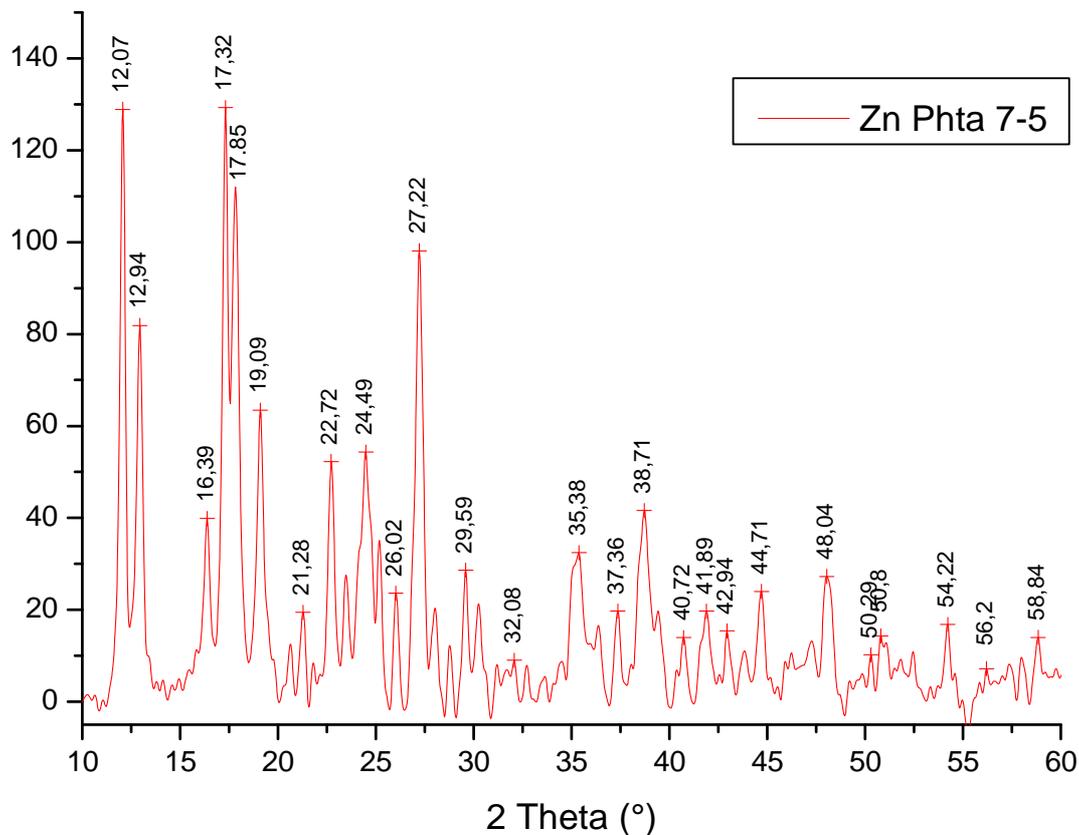


Figure III.17 : Diffractogramme du complexe AB28.

Comme dans le cas du phtalate de cuivre, l'examen des deux diffractogrammes figure III.15 et figure III.17 montre que les deux composés obtenus sont différents. Ce qui confirme les différents modes de coordination déterminés par IR pour le ligand phtalate dans ces deux complexes de zinc.

III.8- Le composé AB33 :

La superposition des deux spectres IR de l'acide isophtalique et du composé AB33 montre très clairement que c'est l'acide isophtalique qui a reprécipité (figure III.18).

