

## Mémoire de Master

Présenté par :

-Boudjemia Aicha

-Hamitri Meriem

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

*Spécialité :*

***Thème :***

**Synthèse et caractérisation par spectroscopie  
IR de complexes malonates de métaux de  
transition.**

Soutenu le : 12/10/2021

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Belaid Sabrina		Examineur
Ait-Braham Laila		Examineur
Benmerad Belkacem		Encadrant

2020-2021

# Abréviation et symboles

T : Température

$\nu$  : fréquence

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

$\nu_s$  : vibration d'élongation symétrique

$\nu_{as}$  : vibration d'élongation asymétrique

$\delta$  : vibration de déformation (dans le plan)

$\gamma$  : vibration de déformation (hors du plan)

$\lambda$  : longueur d'onde

$\xi$  : coefficient d'absorption

Z : numéro atomique

Zn : zinc

°C : degré Celsius

Co : Cobalt

Cu : Cuivre

Ni : nickel

Mn : manganèse

cm : centimètre

DRX : diffraction des rayons X

IR : Infrarouge

m : masse

mmol : millimole

mol : mole

nm : nanomètre

P : pression

$P_c$  : pression critique

g : gramme

K : constante de force.

M : masse molaire

n : nombre de mole

UV : ultraviolets

h : heure.

## SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	
Introduction générale.....	1

### **Chapitre I : Description bibliographique des malonates de métaux de transition**

Introduction .....	1
Polymère de coordination de manganèse(II) .....	2
I.1.1. Méthode de synthèse.....	2
I.1.2. Méthode de caractérisation .....	2
I.2. Polymères de coordination de cobalt et nickel.....	3
I.2.1 Méthode de synthèse.....	4
I.2.2. méthode de caractérisation .....	4
I.3. les complexes de cuivre (II) .....	4
I.3.1. Méthode de synthèse.....	5
I.3.2. Méthode de caractérisation .....	5
I.4. Les complexes de cuivre (II) .....	6
I.4.1. Méthode de synthèse.....	6
I.4.2. Méthode de caractérisation .....	7
I.5. Les complexes de manganèse (II) .....	7
I.5.1 Méthode de synthèse.....	8
I.5.2. Méthode de caractérisation .....	8
I.6. Le complexe de zinc (II) .....	8
I.6.1. Méthode de synthèse.....	8
I.6.2. Méthode de caractérisation .....	8
I.7. Le complexe de cobalt (II) .....	9
I.7.1. Méthode de synthèse.....	9
I.7.2. Méthode de caractérisation	9

### **Chapitre II : Partie expérimentale.**

Partie A : Partie A : Méthodes de synthèse utilisées.

II.1 Matériels et Réactifs .....	11
II.1.1 Verreries .....	11
II.1.2 Réactifs utilisés.....	11
II.1.2.1 Acide malonique.....	11
II.1.2.2 Les solvants .....	11
II.1.2.3. Les précurseurs métalliques utilisés .....	11
II.2 : Accessoires de laboratoire .....	17
II.3 Les méthodes de synthèses .....	19
II.3.1 Méthode d'agitation .....	19
II.3.1. Méthode du chauffage à reflux.....	22

### **Partie B : L'étude par spectroscopie IR**

Introduction.

II.1. Spectroscopie infrarouge .....	23
II.1.1.Définition.....	23
II.1.2. Aspect théorique .....	23
II.1.3Théorie vibrationnelle.....	24
II.2.Aspect instrumental .....	24
II.2.1.Appareillage.....	26
II.2.1.1.Principe .....	26
II.3. Application .....	27
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
Introduction .....	28
III.1.Discussion des résultats de la spectroscopie infrarouge .....	28
III.1.1. Méthode d'agitation .....	28
III.1.2. méthode de reflux.....	48

## **Introduction générale :**

Depuis leur découverte au XIX<sup>ème</sup> siècle, les composés de coordination représentent un défi pour les chimistes inorganiciens. L'appellation « complexes » vient du fait qu'ils semblaient défier les règles de la valence et cela depuis leur apparition. De plus, les études ne cessent de montrer leurs différentes applications dans divers domaines, c'est pourquoi ils constituent aujourd'hui une partie considérable de la recherche en chimie inorganique.

Les polymères de coordination constituent l'une des classes les plus importantes de matériaux hybrides organiques et inorganiques qui ont fait l'objet de recherches intensives ces dernières années, elles présentent aussi d'importantes applications dans le domaine optique et magnétique grâce aux importantes interactions moléculaires présentes dans leur structure cristalline.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail aux polymères de coordination à base de métaux de transition et comme ligand, nous avons opté pour un ligand dicarboxylate aliphatique en l'occurrence l'acide malonique.

Le mémoire est organisé en 03 chapitres :

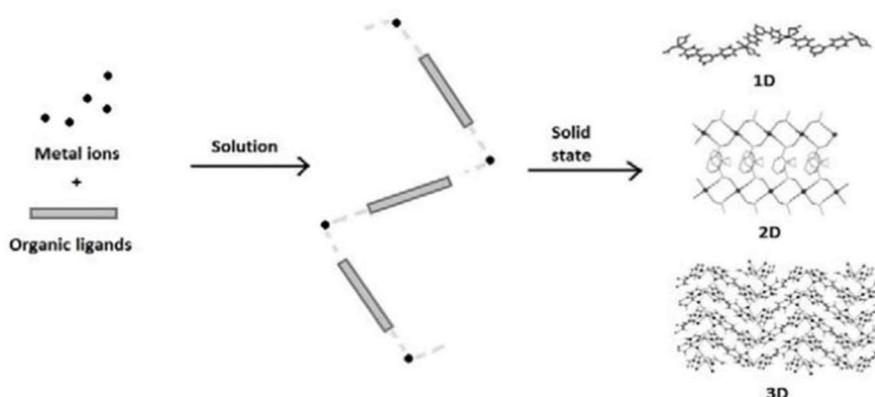
- Le premier chapitre regroupe une recherche bibliographique sur des malonates de métaux de transition
- Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes de synthèse, une description des réactifs et du matériel utilisé ainsi qu'une présentation de la spectroscopie infrarouge.
- Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation et à la discussion des spectres IR des composés obtenus.

**Chapitre I : Description bibliographique des  
malonates de métaux de transition.**

### Introduction

Depuis quelques années, la conception et la synthèse de polymères de coordination constituent l'un des domaines de recherche les plus actifs de la chimie de coordination et des sciences des matériaux [1].

Les polymères de coordination sont des systèmes infinis constitués d'ions métalliques et de ligands organiques (appelés "linkers" ou "spacers") comme principales unités élémentaires liées par des liaisons de coordination et d'autres liaisons faibles. Ces composés métal-ligand peuvent s'étendre "infiniment" dans une, deux ou trois dimensions (1D, 2D ou 3D, respectivement) via des liaisons métal-ligand plus ou moins covalentes (Figure I.1).



**Figure I.1 :** Formation des polymères de coordination [2]

Nous présentons dans ce chapitre, les polymères de coordination à base d'acide malonique qui ont déjà été synthétisés.

#### I.1. Polymères de coordination de manganèse(II) :

Deux complexes ont été synthétisés et caractérisés en 2002. Ils répondent aux formules suivantes :



##### I.1.1. Méthode de synthèse :

Pour le complexe (I) :  $[\text{Mn}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  on a laissé réagir le chlorure de manganèse (II) tétrahydraté (0,197 g, 1 mmol) dissout dans 10 mL de méthanol avec 5 mL d'une solution aqueuse de malonate disodique (0,148 g, 1 mmol) dans un ballon à fond rond. Le mélange réactionnel a été porté à reflux pendant 24 h. Après refroidissement, des monocristaux sont obtenus, ils sont lavés avec du 2-propanol, et séchés. Le rendement est de 75%.

Analyse élémentaire : (% trouvé : C : 15,7 ; H : 4,3 ; Mn : 23,9)  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Mn}$  (% théorique : C : 15,7 ; H : 4,4 ; Mn : 24). [3]

## Chapitre I : Bibliographie des malonates de métaux de transition

Pour le complexe(II) :  $[\text{Mn}_2(\text{mal})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  on a mélangé le chlorure de manganèse(II) tétrahydraté (0,197 g, 1 mmol) dissout dans 10 mL de méthanol avec 5 mL d'une solution aqueuse de malonate disodique (0,148 g, 1 mmol), le mélange est agité pendant 20 min. A la solution résultante, sont ajoutés lentement 5 mL d'une solution méthanolique de 4,4'-bipyridine (0,156 g, 1 mmol), le mélange est maintenu sous agitation pendant 2h, puis il est filtré, et le filtrat jaune pâle a été laissé s'évaporer lentement à l'air libre. Après quelques jours, des monocristaux jaune pâle ont été obtenus. Ceux-ci ont été séparés, lavés avec du 2-propanol, et séchés, le rendement est de 80%.

Analyse élémentaire : (% trouvé : C : 47,1 ; H : 3,7 ; N : 8,6 ; Mn : 16,5)  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5^-$  (% théorique : C : 47,1 ; H : 3,6 ; N : 8,5 ; Mn : 16,6). [3]

### I.1.2. Méthode de caractérisation :

#### ➤ Spectroscopie IR :

Les spectres IR des composés (I) et (II) montrent des bandes larges dans la région de 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$ , elles peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation  $\nu(\text{OH})$  du groupe hydroxyle des molécules d'eau. Les bandes qui apparaissent aux alentours de 2800-2900  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison  $\nu(\text{C-H})$ . Dans le complexe I,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$  apparaissent à  $\approx 1570 \text{ cm}^{-1}$  et  $\approx 1383 \text{ cm}^{-1}$ , et pour le complexe II à  $\approx 1560 \text{ cm}^{-1}$  et  $1390 \text{ cm}^{-1}$ . [3]

#### ➤ Les résultats de la diffraction des RX : le tableau suivant représente les données cristallographiques.

**Tableau I.1.** Données cristallographiques et détails de la détermination de la structure du complexe 2

Formule chimique	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$
Température (K)	297(2) K
Longueur d'onde	0,71073 Å
système cristallin	monoclinique
groupe d'espace	$\text{P}2_1/\text{n}$
a (Å)	7,2974
b (Å)	18,7715
c (Å)	7,514
V (Å <sup>3</sup> )	1028,8
Z	2

### I.2. Polymères de coordination de cobalt et nickel :

Deux complexes ont été synthétisés et caractérisés en 2004. Ils répondent aux formules suivantes :



#### I.2.1 Méthode de synthèse :

Pour le polymère I :  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)$  : l'addition goutte à goutte de 6 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueux 1M à une solution aqueuse agitée de (0,59 g, 2,50 mmol) dans 4 cm<sup>3</sup> de  $\text{H}_2\text{O}$  a produit un précipité violet, le précipité a ensuite été ajouté à une solution de (0,26 g, 2,50 mmol) d'acide malonique dans 50 mL de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1 v/v) et le mélange résultant a été agité pendant 30 minutes. Après filtration, le filtrat de couleur rose (pH = 7,29) a été conservé à 50 °C et des cristaux de couleur rose se sont formés en 2 jours avec rendement 35%.

Analyse élémentaire (%Trouvé : C : 18,33 ; H : 3,16)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_6$  (théorique : C : 18,29 ; H : 3,07). IR (cm<sup>-1</sup>) 3461m, 3190m, 1569s, 1450w, 1375m, 1278w, 1174w, 945w, 881w, 721 m, 582 m.

Pour le polymère II :  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2$  : 3 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueux (1M) sont ajoutés goutte à goutte à une solution méthanolique/aqueuse de (0,59g, 2,50mmol) et d'acide malonique (0,26g, 2,50mmol) dans 50 mL de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1 v/v) pour donner une solution vert pâle (pH=7,53). Celle-ci a été laissée au repos à température ambiante. Des cristaux vert pâle se sont formés par évaporation lente pendant 1 mois avec un rendement de 45%.

