

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie chimique

Titre

Synthèse et étude structurale du complexe organométallique (Cobalt-Nickel) par l'acide dodécanoate

Présenté par
Djefafla Rania

Devant le jury composé de

Président : M^{me} Djebabra siham
Encadreur : M^{me} Rehali Hanane
Examineur : M^{re} Gattaf tamam elhachmi

Promotion Juin 2017

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*Aux deux êtres qui me sont les plus chères au monde, qui
sont ma raison d'être et
de vivre; ma mère et mon père.
Que Dieu les garde toujours auprès de moi.*

*Celui qui a sert me donner l'espoir et le courage nécessaire
pendant mon long
trajet d'étude
A mes très chères frères et sœurs*

Ma famille

Mes amis et a toute mes connaissances

A tous mes collègues de l'Université de Biskra

Tous Sociétaires de département chimie industrielle.

Remerciements

Tout d'abord remercions Dieu tout puissant qui nous a éclairé le chemin.

*A de ce travail, nous tenons à remercier tout particulièrement Madame **Rehalí Hanane** notre encadreur durant cette année. Il nous est agréable de lui présenter l'expression de notre profonde reconnaissance pour nous avoir aidée, pour la confiance, les conseils, les suggestions et les critiques qu'elle nous prodigués tout au long de ce travail, ainsi que pour ses encouragement et pour le soin qu'elle a porté afin de faciliter la réalisation de ce travail. Nous avons pu profiter tout au long de ce travail de sa compétence scientifique et son dynamise.*

*Nos remerciements vont également au chef de département **Mer BARKATÉ**.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences et de la technologie **Med. Khider. Biskra**.*

Nos remerciements vont aussi à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

RESUME

Le complexe mixte Cobalt- nickel laurate à été préparé équimolaire par voie extractive à une température $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$. Le complexe à été caractérisé à l'aide de l'analyse granulométrie, mesures de conductance; Électronique données spectres indiquent que l'environnement octaédrique. Les spectres IR confirment la présence de bidentée anion carboxylate ($\Delta\nu = \nu_{\text{asy}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-) < 200 \text{ cm}^{-1}$) dans le complexe. La structure du se complexe cubique par analyse DRX de paramètre du maille $a=b=c= 3.95$ et $\alpha=\beta=\gamma= 90^{\circ}$.

Mots clés:

Complexe mixte , le spectre IR, spectroscopie UV-VIS, DRX.

ABSTRACT

The mixed metals (cobalt+Nickel) was prepared complex equimolar by extractively method at temperature 25°C . We have studied the characteristics of this complex using granulometry analysis, conductance measurements; Electronic spectral data indicates that the octahedral environment the IR spectra confirm the presence of bidentate carboxylate anion ($\Delta\nu = \nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-) < 200 \text{ cm}^{-1}$) in this complex . The structure of this complex analysed by the DRX technique of the parameters settings $a=b=c=3.95$ and $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ\text{C}$.

Key words:

Mixed metals , IR spectrum , UV-Vis spectroscopy , DRX.

*LISTE DES
FIGURES ET
DES
TABLEAUX*

Liste des figures

Figure I.1 : Le cobalt.....	5
Figure I.2 : Le nickel.....	5
Figure I.3 : Mécanismes d'extraction liquide-liquide des métaux.....	9
Figure I.4: Sel de Zeise.....	11
Figure I.5: Le premier composé organomagnésien.....	11
Figure I.6: La structure de résonance proposée par Kealy et Pauson en 1951.....	12
Figure I.7: la structure sandwich du ferrocène.....	14
Figure I.8: Complexe d'un ligand chélate.....	15
Figure I.9: Complexe avec un ligand ponté (OH).....	16
Figure I.10: Complexe avec ligand ambidenté.....	17
Figure I.11: Relation entre la nature de la liaison molybdène-ligand et la classe du ligand.....	21
Figure I.12: Exemple des complexes.....	21
Figure I.13: Exemple des clusters.....	25
Figure I.14: Classification de quelques métaux selon Pearson.....	26
Figure I.15: Exemple de coordinence 3 l'anion [Hgb].....	26
Figure I.16: Exemple de géométrie tétraédrique l'ion [CoCU] ²	27
Figure I.17: Exemple de coordinence 5.....	28
Figure I.18: Exemple de coordinence 6.....	28
Figure I.19: Spectres UV-VIS.....	30
Figure I.20: Chromatographie.....	31
Figure I.21: conductimètre.....	32
Figure I.22 : Banc Kofler.....	33
Figure I.23 : DRX.....	34
Figure I.24 : infrarouge.....	35
Figure I.25 : Granulométrie.....	35
Figure II.1 : Structure de l'acide laurique.....	37
Figure II.2 : plaque de CCM (chromatographie sur couche mince).....	39
Figure II.3 : plaque de CCM (complexe mixte Co-Ni lurate).....	40