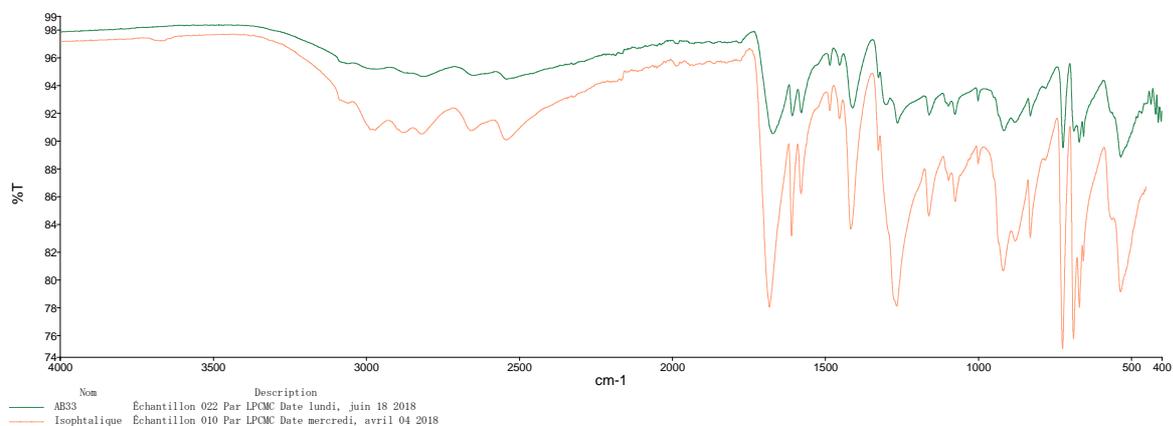


Figure III.18 : Superposition des spectres IR de AB33 et de l'acide isophtalique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé 08 complexes de coordination à base de ligands dicarboxylates rigides et de cations d'éléments de transition (Ni (II), Cu (II), Co (II) et Zn (II)).

Ces complexes ont été obtenus par la méthode hydro/solvothermale excepté le complexe fumarate de Ni (II) obtenu par la méthode sous reflux.

Les complexes isolés ont été caractérisés par spectroscopie IR. L'analyse des spectres IR et la comparaison des valeurs de $\Delta\nu_{\text{expérimental}}$ aux valeurs de $\Delta\nu_{\text{référence}}$ ont montrés que les complexes obtenus sont coordonnés comme suit :

- ✓ Le complexe fumarate de nickel : bidentate.
- ✓ Le complexe isophtalate de nickel : monodentate.
- ✓ Le complexe isophtalate de cuivre : monodentate et pontant.
- ✓ Le complexe hydraté phtalate de cobalt : chélatant et pontant.
- ✓ Les complexes phtalate de cuivre : l'un est chélatant et pontant et l'autre est monodentate et pontant.
- ✓ Les complexes hydratés phtalate de zinc : l'un est pontant et l'autre est monodentate.

La vérification de ces résultats doit être effectuée par l'exploitation des diffractogrammes de DRX sur poudres obtenus lors ce travail.