Analyse élémentaire : (% Trouvé : C : 18,37 ; H : 3,09)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{Ni}$  (% théorique : C : 18,27 ; H : 3,06). IR (cm<sup>-1</sup>) : 3467 m, 3211 m, 1569 s, 1460 w, 1375 m, 1286 w, 1178 w, 945 w, 885 w, 732 m, 574 m. [4]

### I.2.2. Méthode de caractérisation :

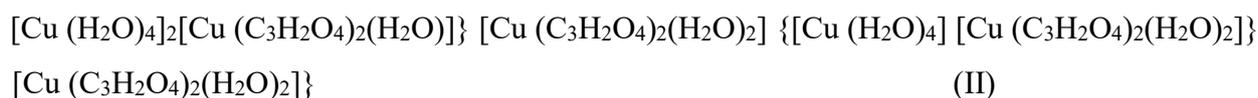
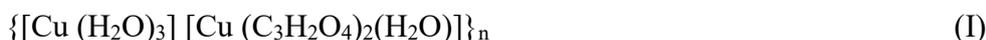
- Les résultats de la diffraction des RX : le tableau suivant représente les données cristallographiques.

**Tableau.I.2 : Les données cristallographiques de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CoO<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NiO<sub>6</sub>**

Composé	I	II
Formule chimique	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CoO <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NiO <sub>6</sub>
Température (K)	293	293
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe spatial	C2/m	C2/m
a (Å)	12,641	12,576
b (Å)	7,415	7,370
c (Å)	120,18	120,31
Volume (Å <sup>3</sup> )	591,7	577,6
Z	4	4
D <sub>cal</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2,212	2,263

### I.3.les complexes de cuivre (II) :

Les composés isolés ont été synthétisés et caractérisés en 1999, ils correspondent aux formules suivantes [5]:



#### I.3.1. Méthode de synthèse :

Synthèse du complexe (I) : on fait réagir le carbonate de cuivre (II) basique (0,221g, 1mmol) en suspension dans 15 mL d'eau avec l'acide malonique (0,208 g, 2 mmol) à 50°C pour donner une solution bleu clair, que l'on laisse refroidir à la température ambiante. Ensuite, de la pyridine (0,160 g, 2 mmol) dissoute dans 5 mL d'eau a été ajoutée sous agitation. Des cristaux plats, bleue pale sont apparus et récupérés par filtration, ensuite lavés avec de l'eau et de l'acétone et séchés sur un papier filtre, le rendement est de 50 %.

Analyse élémentaire : (% trouvé : C : 17,95 ; H : 3,10) C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> (% théorique : C : 17,86 ; H : 2,97).

Synthèse du complexe (II) : ce composé a été préparé en suivant une procédure analogue à celle du composé (I) mais en remplaçant la pyridine par la 4,4'-dipyridine (1,25 mmol). Des cristaux de

couleur bleu turquoise ont été formés par évaporation lente à température ambiante. Ils ont été filtrés, lavés avec une petite quantité d'eau froide et séchés sur un papier filtre. Le rendement est de 92%.

Analyse élémentaire : (% trouvé : C : 16,71 ; H : 3,58)  $C_{18}H_{46}O_{41}Cu_6$  (% théorique : C : 16,63 ; H : 3,54). [5]

### I.3.2. Méthode de caractérisation :

#### ➤ Spectroscopie IR :

Les spectres IR de ces complexes présentent des différences significatives, notamment dans les régions des fréquences et d'élongation de leurs groupes carboxylates. Deux pics forts à  $1700\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ ) et  $1400\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ ) sont observés dans le spectre infrarouge du malonate non coordiné. De plus, des pics d'intensité moyenne entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux fréquences des groupes OCO. Le spectre infrarouge du complexe 2 est le plus intéressant de la série en raison de la coexistence de trois molécules différentes où le malonate bidenté (unité mononucléaire), le malonate bidenté et le malonate pontant anti-syn. (entités di- et trinuéclaires) apparaissent.

Les absorptions  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  apparaissent à  $1589\text{ cm}^{-1}$  et  $1541\text{ cm}^{-1}$  dans le complexe 1 et à  $1642\text{ cm}^{-1}$  et  $1569\text{ cm}^{-1}$  dans le complexe 3, alors qu'elles sont situées à  $1670\text{ cm}^{-1}$ ,  $1642\text{ cm}^{-1}$ ,  $1589\text{ cm}^{-1}$ , et  $1569\text{ cm}^{-1}$  dans le complexe 2. En ce qui concerne les vibrations  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ , elles sont centrées à  $1448\text{ cm}^{-1}$  et  $1363\text{ cm}^{-1}$  (1) ;  $1458\text{ cm}^{-1}$  et  $1392\text{ cm}^{-1}$  (3) ; et à  $1458\text{ cm}^{-1}$ ,  $1443\text{ cm}^{-1}$ ,  $1392\text{ cm}^{-1}$ , et  $1378\text{ cm}^{-1}$  (2).

Enfin, les absorptions  $\delta(\text{OCO})$  sont situées à  $797\text{ cm}^{-1}$  et  $745\text{ cm}^{-1}$  (1) ;  $812\text{ cm}^{-1}$  et  $745\text{ cm}^{-1}$  (3) ; et  $812\text{ cm}^{-1}$ ,  $745\text{ cm}^{-1}$ , et  $738\text{ cm}^{-1}$  (2). [5]

➤ Les résultats de la diffraction des RX :

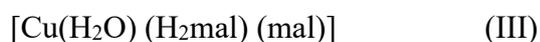
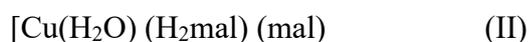
Le tableau suivant représente les données cristallographiques des complexes (I) et (II).

**Tableau.I.3** : Les données cristallographiques de  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  et  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\}[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$

Composé	I	II
Formule chimique	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{Cu}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_{41}\text{Cu}_6$
Température (K)	293	293
groupe d'espace	Pcab	$C_2/c$
a(Å)	10,339	21,100
b(Å)	13,222	21,088
c(Å)	17,394	14,007
Volume(Å <sup>3</sup> )	2377,7	5605
Z	8	4

### I.4. Les complexes de cuivre II :

Ces complexes ont été synthétisés et caractérisés en 2004. [6]



#### I.4.1. Méthode de synthèse :

Pour le composé I  $[\text{Cu}(\text{Hmal})_2]$  : l'acide malonique (2 mmol, 0,108 g) est ajouté à une solution éthanolique (15 mL) de chlorure de cuivre (II) (2 mmol, 0,341 g) sous agitation continue. À cette solution, on ajoute de la pyridine (1 mmol, 0,079 g) dans une solution de THF (5 mL). Des monocristaux de I ont été formés après 3 jours sous forme de cristaux bleu clair avec un rendement de 45%.

Analyse élémentaire : (% trouvé : C : 26,55 ; H : 2,31).  $\text{C}_6\text{O}_8\text{H}_6\text{Cu}$  (% théorique : C : 26,71 ; H : 2,22).

Pour le composé II  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{mal})(\text{mal})]$  : l'acide malonique (2 mmol, 0,108 g) est ajouté à une solution aqueuse (40 mL) de chlorure de cuivre (II) (2 mmol, 0,341 g) sous agitation continue. A cette solution, on ajoute une solution éthanolique (5 cm<sup>3</sup>) de pyridine (1 mmol, 0,079 g). Des monocristaux de II, sous forme de cristaux bleu clair, ont été formés après une semaine avec un rendement de 40%.

Analyse élémentaire : (% trouvé : C : 25,15 ; H : 2,91)  $\text{C}_6\text{O}_9\text{H}_8\text{Cu}$  (% théorique : C : 25,02 ; H : 2,78).

## Chapitre I : Bibliographie des malonates de métaux de transition

Pour le composé III :  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{mal})(\text{mal})]$  : l'acide malonique (2 mmol, 0,108 g) est ajouté à une solution aqueuse (40 mL) de nitrate de cuivre (II) (2 mmol, 0,483 g), sous agitation continue. A cette solution, une solution aqueuse (10 mL) d'hydroxyde de sodium (2 mmol, 0,080 g) a été ajoutée. Après deux semaines, des cristaux bleu clair sont apparus, ils sont obtenus avec un rendement de 5 %. [6]

Analyse élémentaire (% trouvé : C : 25,12 ; H : 2,85).  $\text{C}_6\text{O}_9\text{H}_8\text{Cu}$  (% théorique C : 25,02 ; H : 2,78).

### I.4.2. Méthode de caractérisation :

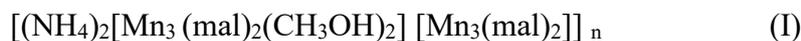
➤ Les résultats de la diffraction des RX : le tableau suivant représente les données cristallographiques

**Tableau I.4.** Données cristallographiques et détails de la détermination de la structure

Composé	I	II	III
Formule chimique	$\text{C}_6\text{H}_6\text{CuO}_8$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{CuO}_9$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{CuO}_9$
Température (K)	293	293	293
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
groupe d'espace	Pbac	$\text{P}2_12_12_1$	Pbca
Masse molaire	269,64	287,66	287,66
a(Å)	6,7424	7,0880	8,6409
b(Å)	9,3819	8,767	14,0972
c(Å)	12,4519	15,147	15,1477
Volume(Å <sup>3</sup> )	787,66	941,2	1845,2
Z	4	4	8

### I.5. Les complexes de manganèse (II) :

Ces complexes ont été synthétisés et caractérisés en 1993 [7], ils correspondent aux formules suivantes :



#### I.5.1. Méthode de synthèse :

Pour le composé I : le sel d'ammonium a été obtenu par la réaction de 2,08 g d'acide malonique (2 mmol) dissout dans 90 mL de  $\text{CH}_3\text{OH}$  dégazé avec 2,68 g (10 mmol) de  $\text{Mn}(\text{AOC})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Le mélange est agité pendant 2 h et ensuite filtré. Le surnageant a été placé avec une solution méthanolique d'ammoniaque et laissé dans un réfrigérateur à  $-20^\circ\text{C}$  pendant la nuit. Le mélange a

## Chapitre I : Bibliographie des malonates de métaux de transition

été filtré le lendemain matin, et le surnageant résultant a ensuite été placé sous azote pendant 2 à 3 jours. Des monocristaux verts ont été récupérés par filtration avec un rendement de 55%.

Analyse élémentaire pour I : (% trouvé : C : 25,69 ; H : 2,42 ; Mn : 16,81 ; K : 11,71).  $K_2Mn_2C_{14}H_{16}O_{18}$  (% théorique : C : 25,48 ; H : 2,44 ; Mn : 16,65 ; K : 11,85).

Pour le composé II :  $[Na_2Mn_3(mal)_2(CH_3OH) Mn(mal)_2]$  : à 0,52 g (5 mmol) d'acide malonique dissout dans 25 mL d'acétonitrile sous azote, on a ajouté 0,32 g (2 mmol) de  $NaMnO_4$ . Le mélange réactionnel a été agité pendant 20-30 minutes pendant lesquelles un solide brun pâle a précipité ainsi qu'une solution violette. On a ajouté 25 mL de  $CH_3OH$  et le mélange a été agité jusqu'à ce que le précipité se dissolve. La solution est devenue verte après quelques heures. Une évaporation lente a permis d'obtenir 0,12 g avec le rendement de 38 % de cristaux. [7]

Analyse élémentaire (% trouvé : C : 6,88 ; H : 3,04 ; Mn : 16,94 ; Na : 7,01).  $Na_2Mn_2C_{14}H_{16}O_{18}$  (% théorique : C : 26,77 ; H : 2,57 ; Mn : 17,49 ; Na : 1,32).

### I.5.2. Méthode de caractérisation :

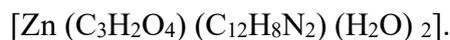
- Les résultats de la diffraction des RX : le tableau suivant représente les données cristallographiques

**Tableau I.5.** Les données cristallographiques pour  $[(NH_4)_2[Mn_3(mal)_2(CH_3OH)_2][Mn_3(mal)_2]]_n$  et  $[Na_2Mn_3(mal)_2(CH_3OH)_2][Mn_3(mal)_2](CH_3OH)$ .