Figure II.4 : La spectroscopie UV-visible du complexe mixte Co-Ni dodécanoate.....	41
Figure II.5: spectre Infrarouge de l'acide laurique (dodécanoïque).....	42
Figure II .6 : Spectre infrarouge du Complexe mixte cobalt-nickel laurate.....	43
Figure II.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X.....	44
Figure II. 8 : Distribution de la taille de particule du complexe mixte cobalt-nickel laurate.....	45

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés chimiques et physiques du cobalt et de nickel.....6

Tableau I.2 : Pourcentage de caractère ionique des liaisons M-C.....18

Tableau I.3 : préfixes des complexes.....20

Tableau I.4 : Classification des cations.....23

Tableau I.5 : Stabilité des complexes.....23

Tableau II.1 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide dodicanoïque.....38

Tableau II. 2 : Les caractéristiques du produit obtenu.....39

Tableau II.3 : Les bandes d'absorption caractéristiques pour le complexe.....43

Tableau II.4 : Les principales caractéristiques qui peuvent être extraites des complexes de taille de particule analyse.....44

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	2
CHAPITRE I :	
<i>Rappel bibliographique sur les complexes organométallique</i>	
I. 1-Introduction	4
I.2- Caractéristiques du cobalt et nickel	4
I.2.1- Le cobalt	4
I.2.2- Le nickel	5
I.2.3-Propriétés chimiques et physiques du cobalt et de nickel	6
I.3-Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux	6
I.3.1-principe de base de l'extraction liquide – liquide	6
I.3.2- Paramètre de l'extraction	7
I.3.2.1- Expression du partage	7
I.3.2.2- Rendement ou efficacité de l'extraction	8
I.3.2.3-Facteur de séparation	8
I.3.2.4-Constante de distribution K_d	9
I.3.3-Avantages et des avantages de l'extraction liquide – liquide	10
I.3.3.1-Les avantages de l'extraction liquide-liquide	10
I.3.3.2-Désavantages des extractions liquides-liquide	10
I.4- Généralités sur l'organométalliques	10
I.4.1-Historique des complexes organométallique	11
I.4.2- Définition du complexe organométallique	14
I.4.3-Les complexes de coordination	14
I.4.3.1- Les métaux de transition	14
I.4.3.2- Les ligands	15
I.4.3.2.1- Classification des ligands	15
- Les ligands chélatants	15
- Les ligands pontants	16
- Les ligands ambidentés	16