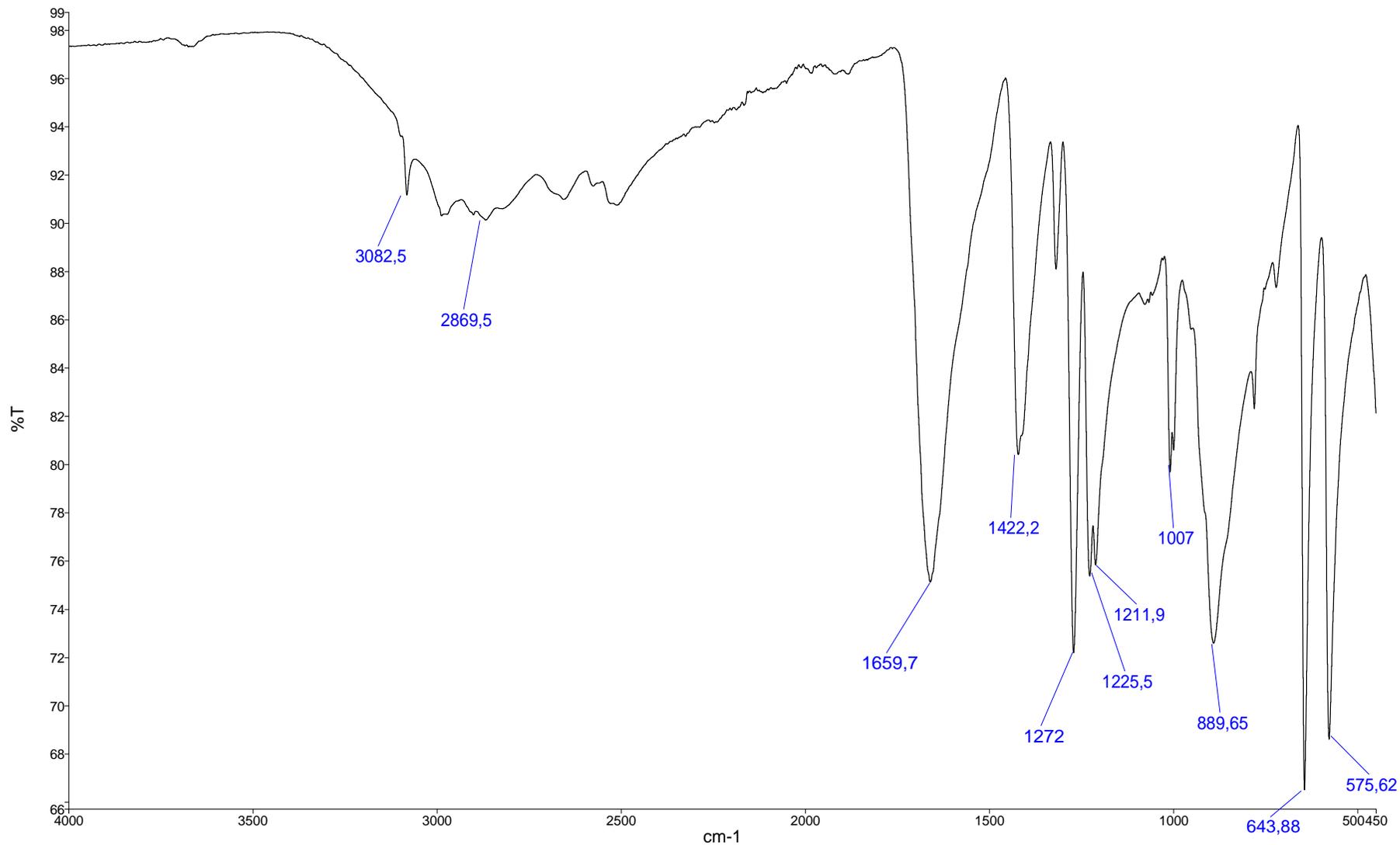
Références bibliographiques

- [1] K. Touati. *Caractérisation par spectroscopie IR des complexes de cuivre II, de cérium III et de lanthane III*. Mémoire de Master en Chimie des matériaux, Université A. Mira, Béjaïa, **2017**.
- [2] B. Hayoun, S. Rabhi. *Synthèse et caractérisation de dicarboxylates à base de Ba (II), Ce (III) et La (III)*. Mémoire de Master en Chimie des matériaux, Université A. Mira, Béjaïa, **2015**.
- [3] A. Rabenau. *The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1985**, 24, 1026-1040.
- [4] R.I. Walton. *Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials*. Chem. Soc. Rev. **2002**; 31, 230-238.
- [5] G. Demazeau. *Solvothermal reactions : an original route for the synthesis of novel materials*. J. Mat. Sci. **2008**, 43, 2104-2114.
- [6] C. Aymonier, P. Beslin, C. Jolival, F. Cansell. *Hydrothermal oxidation of a nitrogen containing compound : the fenuron*. J. Supercrit. Fluids **2000**, 17, 45–54.
- [7] https://fr.wikipedia.org/wiki/Denis_Papin.
- [8] G.B. Deacon, R.J. Phillips. *Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination*. Coordination Chemistry Reviews **1980**, 33, 227-250.
- [9] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. Sixth Edition, **2009**, Wiley, USA.
- [10] L.-Y. Zhang, G.-F. Liu, S.-L. Zheng, B.-H. Ye, X.-M. Zhang, X.-M. Chen. *Helical Ribbons of Cadmium (II) and Zinc (II) Dicarboxylates with Bipyridyl-like Chelates – Syntheses, Crystal Structures and Photoluminescence*. Eur. J. Inorg. Chem, **2003**, 2965-2971.
- [11] H.-Z. Xie, Y.-Q. Zheng, K.-Q. Shou. *Synthesis and Crystal Structure of $[Zn(H_2O)_4(C_4H_2O_4)] \cdot H_2O$* . J. Coord. Chem., **2003**, 56, 1291-1297.
- [12] A.B.P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Second Ed, **1997**, Elsevier, Amsterdam.