	I	II
Formule chimique	$Mn_2C_{14}H_{24}N_2O_{18}$	$Na_2Mn_2C_{14}H_{16}O_{18}$
Température (K)	298	173
Système cristallin	triclinique	monoclinique
groupe d'espace	P1	P2 <sub>1</sub> /a
a(Å)	8,541	23,895
b(Å)	8,679	7,441
c(Å)	9,134	10,06
Volume(Å <sup>3</sup> )	606,6	1772
Z	2	3

**I.6. Le complexe de zinc (II) :**

Ce complexe a été synthétisé et caractérisé en 2006. [8]



**I.6.1. Méthode de synthèse :**

Du ZnO (0,162 g, 2 mmol) a été ajouté lentement à une solution aqueuse (15 mL) d'acide malonique (0,104 g, 1 mmol. [8]

**I.6.2. Méthode de caractérisation :**

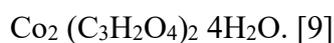
Les résultats de la diffraction des RX : le tableau suivant représente les données cristallographiques

**Tableau I.6.** Données cristallographiques et détails de la détermination de la structure

Composé	I
Formule chimique	$\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$
Température (K)	292
Système cristallin	Monoclinique
groupe d'espace	$\text{P2}_1$
a(Å)	10,3369
b(Å)	9,6662
c(Å)	15,47 37
Volume(Å <sup>3</sup> )	1488,3
Z	4

**I.7. Le complexe de cobalt (II) :**

Ce complexe a été synthétisé et caractérisés en 2010.



**I.7.1 Méthode de synthèse :**

Les matrices de gel ont été préparées, dans des tubes en verre, en utilisant une solution de méta-silicate de sodium titrée avec de l'acide malonique. Du chlorure de cobalt aqueux a été versé sur la colonne de gel et les tubes ont été conservés à 30 °C. De nombreuses expériences ont été réalisées à différentes valeurs de pH et de concentration des réactifs.

**I.7.2. Méthode de caractérisation :**

➤ Spectroscopie IR :

Les pics d'absorption larges et intenses à 3461  $\text{cm}^{-1}$  et 3186  $\text{cm}^{-1}$  sont dus au mode d'étirement O-H. La bande faible à 2914  $\text{cm}^{-1}$  est due à l'étirement du groupe méthylène. L'étirement

## Chapitre I : Bibliographie des malonates de métaux de transition

asymétrique et symétrique des groupes carboxylate sont révélés par les bandes à  $1564\text{ cm}^{-1}$  et  $1371\text{ cm}^{-1}$  respectivement. La faible bande à  $1173\text{ cm}^{-1}$  est due à l'étirement asymétrique de la liaison C-C tandis que la bande à  $944\text{ cm}^{-1}$  est due à son étirement symétrique. Le mode de flexion du groupe méthylène est attribué à la bande à  $1450\text{ cm}^{-1}$  tandis que le mode est attribué à la bande faible à  $1282\text{ cm}^{-1}$  (tableau I.7). [9]

**Tableau I.7.** Spectres IR.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Affectation	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Affectation
3461	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$	1173	$\nu_{\text{as}}(\text{CC})$
3186	$\nu_{\text{s}}(\text{CC})$	971	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$
2914	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	944	$\nu_{\text{s}}(\text{CC})$
1564	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	874	$\rho_{\text{r}}(\text{H}_2\text{O})$
1450	$\delta(\text{CH}_2)$	776	$\delta(\text{OCO})$
1371	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	720	$\rho_{\text{w}}(\text{OCO})$
1282	$\rho_{\text{w}}(\text{OCO})$	574	$\rho_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})$

➤ Les résultats de la diffraction des RX : le tableau suivant représente les données cristallographiques.

**Tableau.I.8** : Les données cristallographiques et détails de la détermination de la structure.

Composé	I
Formule chimique	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CO}_2\text{O}_{12}$
Masse molaire	394,02
Température (K)	293
Système cristallin	Monoclinique
groupe d'espace	C 2
Longueur d'onde (Å)	0,71073
a(Å)	12,6301
b(Å)	7,3857
c(Å)	7,2945
Volume(Å <sup>3</sup> )	588,13
Z/densité calculée (Mg/m <sup>3</sup> )	2/2,225

**Chapitre II : Partie expérimentale**

## Partie A : Méthodes de synthèse utilisées

### II.1 Matériels et Réactifs :

#### II.1.1 Verreries :

- Bécher.
- Eprouvette (10 mL, 100 mL).
- Boîtes de pétri.
- Ballon de 250 mL.
- Thermomètre.
- Entonnoir.

#### II.1.2 Réactifs utilisés :

##### II.1.2.1 Acide malonique :

L'acide malonique ou l'acide propanedioïque est un acide dicarboxylique aliphatique, sa formule brute est :  $C_3H_4O_4$ . À la température ambiante, il se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche.

Ce composé est considéré comme un excellent ligand de coordination, il présente une stéréochimie quelque peu flexible et des modes de coordination variables avec les ions métalliques dans les structures cristallines, il peut se lier de façon unidentate ou de façon chélatante et même pontante.

Cet acide est un produit nocif, sa masse molaire est de  $M=104,06$  g/mol, sa pureté est de 99% et son point de décomposition est  $137^\circ C$ .

**II.1.2.2 Les solvant :** le tableau suivant regroupe la formule chimique et la masse molaire des deux solvants utilisés.

**Tableau II.1 : les deux solvants utilisés lors des synthèses.**

Solvant	La formule brute	La masse molaire g/mol
L'eau bidistillée	$H_2O$	18
Méthanol	$CH_4O$	32,04

**II.1.2.3 Les précurseurs métalliques utilisés :**

• **Chlorure de cobalt (II) hexahydraté :**

C'est un composé inorganique, ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), qui est le composé du cobalt le plus commun en laboratoire.

Le tableau suivant représente les propriétés physico-chimiques du sel chlorure de cobalt (II) hexahydraté (figure II.1).

**Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du chlorure de cobalt (II) hexahydraté.**

Le symbole	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
L'état physique	Solide
La masse molaire	237,93 g/mol
Point de fusion	56°C
Couleur	Violet



**Figure II.1 : Chlorure de cobalt (II) hexahydraté.**

• **Nitrate de cobalt (II) hexahydraté :**

C'est un composé chimique de formule  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . C'est un sel rouge brun soluble dans l'eau et dans d'autres solvants polaires.

**Tableau II.3 : Propriétés physico-chimique du nitrate de cobalt (II) hexahydraté :**

Le symbole	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
L'état physique	Solide
Masse molaire	291,03 g/mol
Point de fusion	55°C
Couleur	Rouge- brunâtre



**Figure II.2 : Nitrate de cobalt (II) hexahydraté**

• **Chlorure de zinc :**

C'est un composé chimique incolore ou blanc, il est très soluble dans l'eau.

**Tableau II.4 : Propriétés physico-chimique du chlorure de zinc.**

Le symbole	ZnCl <sub>2</sub>
L'état physique	Solide
Masse molaire	136,286 g/mol
Point de fusion	290°C
Couleur	Blanc



**Figure II.3 : Chlorure de zinc**

• **Nitrate de zinc tétrahydraté :**

C'est un composé chimique inorganique de formule Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. Ce sel cristallin blanc est soluble dans l'eau et l'alcool, il est utilisé pour la synthèse chimique.

**Tableau II.5 : Propriété physico-chimique du nitrate de zinc tétrahydraté.**

Le symbole	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O
L'état physique	Solide
Masse molaire	261,5 g/mol
Point de fusion	45°C
Couleur	Blanc



**Figure II.4 : Nitrate de zinc tétrahydraté**

• **Nitrate de fer nonahydraté :**

Le nitrate de fer(III) ou nitrate ferrique est le composé chimique de formule semi-développée : Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O. Il est le plus souvent trouvé sous sa forme nonahydraté, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O et il se présente sous forme de cristaux incolores à violet pâle.

Ce composé est préparé en traitant du fer métallique ou des oxydes de fer avec de l'acide nitrique. On l'utilise comme un catalyseur et dans les synthèses.

**Tableau II.6 : Propriété physico-chimique du Nitrate de fer nonahydraté**

Le symbole	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
L'état physique	Solide
Masse molaire	404,04g/mol
Point de fusion	47°C
Couleur	incolores à violet pâle.



• **Figure II.5 : Nitrate de fer nonahydraté**

Le chlorure de fer (III) est un sel de fer de formule chimique  $\text{FeCl}_3$ . C'est un composé très hygroscopique, qui émet des vapeurs dans l'air humide sous l'effet de l'hydrolyse. La réaction de dissolution dans l'eau est très exothermique et forme une solution acide marron. Ce liquide corrosif est utilisé pour traiter les eaux usées.

**Tableau II.7 : Propriété physico-chimique du chlorure de fer.**

Le symbole	$\text{FeCl}_3$
L'état physique	Solide
Masse molaire	162,204 g/mol
Point de fusion	307,6 °C
Couleur	Jaune



**Figure II.6 : Chlorure de fer**

• **Sulfate de fer hydrate :**

Le sulfate de fer existe sous deux variétés : le sulfate de fer (III) (sulfate ferrique), dont la formule est  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et le sulfate de fer (II) (sulfate ferreux) qui répond à la formule  $\text{FeSO}_4$ . C'est l'état d'oxydation de l'atome de fer qui est responsable des différentes variétés.

Le sulfate de fer (II) peut être soit anhydre (ne contenant pas de molécules d'eau), soit hydraté. C'est la forme hydratée, que l'on appelle aussi cristallisée, qui est la plus employée. En effet chaque molécule de sulfate de fer (II), en cristallisant, capture sept molécules d'eau : on parle de sulfate ferreux heptahydraté ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Ce corps est susceptible, avec le temps, de perdre ses molécules d'eau, et donc de se déshydrater : on parle d'efflorescence des cristaux.

Tableau II.8 : Propriété physico-chimique Sulfate de fer hydraté.

Le symbole	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
L'état physique	Solide
Masse molaire	$399,88 + 18 \times n$ g/mol
Point de fusion	$300^\circ\text{C}$
Couleur	Blanc



Figure II.7 : Sulfate de fer hydraté

• Chlorure de cuivre dihydrate :

Le chlorure de cuivre dihydrate est vert, il est soluble dans l'eau. Les solutions concentrées sont jaune-vert, les solutions diluées sont bleues.

Tableau II.9 : Propriété physico-chimique du chlorure de cuivre dihydrate.

Le symbole	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
L'état physique	Solide
Masse molaire	170,48 g/mol
Point de fusion	$100^\circ\text{C}$
Couleur	Bleu ciel



Figure II.8 : Chlorure de cuivre dihydrate

• Nitrate de cuivre trihydraté :

Il est de formule brute  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , il se présente sous forme d'une poudre cristalline bleue soluble dans l'eau et l'éthanol. Il est très hygroscopique : les cristaux finissent par se dissoudre dans l'eau extraite de l'air. Le nitrate de cuivre (II), comme la plupart des nitrates, est utilisé comme oxydant.

**Tableau II.10 : Propriétés physico-chimique du nitrate de cuivre trihydraté.**

Le symbole	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
L'état physique	Solide
Masse molaire	241,60 g/mol
Point de fusion	114,5 °C
Couleur	Bleu



**Figure II.9 : Nitrate de cuivre trihydraté**

• **Acétate de manganèse tétrahydraté :**

L'acétate de manganèse (II) est de formule  $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , c'est un solide blanc ou rose pâle. Il est utilisé comme catalyseur et comme engrais.

**Tableau II.11 : Propriétés physico-chimique de l'acétate de manganèse tétrahydraté**

Le symbole	$\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
L'état physique	Solide
Masse molaire	245,09 g/mol
Point de fusion	80 °C
Couleur	Rose pâle



**Figure II.10 : L'acétate de manganèse tétrahydraté**

• **Chlorure de manganèse tétra hydraté :**

Le chlorure de manganèse (II) tétrahydraté est un sel de couleur rose. La pâleur de la couleur étant caractéristique des complexes de métaux de transition avec des configurations  $d^5$  de haut spin.

**Tableau II.12 : Propriété physico-chimiques du chlorure de manganèse tétrahydraté**

Le symbole	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
L'état physique	Solide
Masse molaire	197,90 g/mol
Point de fusion	58°C
Couleur	Rose



**Figure II.11 : Chlorure de manganèse tétrahydraté**

### • Dioxyde titane :

Le dioxyde de titane est un composé inorganique blanc, il est valorisé pour ses propriétés non toxiques, non réactives, qui rehaussent en toute sécurité la blancheur et l'éclat de nombreux matériaux.

Il est le plus blanc et le plus brillant des pigments connus, offrant des qualités réfléchissantes.

Il est également capable de diffuser et d'absorber les rayons UV.

**Tableau II.13 : Propriété physico-chimique dioxyde titane**

Le symbole	TiO <sub>2</sub>
L'état physique	Solide
Masse molaire	79,89 g/mol
Point de fusion	1855 °C
Couleur	Blanc



**Figure II.12 : Dioxyde titane**

## II.2 : Accessoires de laboratoire :

### • Balance :

La pesée des réactifs a été réalisée à l'aide d'une balance analytique de marque KERN ACJ/ACS220-4 de précision égale à 0,0001g.

### • Agitateur magnétique :

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



### • Etuve :

Une évaporation lente à une température n'excédant pas 40 °C ou 60°C, des solutions de filtrat récupérés après les synthèses, est réalisée dans une étuve de marque BINDER munie d'un système de contrôle de la température.

### • Spectrophotométrie IR :

Les analyses IR ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two équipé d'un accessoire universel ATR, disponible au niveau du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse. Tous les spectres sont enregistrés dans la gamme de nombre d'onde compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .



### II.3 Les méthodes de synthèses :

#### II.3.1 Méthode par agitation :

L'agitation consiste à mélanger une phase ou plusieurs phases pour rendre une ou plusieurs de ces caractéristiques homogènes. Plusieurs types d'opérations liées à l'agitation peuvent être distingués : homogénéisation de la phase c.-à-d. réduire les différences de concentration ou de température :

- Augmentation du transfert thermique
- Suspension d'un solide dans un liquide
- Dispersion de deux liquides non miscibles
- Dispersion d'un gaz dans un liquide

#### Principe :

Pour procéder à une opération de mélange, trois éléments sont importants : un conteneur, un élément créant une modification dans le mouvement du fluide et un fluide en mouvement. Le plus souvent, le mélange s'effectue dans un tank ou un réacteur qui fait office de conteneur, avec un agitateur qui met le contenu en mouvement et qui crée des tourbillons permettant le mélange. Il existe également des mélangeurs statiques qui consistent le plus souvent en un tube contenant une structure tridimensionnelle favorisant l'apparition de tourbillons lors du passage d'un fluide.

#### Mode opératoire de la synthèse par agitation :

En général tous les composés étudiés au cours de ce travail ont été synthétisés à partir d'un ligand dicarboxylique flexible (acide malonique) dissous dans (l'eau, méthanol) avec des sels métalliques.

Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé la méthode d'agitation.

Dans un bécher on met les deux réactifs (sel métallique et acide malonique) en ajoute 10 mL de solvant (l'eau bidistillée, méthanol...). On obtient des solutions homogènes (limpides) qu'on laisse sous agitation pendant plusieurs heures.

On a résumé dans le tableau (II.14) suivant, toutes les manipulations réalisées.

Tableau II.14 : Manipulations réalisées dans les synthèses des complexes de coordination :

	La masse des réactifs (g)		La durée d'agitation (h)	La température de l'étuve	La durée nécessaire pour l'obtention de cristaux (jour)
	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>			
<b>MH1</b>	0,475g	0,208g	18	40°C	23
	2 mmol	2 mmol		50°C	
<b>MH2</b>	0,237g	0,208g	17	40°C	26
	1 mmol	2 mmol		50°C	
<b>MH3</b>	0,475g	0,104g	18	40°C	30
	2 mmol	1 mmol			
<b>MH4</b>	0,713g	0,104g	18	40°C	16
	3 mmol	1 mmol			
<b>MH5</b>	0,237g	0,312g	20	40°C	14
	1 mmol	3 mmol			
<b>MH6</b>	0,528g	0,208g	19	40°C	17
	2 mmol	2 mmol			
<b>MH7</b>	0,291g	0,208g	20	40°C	12
	1 mmol	2 mmol		50°C	
<b>MH8</b>	0,582g	0,104g	20	40°C	15
	2 mmol	1 mmol		50°C	
<b>MH9</b>	0,873g	0,104g	20	40°C	15
	3 mmol	1 mmol		50°C	
<b>MH10</b>	0,291g	0,312g	20	40°C	15
	1 mmol	3 mmol		50°C	

	La masse de sel	La masse de ligand C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	La durée d'agitation	La température de l'étuve	La durée nécessaire pour l'obtention de cristaux (jour/h)
<b>MH11</b>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0,522g (2 mmol)	0,208g 2mmol	18	40°C 50°C	Pas de cristaux
<b>MH12</b>	ZnCl <sub>2</sub> 0,272g (2 mmol)	0,208g 2mmol	20	40°C 50°C	15
<b>MH13</b>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O 0,242g (1mmol)	0,104g 1mmol	22	40°C 50°C	6
<b>MH14</b>	CuCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O 0,170g (2mmol)	0,141g 1mmol	20	40°C 50°C	6
<b>MH15</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O 0,808g	0,208g 1mmol	18	60°C	5
<b>MH16</b>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> xH <sub>2</sub> O 0,799g (2mmol)	0,208g 2mmol	18	50°C 60°C	6
<b>MH17</b>	FeCl <sub>3</sub> 0324g (2mmol)	0,208g 2mmol	18	50°C 60°C	5
<b>MH18</b>	Mn Cl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O 0,593g (3mmol)	0,312g 3mmol	22	50°C 60°C	7
<b>MH19</b>	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0,735g(3mmol)	0,312g 3mmol	7	50°C 60°C	7h

On met le mélange dans une étuve à une température variant entre 40 et 60°C jusqu'à l'obtention d'un précipité, le mélange est ensuite filtré, le précipite est séché sous vide.

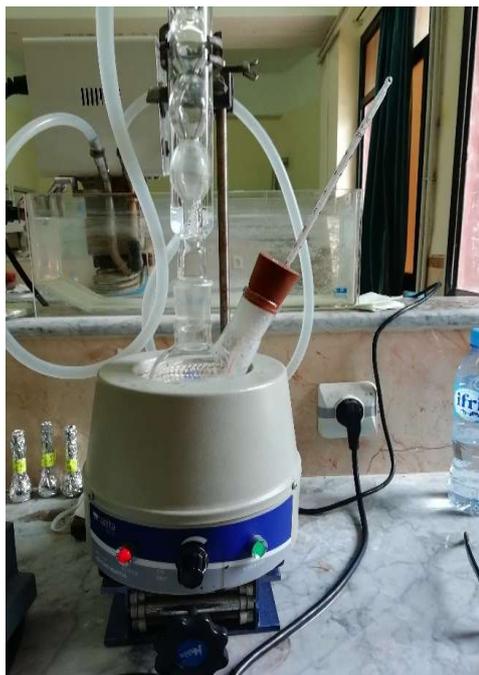
### II.3.2 La méthode du chauffage à reflux :

Cette technique est utilisée pour accélérer une réaction trop lente à température ambiante.

#### • Principe :

La circulation d'eau dans le réfrigérant à boule, permet de refroidir les vapeurs formées lors du chauffage, provoquant leur liquéfaction. Le liquide résultant retombe dans le ballon, c'est le reflux. Il n'y a donc pas de pertes de matières au cours de ce type de chauffage.

- Le reflux consiste à chauffer le mélange réactionnel pendant une durée spécifique, tout en refroidissant continuellement la vapeur, à l'aide d'un condenseur. Les vapeurs produites au-dessus de la réaction subissent continuellement une condensation, retournant dans le ballon sous forme de condensat. De cette façon, il garantit que la température de la réaction reste constante.
- Les réactifs pour les expériences de reflux peuvent être solides et liquides, ou les deux liquides. La température à laquelle la réaction est chauffée dépend des points d'ébullition des solvants.



Le condenseur est toujours complètement rempli d'eau pour assurer un refroidissement efficace. Les vapeurs qui se dégagent du mélange réactionnel liquide passent de la phase gazeuse à la phase liquide en raison de la perte de chaleur. Cela fait alors retomber le solvant liquide dans le ballon à fond rond.

### • Le monde opératoire :

On introduit 0,797g d'oxyde de titane  $TiO_2$  et 0,104g d'acide malonique  $C_3H_4O_4$  dans un ballon. Le mélange est placé dans 100 mL d'eau bidistillée, ensuite chauffé sous reflux à  $60^\circ C$  pendant 4 heures.

Le mélange réactionnel est ensuite filtré, le précipité est refroidi lentement à température ambiante et on met le filtrat dans l'étuve à  $60^\circ C$  jusqu'à l'obtention d'un précipité, et on répète cette dernière étape jusqu'à la disparition de ce filtrat.

## Partie B : L'étude par spectroscopie IR

### Introduction :

La matière interagit avec les ondes électromagnétiques. La spectroscopie est l'étude des interactions entre la lumière et la matière. Elle permet de déterminer la nature et la concentration d'espèces chimiques présentes dans un échantillon de matière.

### II.1. Spectroscopie infrarouge :

#### II.1.1. Définition :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse utilisée pour la caractérisation des composés et l'identification des groupements fonctionnels dans les molécules organiques. Elle exprime l'interaction des radiations électromagnétiques avec les différentes parties de la molécule, les radiations font vibrer les liaisons entre les atomes de la molécule. Cette méthode est basée sur l'absorption de l'énergie lumineuse par la matière, elle met en œuvre des transitions entre les niveaux vibrationnels d'une molécule. La radiation (IR) se situe dans la partie du spectre électromagnétique compris entre la région visible et la région des micro-ondes et son rayonnement est partagé en trois parties :

- IR moyenne entre ( $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ ).
- IR proche s'étend de ( $12500$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ ).
- IR lointain ( $400$  à  $10\text{ cm}^{-1}$ ).

#### II.1.2. Aspect théorique :

##### Principe :

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Il y a absorption lorsque l'énergie des photons incidents correspond à celle d'une transition permise entre deux niveaux d'énergie vibrationnels des groupements chimiques caractéristiques des molécules du matériau. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule en particulier de sa symétrie. Pour qu'une vibration soit active, il faut qu'elle entraîne une variation du moment dipolaire de la molécule. [10]

- La lumière infrarouge est une radiation de nature électromagnétique située dans le domaine de nombre d'ondes inférieurs à  $12500\text{ cm}^{-1}$ . Le proche IR (**NIR**) ( $12500\text{ cm}^{-1}$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ ), l'IR moyen (**MIR**) ( $4000\text{ cm}^{-1}$ - $400\text{ cm}^{-1}$ ), l'IR lointain (**FIR**) inférieur à  $400\text{ cm}^{-1}$ .

- Le domaine moyen infrarouge est le plus utilisé en spectroscopie, on en distingue trois grandes régions : de 4000-2000 $\text{cm}^{-1}$ (stretching), de 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$  (bending) et de 1500-600  $\text{cm}^{-1}$ .

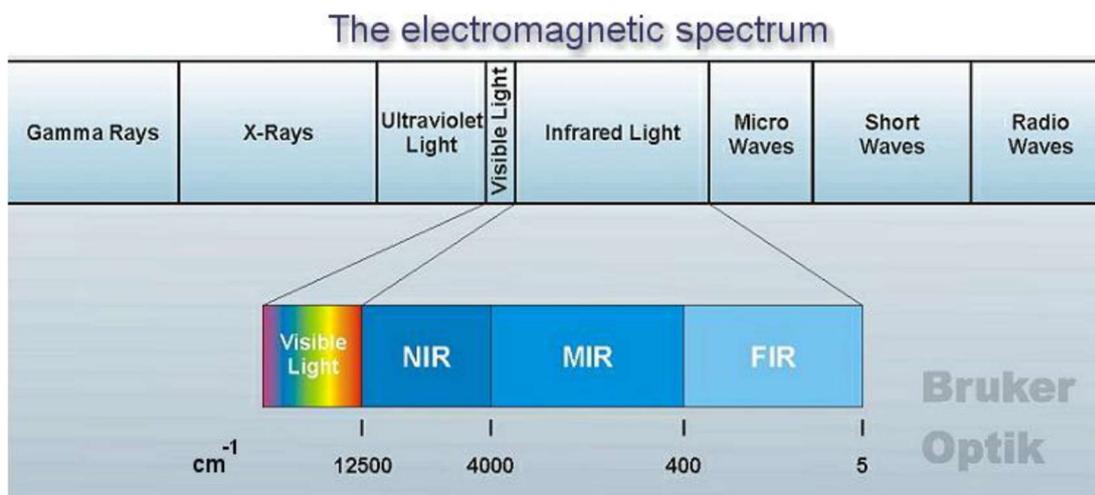


Figure II .1.3. Spectre du rayonnement électromagnétique.