annexes

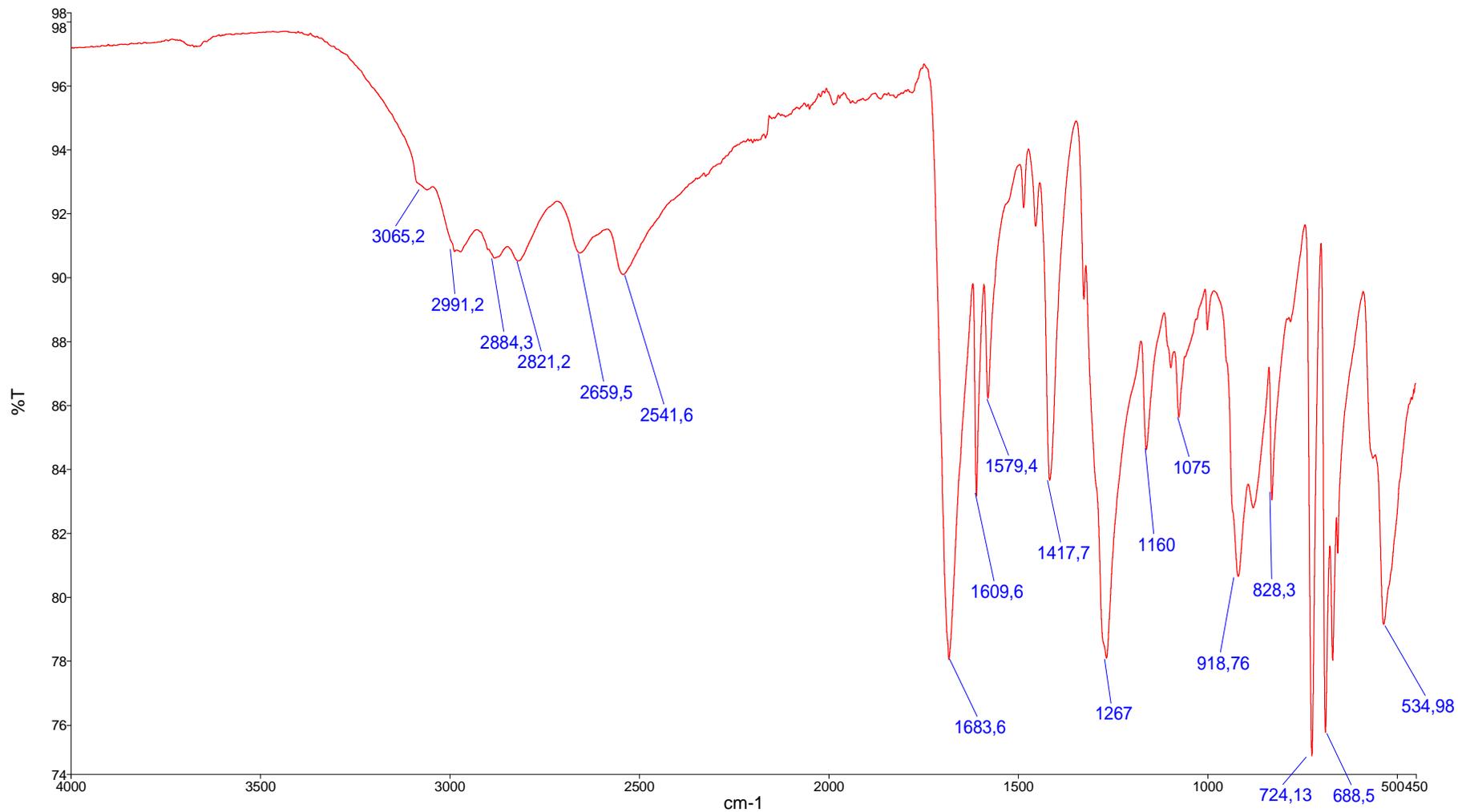
Spectres IR des acides dicarboxyliques utilisés

Spectre IR de l'acide fumarique :