### II.1.3 Théorie vibrationnelle :

Dans les molécules, les atomes sont liés entre eux par des énergies de liaison, caractéristiques de chaque type de liaison. Ces énergies de liaisons sont sensibles aux radiations électromagnétiques (faisceaux infrarouge) qui vont provoquer des vibrations dans la molécule (déformation, rotation...), en absorbant une partie de l'énergie de rayonnement. On obtient donc des bandes d'absorption caractéristiques des vibrations. En faisant défiler les longueurs d'ondes, on obtient ainsi le spectre complet de toutes les vibrations du produit analysé.

#### Fréquence de vibration :

On peut modéliser une molécule diatomique par deux sphères de masses  $m_1$  et  $m_2$  représentant les deux atomes, et un ressort de raideur  $k$  (constante de force généralement en  $\text{N.m}^{-1}$ ), symbolisant la liaison chimique. C'est le modèle de l'oscillateur harmonique : si on écarte les deux sphères d'une valeur  $x_0$  par rapport à la distance d'équilibre, et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui est fonction de la constante de raideur du ressort  $k$  et des masses  $m_1$  et  $m_2$ . La fréquence de vibration de l'oscillateur harmonique est donnée par la loi Hooke :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}$$

$\mu$  est la masse réduite du système :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Sachant que :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/\mu}$$

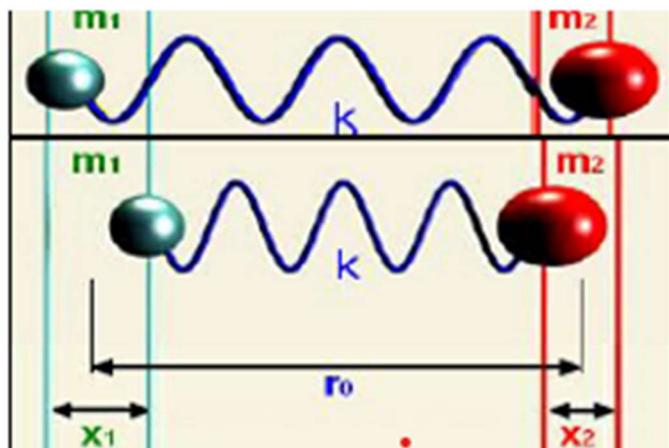


Figure II.14 - Modèle simple d'une molécule diatomique.

### Les types de vibration :

La majorité des vibrations fondamentales des molécules organiques se trouvent dans le moyen IR, les deux principaux types de vibration.

Les vibrations d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison A-B, noté AB stretching.

Les vibrations de déformation correspondant à la variation d'un angle de valence, noté BAC bending.

Les transitions vibrationnelles de déformation sont de plus faible énergie que les transitions vibrationnelles d'élongation.

L'élongation : Il s'agit de vibration ayant lieu le long de l'axe de la liaison. Il y a deux types d'élongations symétriques et d'élongations antisymétriques.



Figure II.15 : Les types de vibration d'élongations

La déformation : Ce sont des vibrations caractérisées par une modification de l'angle de liaison.

Les déformations dans le plan : rotation plane et cisaillement.

Les déformations hors du plan : balancement et torsion.

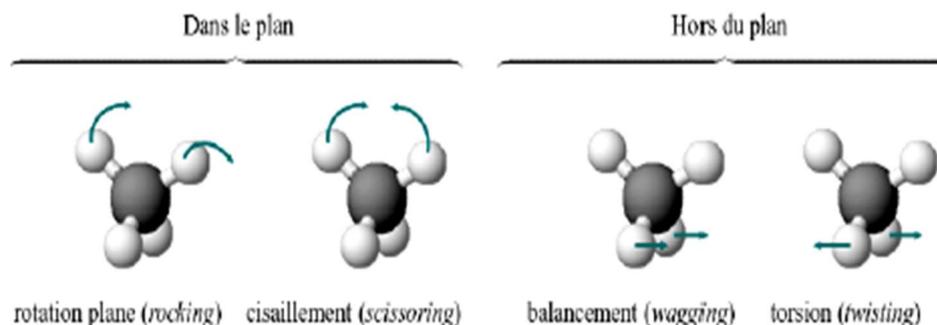


Figure II.16 : Les types de vibrations de déformation.

## II.2. Aspect instrumental :

### II.2.1. Appareillage :

L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier balayant le domaine de fréquence allant de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Il comporte essentiellement les éléments suivants :

- Source de rayonnement
- Compartiment à échantillon
- Miroirs (fixe et mobile)
- Diviseur optique
- Détecteur

#### II.2.1.1. Principe :

Lorsqu'une molécule absorbe l'énergie fournie par une radiation électromagnétique correspondant au domaine de l'IR, celle-ci sera animée de mouvement de vibration de ses liaisons, ce qui permet de passer de l'état énergétique fondamental à un état énergétique supérieur (état excité). Cette absorption se traduit par des bandes caractéristiques, de chaque fonction présente dans le composé organique étudié, à une fréquence donnée.

Pour réaliser l'analyse, on utilise un spectrophotomètre à double faisceau, le rayon de lumière infrarouge produit est séparé en deux faisceaux. L'un passe au travers de l'échantillon, l'autre au travers d'une référence qui est parfois le composé dans lequel l'échantillon a été dissous.

Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu est tracé.

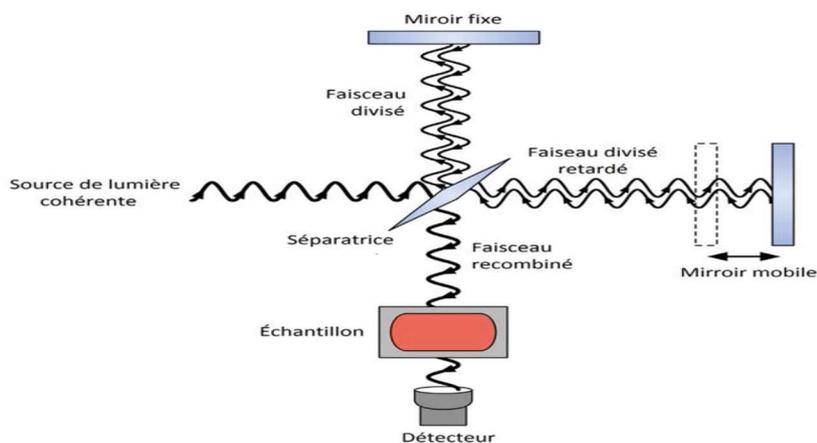


Figure. II.18 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR.

### II.3. Application :

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour :

- L'identification des groupements fonctionnels d'un produit inconnu.
- Le suivi du processus réactionnel par l'observation de la disparition ou de l'apparition des bandes caractérisation des groupements.

## Chapitre III : Résultats et discussion.

## Introduction :

Dans ce chapitre, on a utilisé la technique d'analyse physico-chimique, la spectroscopie d'absorption (IR) pour caractériser les complexes obtenus. Généralement dans une l'étude par spectroscopie d'absorption dans le domaine infrarouge, l'attention est portée essentiellement à l'intervalle de fréquences  $1300\text{ cm}^{-1}$  à  $1600\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation du groupement carboxylique  $\text{COO}^-$ .

### III.1. Discussion des résultats de la spectroscopie infrarouge :

#### III.1.1. Méthode par agitation :

A partir du chlorure de cobalt hexa hydrate :

MH1 :

$2\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 \longrightarrow$  des cristaux rouges.

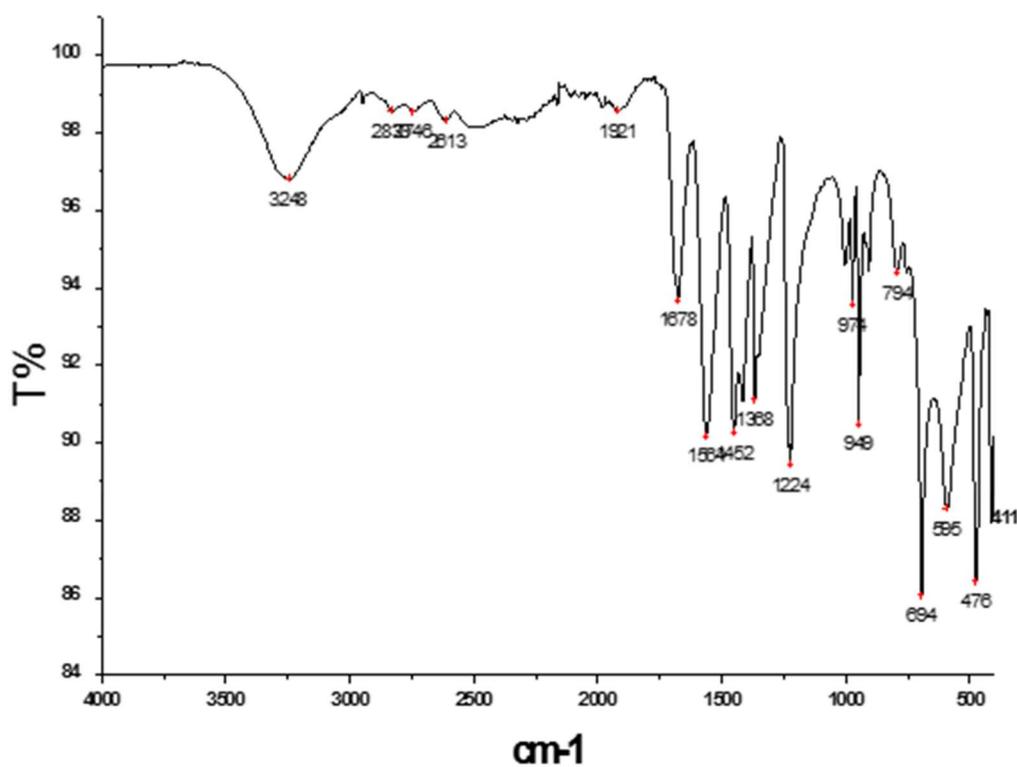


Figure III.1. Spectre IR de MH 1

Le spectre IR du complexe MH1 présente les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous

**Tableau III.1** : Principales bandes IR caractéristiques du complexe MH 1

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité de l'absorption
3248	$\nu$ (O-H)	Faible–Large
1678	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Faible–Fine
1564	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1452	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1368	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1224	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
694	$\gamma$ (CH <sub>2</sub> )	Moyenne–Fine
476	$\nu$ (Co-O)	Moyenne–Fine
411	$\nu$ (Co-O)	Moyenne–Fine

Le spectre IR du complexe MH 1 (Figure III. 1), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ . Trois bandes intenses vers  $1678 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1564 \text{ cm}^{-1}$  et  $1452 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique ( $\nu_{\text{as}}$ ), et deux bandes intenses vers,  $1368 \text{ cm}^{-1}$  et  $1224 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ ), et une bande vers  $411 \text{ cm}^{-1}$  est observée et elle correspond à la liaison métal-oxygène (Co-O).

De plus une bande faible à  $3248 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui indique la présence de molécules d'eau.

Les spectres IR de MH1, MHF1, MH2 et MH5 sont identiques, ce qui montre que ces spectres correspondent au même complexe (Figure III.2).