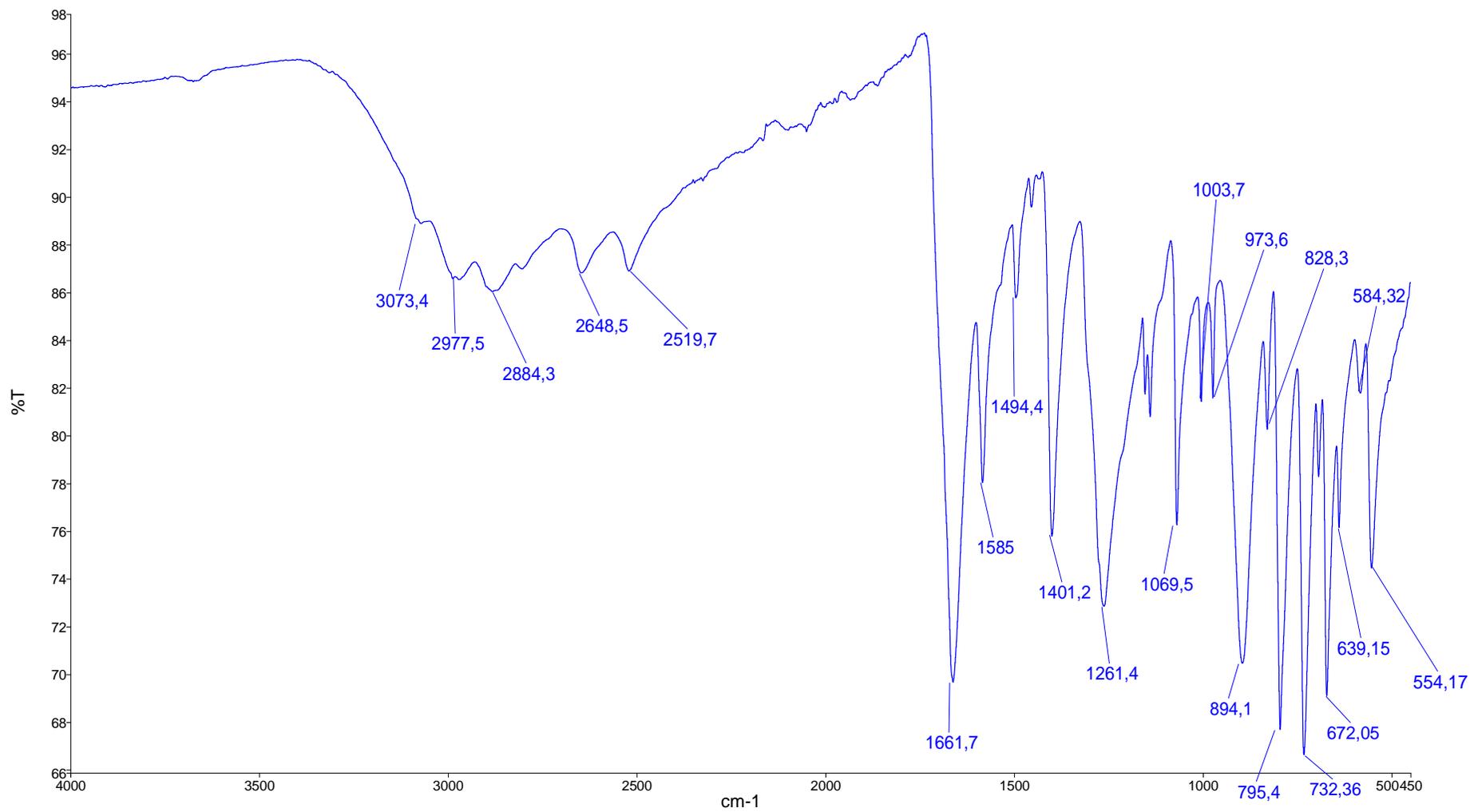


Nom Description
Fumarique Échantillon 012 Par LPCMC Date mercredi, avril 04 2018

Spectre IR de l'acide isophtalique :



Spectre IR de l'acide phtalique :