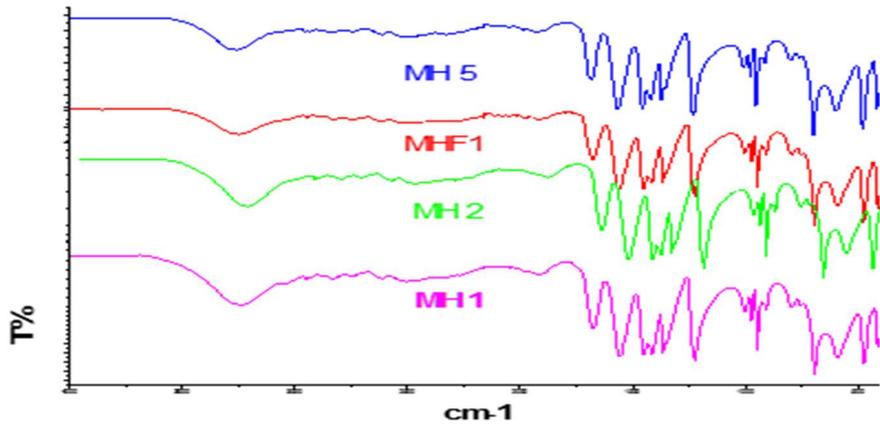


Figure III.2. Superposition des spectres IR de MH1, MHF1, MH2 et MH5.

A partir du chlorure de cobalt hexahydrate

MH3 :

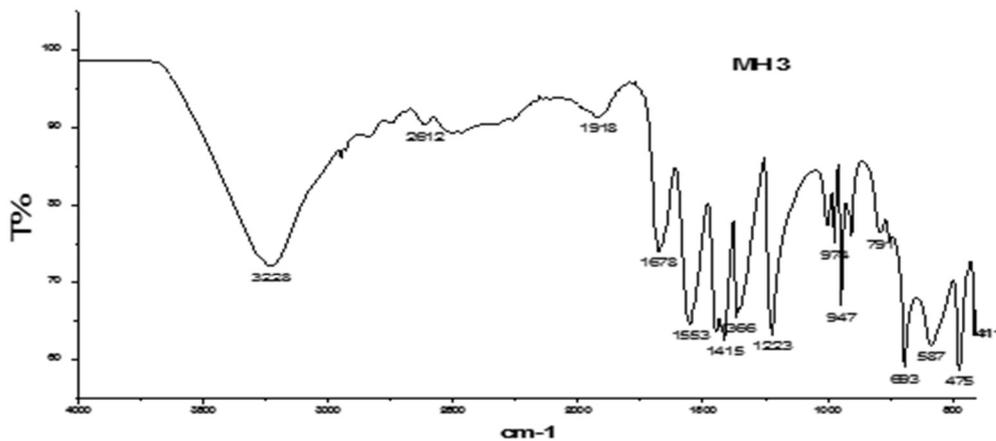


Figure III.3. Spectre IR chlorure de MH3

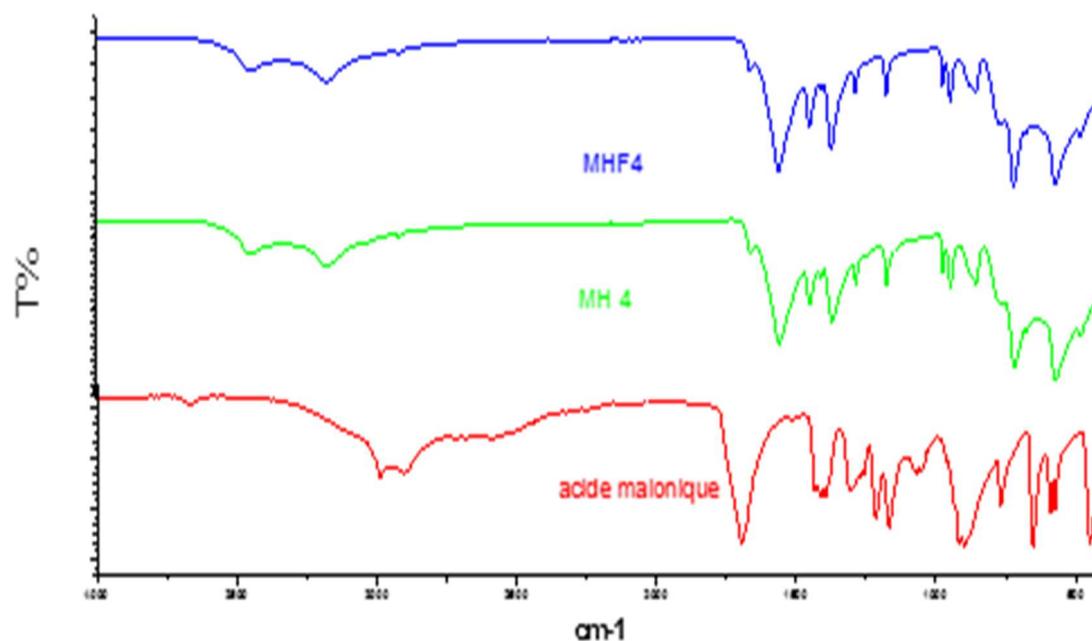
Le spectre IR du complexe MH3 présente les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes de dicarboxylate. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous

**Tableau III.3.** : Principales bandes IR caractéristiques du complexe MH3.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité de l'absorption
3228	$\nu$ (O-H)	Moyenne–Large
1678	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Large
1553	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1415	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1366	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Forte–Large
1223	$\nu$ (C-O)	Moyenne–Fine
693	$\gamma$ (CH <sub>2</sub> )	Forte–Fine
475	$\nu$ (Co-O)	Moyenne–Fine
411	$\nu$ (Co-O)	Moyenne–Fine

Le spectre IR du complexe MH3 (figure III.2), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ . Deux bandes intenses vers  $1678 \text{ cm}^{-1}$  et  $1553 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique ( $\nu_{\text{as}}$ ), et deux bandes intenses vers  $1415 \text{ cm}^{-1}$  et  $1366 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ ), et deux bandes d'absorption vers  $411 \text{ cm}^{-1}$  est observées et elle correspond à la liaison métal-oxygène (Co-O).

La superposition du spectre IR de MH4 avec le spectre IR de MHF4 (Figure III.4), montre que les deux spectres sont identiques. Cependant, une comparaison avec le spectre IR de l'acide malonique montre qu'il ne s'agit pas du ligand malonate.



**Figure III.4.** Superposition des spectres IR de MH4, MHF4 et AM.

Le spectre IR du complexe MH4 présente les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

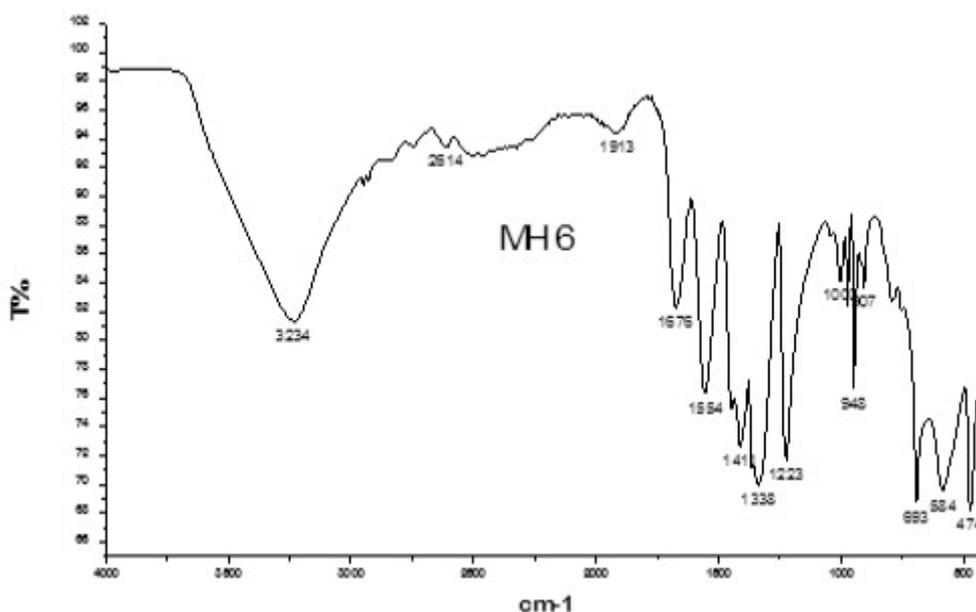
**Tableau III.4.** : Principales bandes IR caractéristiques du complexe MH4.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité de l'absorption
3177	$\nu$ (O-H)	Faible–Large
1558	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Large
1370	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
943	$\gamma$ (O-H)	Forte–Fine
716	$\gamma$ (CH <sub>2</sub> )	Moyenne–Fine
568	$\nu$ (Co-O)	Moyenne–Fine
475	$\nu$ (Co-O)	Moyenne–Large

Le spectre IR du complexe MH4 (figure III.4), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ . Une bande intense vers  $1558 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique ( $\nu_{\text{as}}$ ), et une bande intense vers  $1370 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ ). Deux bandes vers  $568 \text{ cm}^{-1}$  et  $475 \text{ cm}^{-1}$  sont observées qui correspondent à la liaison métal-oxygène (Co-O). De plus une bande faible à  $3177 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui indique la présence de molécule d'eau.

### A partir nitrate de cobalt hexahydrate

**MH6 :**



**Figure III.5.** Spectre IR de MH6

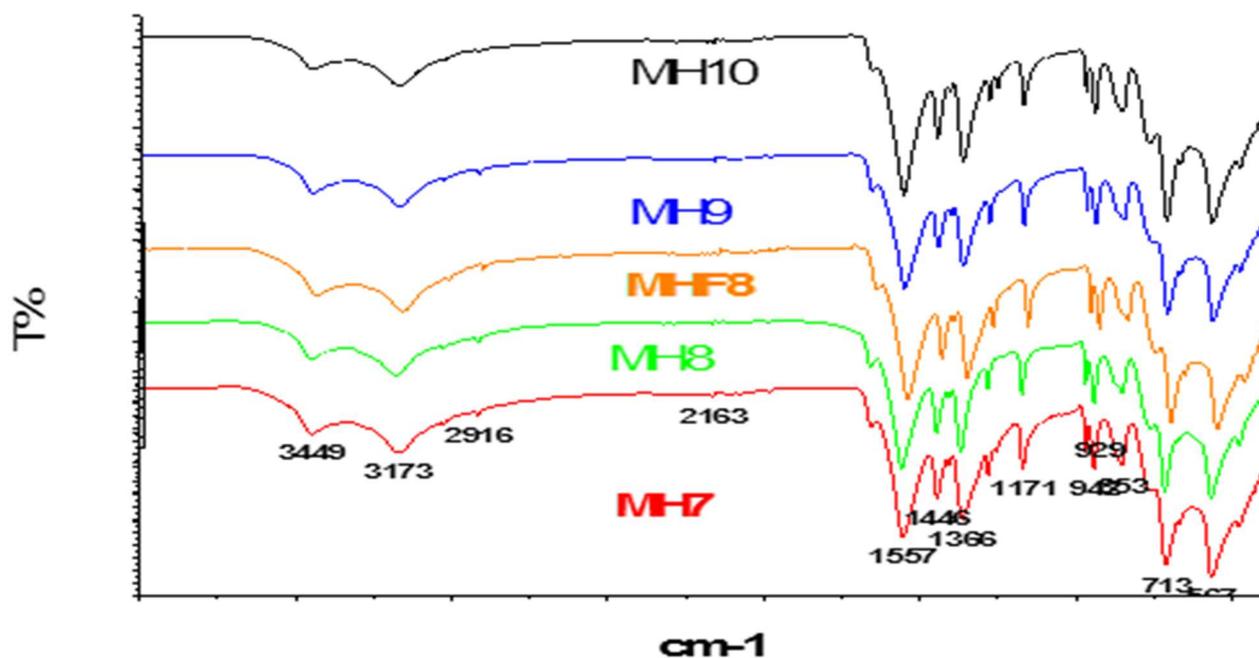
Le spectre IR du complexe MH6 présente les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.5.** : Principales bandes IR caractéristiques du complexe MH6.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité de l'absorption
3234	$\nu$ (O-H)	Faible–Large
1554	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Large
1412	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Large
1338	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1223	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
948	$\gamma$ (O-C-O)	Moyenne–Large
474	$\nu$ (Co-O)	Moyenne–Large
411	$\nu$ (Co-O)	Forte–Fine

Le spectre IR du complexe MH6 (figure III.5), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ . Une bande intense vers  $1554 \text{ cm}^{-1}$  et  $1412 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique ( $\nu_{\text{as}}$ ), et trois bandes intenses vers  $1338 \text{ cm}^{-1}$  et  $1223 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ ). Deux bandes vers  $474 \text{ cm}^{-1}$  et  $411 \text{ cm}^{-1}$  sont observées qui correspondent à la liaison métal-oxygène (Co-O). De plus une bande faible à  $3234 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui indique la présence de molécule d'eau.

Les superpositions des spectres IR de MH7, MH8, MHF8, MH9 et MH10, montrent que les spectres sont identiques.



**Figure III.6.** Superposition des spectres IR de MH7, MH8, MHF8, MH9 et MH10.

Les spectres IR de MH7, MH8, MHF8, MH9 et MH10 présentent les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes de malonates. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.6.** : Principales bandes IR caractéristiques des complexes MH7, MH8 et MHF8, MH9, MH10.

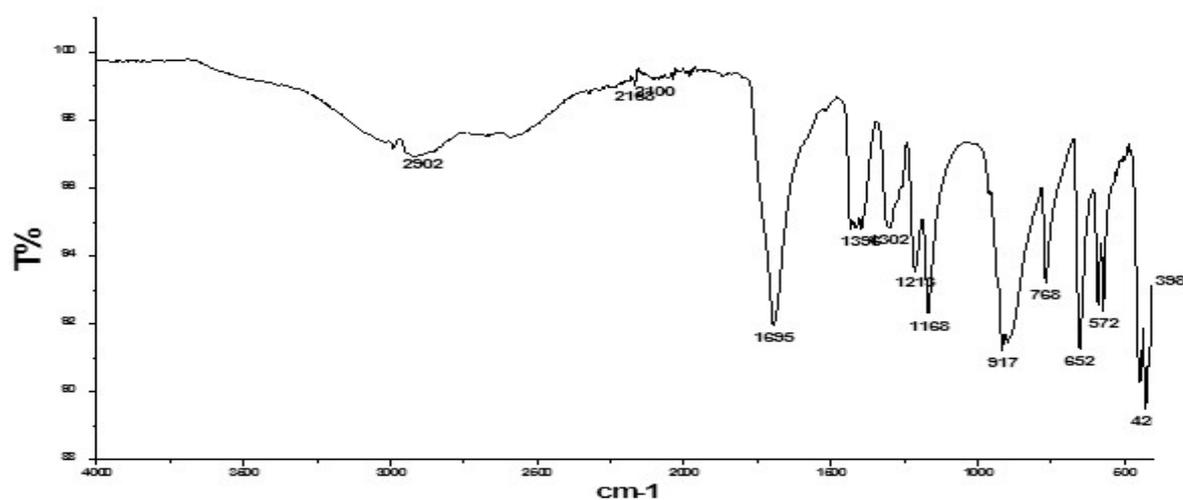
Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité de l'absorption
3173	$\nu$ (O-H)	Faible–Large
1557	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1447	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Forte–Fine
1366	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Forte–Fine
713	$\gamma$ (CH <sub>2</sub> )	Forte–Fine
567	$\nu$ (Co-O)	Moyenne–Fine

Les spectres IR des complexes MH7, MH8, MHF8, MH9 et MH10 (figure III.6), présentent les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ . Deux bandes intenses vers  $1557 \text{ cm}^{-1}$  et  $1447 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique ( $\nu_{\text{as}}$ ), et une bande intense vers  $1366 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ ), et une bande vers  $567 \text{ cm}^{-1}$  est observée qui correspond à la liaison métal-oxygène (Co-O). De plus une bande faible à  $3173 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui indique la présence de molécule d'eau.

**A partir chlorure de zinc :**

**MH12 :**

**$2\text{Zn Cl}_3 + 2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 \longrightarrow$  Poudre blanchâtre.**



**Figure III.7.** Spectre IR de MH12.

Le spectre IR de complexe MH12 présente les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

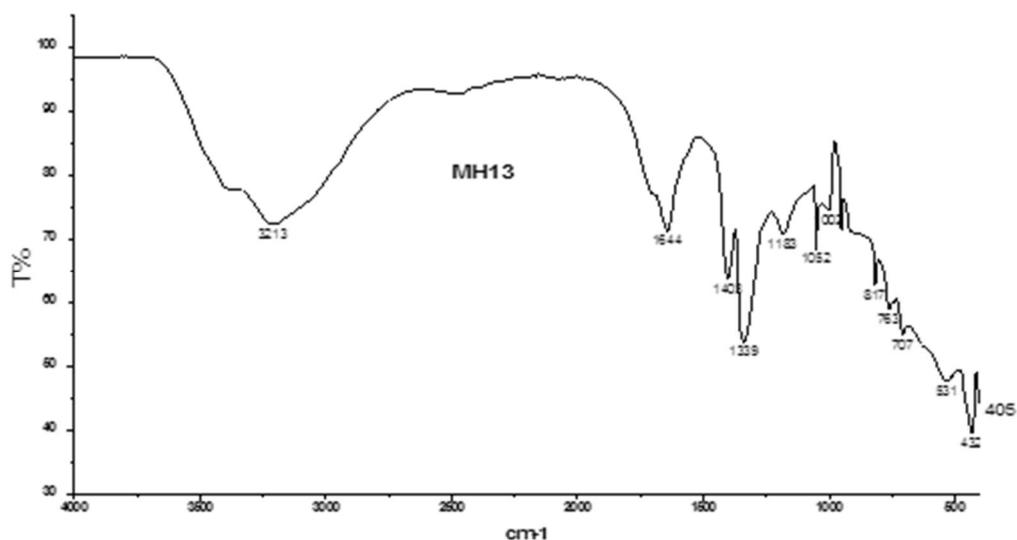
**Tableau III.7.** : Principales bandes IR caractéristiques du complexe MH12.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité de l'absorption
2902	$\nu$ (O-H)	Faible–Large
1695	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1396	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Moyenne–Large
1302	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Moyenne–Large
1168	$\nu$ (C-C)	Forte–Fine
572	$\nu$ (Zn-O)	Forte–Fine
428	$\nu$ (Zn-O)	Forte–Fine

Le spectre IR du complexe MH12 (figure III.7), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ . Une bande intense vers  $1695 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique, et deux bandes intenses vers  $1396 \text{ cm}^{-1}$  et  $1302 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ ), et deux bandes vers  $572 \text{ cm}^{-1}$  et  $428 \text{ cm}^{-1}$  sont observées qui correspondent à la liaison métal-oxygène (Zn-O). De plus une bande faible à  $2902 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui indique la présence de molécule d'eau.

**A partir nitrate de cuivre trihydrate.**

**MH13 :**



**Figure III.8.** Spectre IR de MH13.

Le spectre IR de complexe MH13 présente les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.8.** : Principales bandes IR caractéristiques du complexe MH13.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité de l'absorption
3213	$\nu(\text{O-H})$	Faible–Large
1644	$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$	Moyenne–Fine
1403	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$	Moyenne–Large
1339	$\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$	Moyenne–Large
1052	$\nu_{\text{s}}(\text{C-C})$	Moyenne–Large
405	$\nu(\text{Cu-O})$	Forte–Fine

Le spectre IR du complexe MH13 (figure III.8), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ . Une bande intense vers  $1644 \text{ cm}^{-1}$

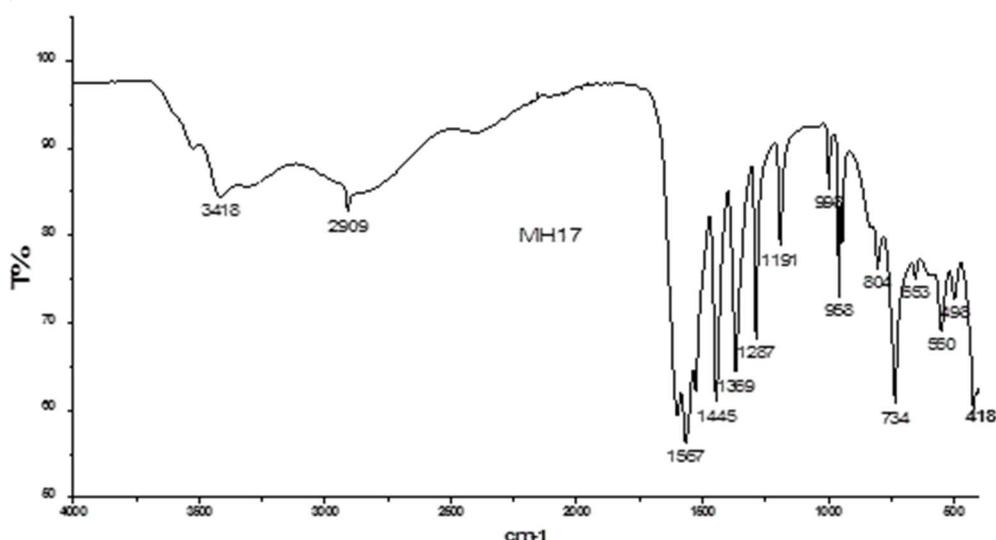
correspondant à la vibration d'élongation asymétrique ( $\nu_{as}$ ), et deux bandes intenses vers  $1403\text{ cm}^{-1}$  et  $1339\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique ( $\nu_s$ ). Une bande vers  $405\text{ cm}^{-1}$  est observée qui correspond à la liaison métal-oxygène (Cu-O).

De plus une bande faible à  $3213\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui indique la présence de molécule d'eau

### A partir de chlorure de fer :

**MH17 :**

$\text{Fe Cl}_3 + \text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}_4 \longrightarrow$  une couche mince blanche.



**Figure III.9.** Spectre IR de MH17

Le spectre IR du complexe MH17 présente les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III.9.** : Principales bandes IR caractéristiques du complexe MH17.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité de l'absorption
3418	$\nu$ (O-H)	Faible–Large
1567	$\nu_{as}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1445	$\nu_{as}$ (O-C-O)	Moyenne–Large
1369	$\nu_s$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1287	$\nu_s$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
958	$\gamma$ ( $\text{CH}_2$ )	Faible–Fine

734	$\gamma(\text{CH}_2)$	Forte-Fine
550	$\nu(\text{Fe-O})$	Moyenne-Fine
418	$\nu(\text{Fe-O})$	Forte-Fine

Le spectre IR du complexe MH17 (figure III.9), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ .

Deux bandes intenses vers  $1567\text{ cm}^{-1}$  et  $1445\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique ( $\nu_{\text{as}}$ ), et deux bandes intenses vers  $1369\text{ cm}^{-1}$  et  $1287\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ ), et deux bandes d'absorption vers  $550\text{ cm}^{-1}$  et  $418\text{ cm}^{-1}$  sont observées qui correspondent à la liaison métal-oxygène (Fe-O). De plus une bande faible à  $2909\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui indique la présence de molécule d'eau.

### A partir chlorure de Manganèse tétrahydrate :

#### MH18 :

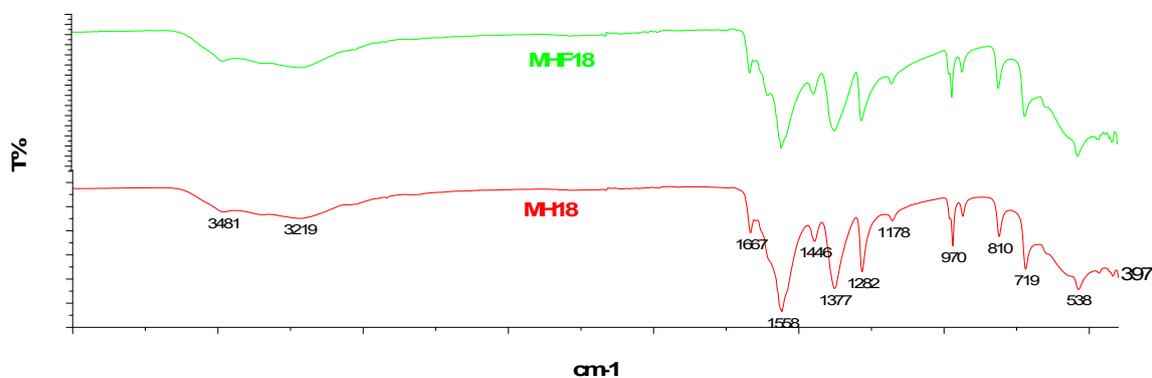


Figure III.10. Spectre IR de MH18 et MHF18.