Liste des manipulations retenues

Annexe n°2 : liste des manipulations retenues

Manip	Précurseur métalliq.	Ligand	Méth. de synth.	Proportion stœchio.	Précipité	Filtrat 01	Filtrat 02	Filtrat 03	Cara.	Observation
05 19/3/18	CuCl ₂ (2H ₂ O)	A phtal	Reflux	1 éq (A. phtal) 0,78 éq (Cu)	Diss. rapide (solution bleue)	Précipité blanc 19/3/18	Petits cristaux carrée blanc 20/3/18	Petits cristaux carrée blanc 27/3/18	IR	A phtal
12 19/3/18	CuCl ₂ (2H ₂ O)	A isopht	Reflux	1 éq (A isopht) 0,78 éq (Cu)	Diss. très lente (reste un résidu) solution est bleue	Petits cristaux blancs + poudre bleue 19/3/18	Poudre blanche 20/3/18		IR	A isophtal
15 20/3/18	CuCl ₂ (6H ₂ O)	AF	Reflux	1 éq (AF) 0,78 éq (Cu)	Diss. lente (reste un résidu) solution bleue	Grand cristaux blanc et bleu 02/4/18			IR	AF
20 20/3/18 AB19	NiCl ₂ (6H ₂ O)	AF	Reflux	1 éq (AF) 0,55 éq (Ni)	Diss. lente (sol. verte)	Poudre blanche 27/3/18	Cristaux moyens 02/4/18		IR et DRX	Diff.
21 20/3/18	NiCl ₂ (6H ₂ O)	A phtal	Reflux	1 éq (A. phtal) 0,53 éq (Ni)	Diss. rapide (solution verte)	Poudre blanche 21/3/18	Poudre blanche 27/3/18	Cristaux moyens blancs 02/4/18	IR	A. phtal
22 20/3/18	NiCl ₂ (6H ₂ O)	A isopht	Reflux	1 éq (A isopht) 0,53 éq (Ni)	Dissociation lente (reste un résidu) filtration (solution verte)				IR	A isopht
23 20/3/18	CoCl ₂ (6H ₂ O)	AF	Reflux	1 éq (AF) 0,55 éq (Co)	Diss. rapide (solution rose)	Cristaux moyens blanc 27/3/18	Poudre blanche 02/4/18		IR	AF

24 21/3/18	CoCl ₂ (6H ₂ O)	A phtal	Reflux	1 éq (A. phtal) 0,53 éq (Co)	Diss. rapide (solution rose)	Cristaux blancs sous forme de cubes 27/3/18	Grand cristaux blancs 02/4/18		IR	A. phtal
25 21/3/18	CoCl ₂ (6H ₂ O)	A isopht	Reflux	1 éq (A isopht) 0,53 éq (Co)	Diss. lente (reste un résidu) (solution rose)	Poudre blanche 21/3/18			IR	A isopht
26 21/3/18	ZnCl ₂	AF	Reflux	1 éq (AF) 1 éq (Zn)	Diss. lente (solution transparente)	Cristaux moyens sous forme des fleurs 04/4/18			IR	AF
27 21/03/2 018	ZnCl ₂	A phtal	Reflux	1 éq (A. phtal) 1 éq (Zn)	Diss. rapide (solution transparente)	Grand cristaux blancs 04/4/18			IR	A phtal
28 21/3/18	ZnCl ₂	A isopht	Reflux	1 éq (A.isopht) 1 éq (Zn)	Diss. lente (reste un résidu) (solution transparente)	Poudre blanche 02/4/18			IR	A isopht
29 14/4/18 AB20	Cu(NO ₃) ₂ 3H ₂ O	A phtal	Hydroth	1 éq (A. phtal) 1 éq (Cu)	Précipité, solution bleue et trouble (filtration)	Cristaux moyens d'une couleur verte 17/4/18			IR et DRX	Diff.
30 14/4/18	Cu(NO ₃) ₂ 3H ₂ O	A isopht	Hydroth	1 éq (A.isopht) 1 éq (Cu)	La solution bleue et trouble	Poudre bleue 17/4/18	Cristaux verts brillants 10/5/18		IR	1/A isopht 2/A isoph