Le spectre IR du complexe MH18 et MHF18 présente les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.10.** : Principales bandes IR caractéristiques du complexe MH18 et MHF18.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité de l'absorption
3219	$\nu$ (O-H)	Faible–Large
1558	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1377	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1282	$\nu$ (C-O)	Moyenne–Fine
970	$\gamma$ (CH <sub>2</sub> )	Moyenne–Fine
538	$\nu$ (Mn-O)	Faible–Fine
398	$\nu$ (Mn-O)	Faible–Fine

Le spectre IR du complexe MH18 et MHF18 (figure III.10), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ . Une bande d'absorption intense vers  $1558 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique ( $\nu_{\text{as}}$ ), et une bande intense vers  $1377 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ ), et deux bandes vers  $538 \text{ cm}^{-1}$  et  $398 \text{ cm}^{-1}$  sont observées qui correspondent à la liaison métal-oxygène (Mn-O). De plus une bande faible à  $3219 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui indique la présence de molécule d'eau.

A partir de l'acétate de manganèse tétrahydrate :

MH19 :

$\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 \longrightarrow$  cristaux fins blanc après agitation.

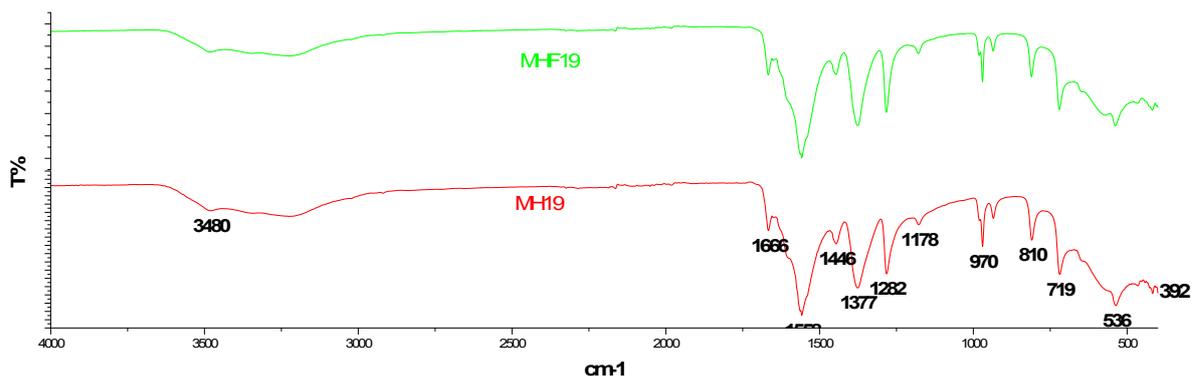


Figure III.11. Spectre IR de MH19 et MHF19.

Le spectre IR du complexe MH19 et MHF19 présente les principales bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation des complexes. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.11. : Principales bandes IR caractéristiques du complexe MH19 et MHF19.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Intensité de l'absorption
3480	$\nu$ (O-H)	Faible–Large
1666	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1558	$\nu_{\text{as}}$ (O-C-O)	Moyenne–Fine
1377	$\nu_{\text{s}}$ (O-C-O)	Moyenne–Large
1282	$\nu$ (C-O)	Moyenne–Fine
970	$\gamma$ (CH <sub>2</sub> )	Forte–Fine

719	$\gamma(\text{CH}_2)$	Moyenne-Fine
536	$\nu(\text{Mn-O})$	Moyenne-Large
392	$\nu(\text{Mn-O})$	Faible-Large

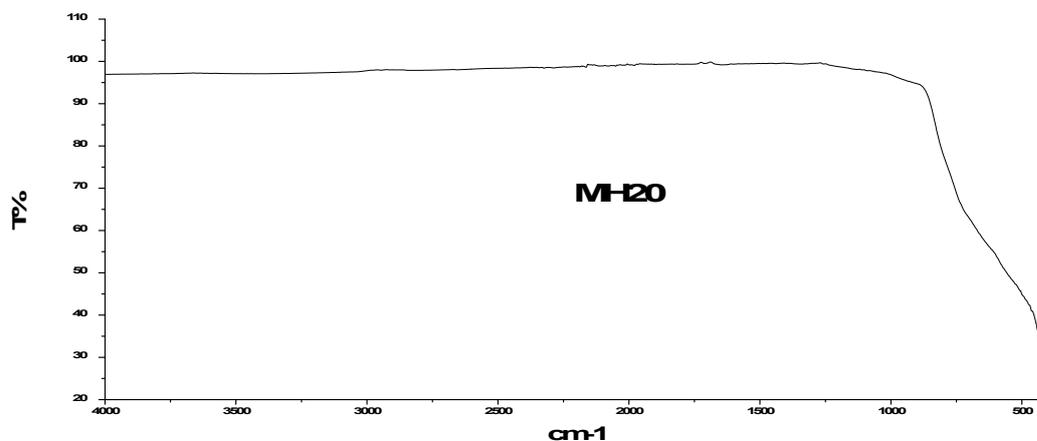
Le spectre IR du composé MH19 et MHF19 (figure III.11), présente les deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ .

Deux bandes intenses vers  $1666\text{ cm}^{-1}$  et  $1558\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique ( $\nu_{\text{as}}$ ), et une bande intense vers  $1377\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{s}}$ ) et deux bandes vers  $536\text{ cm}^{-1}$  et  $392\text{ cm}^{-1}$  sont observées qui correspondent à la liaison métal-oxygène (Mn-O). De plus une bande faible à  $3480\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H qui indique la présence de molécule d'eau.

### III.1.2. Méthode de reflux :

**A partir l'oxyde de titane :**

**$\text{Ti O}_2 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 \longrightarrow$  une poudre blanchâtre.**



**Figure III.12.** Spectre IR MH20

Le spectre IR obtenu montre bien qu'il ne s'agit d'un complexe de malonate, c'est certainement un composé inorganique.

En utilisant les spectres IR nous avons calculé l'écart  $\Delta\nu$  entre les fréquences asymétrique et symétrique du groupement ( $\text{COO}^-$ ),  $[\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ , pour nous aider à déterminer le mode de coordination.

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

**Tableau III.12** : les différents modes de coordinations des composés synthétisé.

Composés	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$	Mode de coordination
<b>MH1</b>	1564 1452	1368	196 84	-Pontant -Bidentate
<b>MH3</b>	1678 1553	1366	312 187	-Monodentate -Pontant
<b>MH4</b>	1558	1370	180	-Pontant
<b>MH6</b>	1554	1338	261 216	-Monodentate -Monodentate
<b>MH7</b> <b>MH8</b> <b>MHF8</b> <b>MH9</b> <b>MH10</b>	1557	1366 1302	191 255	-Pontant - Monodentate
<b>MH12</b>	1695	1396 1302	299 393	- Monodentate - Monodentate
<b>MH13</b>	1644	1403 1339	204 305	- Monodentate - Monodentate
<b>MH17</b>	1567 1445	1369	198 76	-Pontant -Bidentate
<b>MH18</b>	1558	1377	181	-Pontant
<b>MH19</b>	1666 1558	1377	289 181	- Monodentate -Pontant

## Conclusion :

A l'issue de cette étude, nous avons pu synthétiser et caractériser par spectroscopie infrarouge 11 complexes à base du ligand dicarboxylique (l'acide de malonique) obtenus à partir de neuf sels métalliques : chlorure de cobalt, nitrate de cobalt, chlorure de zinc, nitrate de zinc, nitrate de fer, chlorure de fer, sulfate de fer, nitrate de cuivre et chlorure de manganèse, en utilisant deux méthodes de synthèse : méthode douce (sous agitation) et la méthode par chauffage à reflux.

L'analyse des spectres IR et la comparaison avec le ligand utilisé ont donné les résultats suivants :

1. Les spectres IR des complexes de malonate de cobalt obtenus à partir de chlorure de cobalt, nous ont permis de déduire que seulement trois complexes sont différents (MH1, MH3, MH4) en comparant avec d'autres découverts et qui ont été déjà synthétisés, on a trouvé les mêmes résultats avec des paramètres différents.
2. Pour les complexes malonates obtenus à partir de nitrate de cobalt, nous avons constaté que seulement deux complexes sont différents (MH6, MH7).
3. Pour les complexes malonate de zinc obtenu à partir de chlorure de zinc, nous avons obtenu seulement un seul complexe qui est (MH12).
4. Pour les complexes malonate de cuivre obtenu à partir de nitrate de cuivre, un seul a pu être obtenu, il s'agit de (MH13).
5. Pour les complexes malonate de cuivre obtenu à partir de chlorure de cuivre, nous avons synthétisé un complexe (MH15).
6. Pour les complexes malonate de fer obtenu à partir de nitrate de fer, nous avons obtenu le complexe (MH16).
7. Pour les complexes malonate de fer obtenu à partir de chlorure de fer, également un seul complexe (MH17) a été synthétisé.
8. Pour les complexes malonate de manganèse obtenu à partir de chlorure de manganèse, nous avons obtenu le complexe (MH18).
9. Pour les complexes malonate de manganèse obtenu à partir de l'acétate de manganèse, nous avons obtenu le complexe (MH19).

De plus les spectres IR, nous ont permis de proposer des modes de coordination pour les complexes obtenus :

- ✓ Le malonate de cobalts (MH1) a deux types de coordination qui sont le bidentate et le pontant.
- ✓ Le composé (MH4) a un seul mode de coordination pontant.
- ✓ Le composé (MH3) a deux types de coordination, le pontant et le monodentate.
- ✓ Les composés (MH7, MH8, MH8F, MH9, MH10) ont deux types de coordination, le monodentate et le pontant.
- ✓ Les composés (MH12, MH13, MH14, MH15, MH16) ont un seul mode de coordination, il s'agit du monodentate.
- ✓ Le composé (MH17) a deux types de coordination, le pontant et le bidentate.
- ✓ Le composé (MH18) a un seul mode de coordination le pontant.

# Références bibliographiques

- [1] B. Moulton ; M. J. Zaworotko. **(2001)**. *Chem. Rev*, 101, 1629.
- [2] S. Dalai. **(2011)**. *Journal of Physical Sciences*, 15, 223.
- [3] T. K. Maji ; S. Sain ; G. Mostafa ; T.-H. Lu ; J. Ribas ; M. Monfort ; N. R. Chaudhuri. **(2003)**. *Inorganic Chemistry*, 42, 709.
- [4] Y.-Q. Zheng ; H.-Z. Xie. **(2004)**. *J. Coord. Chem.*, 57, 1537.
- [5] C. Ruiz-Pérez ; J. Sanchiz ; M. Hernandez-Molina ; F. Lloret ; M. Julve. **(2000)**. *Inorganic Chemistry*, 39, 1363.
- [6] F. S. Delgado ; J. Sanchiz ; C. Ruiz Pérez ; F. Lloret ; M. Julve. **(2004)**. *Cryst EngComm*. 6, 443.
- [7] S. M. Saadeh ; K. L. Trojan ; J. W. Kampf ; W. E. Hatfield ; V. L. Pecoraro. **(1993)**. *Inorganic Chemistry*, 32, 3034.
- [8] X.-C. Fu ; M.-T. Li ; C.-G. Wang ; X.-Y. Wang. **(2006)**. *Acta Cryst.*, C62, m13.
- [9] A. Lincy ; V. Mahalakshmi ; A. J. Tinto ; J. Thomas ; K. V. Saban. **(2010)**. *Physica B*, 405, 4673.
- [10] R. M. Silverstein ; F. X. Webster ; D. J. Kiemle. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 7<sup>th</sup> Edition, **(2005)** John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-39362-2