31 19/4/18 AB21 AB24	ZnCl ₂	A phtal	Hydroth	1 éq (A. phtal) 1 éq (Zn)	Diss. totale (solution transparente)	Poudre blanche brillante 22/04/2018	Petits grains blancs 09/5/18		IR Et DRX	1/Diff
32 19/4/18	CoCl ₂ (6H ₂ O)	A isopht	Hydroth	1 éq (A.isopht) 1 éq (Co)	Précipité bleu (la solution est rose)	Cristaux (aiguilles transparentes) 22/4/18	Petits cristaux blancs 09/5/18		IR	1/A isoph
33 22/4/18 AB22	NiCl ₂ (6H ₂ O)	A isopht	Hydroth	1 éq (A.isopht) 1 éq (Ni)	Diss. totale (la solution verte)	Précipité blanc			IR Et DRX	1/Diff 2/Diff
34 22/4/18 AB25	CuCl ₂ (2H ₂ O)	A phtal	Hydroth	1 éq (A. phtal) 1 éq (Cu)	La solution est bleue	Cristaux blancs sous forme des aiguilles	Poudre bleue avec des grands cristaux blancs		IR	1/A phtal 2/Diff
35 26/4/18	NiCl ₂ (6H ₂ O)	A isopht	Hydroth	1 éq (A.isopht) 1 éq (Ni)	Solution bleue avec un précipité blanc	Cristaux sous forme des plaques fines d'une couleur bleu vert	Cristaux sous forme des aiguilles 15/5/18		IR	1/A isopht
36 26/4/18 AB23 AB26	ZnCl ₂	A phtal	Hydroth	1 éq (A. phtal) 1 éq (Zn)	Solution transparente	Précipité blanc	Petits grains blancs 15/5/18		IR DRX	Diff AB23 (pp) AB26 (A phtal)

37 26/4/18 AB27	CoCl ₂ (6H ₂ O)	A phtal	Hydroth	1 éq (A. phtal) 1 éq (Co)	Précipité blanc (solution rose) Lancé le 30/4/18	Sol. à 150 °C pdt 2 j. (pas de changement)	Poudre rose claire 10/5/18		UV IR DRX	Diff
38 03/5/18	NiCl ₂ (6H ₂ O)	A phtal	Hydroth	1 éq (A. phtal) 1 éq (Ni)	La solution est verte	Quantité faible (jeter)			IR	
39 03/5/18 AB28	ZnSO ₄ (7H ₂ O)	A phtal	Hydroth	1 éq (A. phtal) 1 éq (Zn)	la solution est transparente	Poudre blanche	Petits cristaux blancs 15/5/18		IR	1/A phtal
40 03/5/18	CoCl ₂ (6H ₂ O)	A phtal	Hydroth	1 éq (A. phtal) 1 éq (Co)	Sol. est rose (sol. à l'étuve le 07/5/18)	Pas de changement	Poudre rose		IR	
41 03/5/18 AB29 AB30	CuCl ₂ (2H ₂ O)	A isopht	Hydroth	1 éq (A. phtal) 1 éq (Cu)	Sol. est bleue (sol. à l'étuve le 07/5/18)	Petits cristaux vert brillant avec une poudre verte claire 15/5/18			IR	Diff
42 27/5/18 AB31 AB32	NiCl ₂ (6H ₂ O)	AF	Solvoth éthanol	1 éq (AF) 1 éq (Ni)	(pp) vert Le 31/5/18	Cristeaux Vert(plus foncé que pp)			UV IR DRX	AB31 (pp) AB32 (AF)
43 03/5/18 AB33	ZnSO ₄ (7H ₂ O)	A isopht	hydroth	1 éq(A isopht) 1 éq (Zn)	Cristaux blancs (aiguilles)	Peu (jeté)			IR DRX	AB33 (pp)

Liste des abréviations

Manip. : manipulation

Méth. de synth. : méthode de synthèse

Cara. : caractérisation

A phtal : acide phtalique

A isopht : acide isophtalique

A F : acide fumarique

Hydroth : hydrothermale

Solvoth : solvothermale

pd: pendant

éq: équivalent

sol: solution

diff : différent

pp : précipité

Diss : dissolution