I.4.3.3 - Classification des ligands selon Green.....	17
I.4.4-Propriétés générales des composés organométalliques.....	18
I.4.4.1-Stabilité des complexes organométalliques.....	19
I.4.5- Les complexes.....	20
I.4.5.1- Types de complexes.....	21
I.4.5.2- Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des Complexes.....	22
I.4.6- Classification acide dur.....	23
I.4.6.1- Les acides durs.....	24
I.4.6.2-Les basses dures.....	24
I.4.6.3- Les acides mous.....	24
I.4.6.4-Les bases moles.....	24
I.4.6.5- Les bases limitent.....	24
I.4.7-Nombre de coordination et structures des complexes.....	25
I.4.7.1- Les complexes de coordinnence 1,2.....	25
I.4.7.2- Les complexes de coordinnence 3.....	26
I.4.7.3- Les complexes de coordinnence 4.....	26
I.4.7.4- Les complexes de coordinnence 5.....	27
I.4.7.5- Les complexes de coordinnence 6.....	28
I.4.7.6- Les complexes des coordinnences 7 à 12.....	29
I.4.8-Préparations des complexes organométalliques.....	29
I.4.9-Applications des composes.....	29
I.5- Techniques d'analyse des complexes organométalliques.....	30
I.5.1- Spectres UV-VIS.....	30
I.5.2-Chromatographie.....	30
I.5.3-La conductimètre.....	31
I.5.4- Présentation du banc Kofler.....	32
I.5.5- Prancipe de fonctionnement de DRX.....	33
I.5.6- Rayonnement infrarouge.....	34
I.5.7- Granulométrie.....	35

CHAPITRE II*Matériels et méthodes expérimentales*

II.1-But de travail	37
II.2- Les produits utilisés	37
II.3-Les solvants	38
II.4-Appareillage	38
-La chromatographie sur couche mince (CCM).....	38
II.5-Synthèse du complexe	39
II.6-Résultats et discussion	40
II.6.1- Chromatographie sur couche mince.....	40
II.6.2-Conductivité molaire.....	40
II.6.3- La spectroscopie UV-visible.....	41
II.6.4- La spectroscopie infrarouge.....	41
-Spectre infrarouge de l'acide laurique.....	41
-Spectre infrarouge de Complexe mixte cobalt –nickel caprate.....	42
II.6.5 - Spectre DRX du complexe.....	43
II.6.6-Analyse granulométrie du Complexe mixte cobalt- nickel laurate.....	44

Introduction
générale

Introduction générale

Dans l'industrie, l'extraction concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules.

L'extraction liquide-liquide utilisée dans des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement [1].

Les acides carboxyliques, largement utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et chimiques, sont des produits chimiques importants. La technologie de fermentation en particulier, a connu depuis plus d'un siècle pour la production des acides organiques, les acides ont été produits dans des solutions aqueuses. Ils ont des effets inhibiteurs graves sur le taux de conversion. Ainsi que l'existence des acides carboxyliques dans les eaux usées industrielles est un problème important de l'environnement, en raison de leur forte affinité pour l'eau[2].

La chimie organométallique occupe actuellement une grande place dans la chimie moderne grâce à la variété de ses produits et à leur vaste champ d'applications notamment dans les domaines de la synthèse organique et catalytique.

La famille des métaux-carbonyles constitue l'une des plus importantes de la chimie décomposés de coordination, car ils sont des produits de départ particulièrement utiles en chimie organométallique. Le monoxyde de carbone peut être remplacé par divers ligands. La substitution d'un ligand CO par d'autres ligands L plus donneurs, dans les complexes carbonylés des métaux de transition constitue une réaction fondamentale de la chimie organométallique. Cette réaction est très étudiée en raison de l'importance accordée aux étapes de coordination-décoordination dans de nombreux processus catalytiques [3].

Ce travail se divise en quatre sections principales: une introduction générale et une conclusion générale.

On présentera d'abord dans le premier chapitre un rappel bibliographique sur les complexes organométalliques.

Ensuite le douzième chapitre traite la synthèse et l'étude spectrale de produit de mixte (cobalt+nickel).

CHAPITRE I

Recherche

bibliographique

Sur les complexes

organométalliques

I. 1- Introduction

La séparation du cobalt et du nickel en milieu industriel utilise principalement la technique d'extraction liquide-liquide avec des agents complexant. Cette méthode est employée dans plusieurs procédés chimiques pour la production de sels inorganiques tels que les chlorures de nickel ou de cobalt. Il existe une grande variété d'agents complexant et de conditions de séparation pour effectuer l'extraction liquide-liquide du cobalt et du nickel. Ces extractants sont pour la plupart des acides phosphoriques organiques qui ont la possibilité de complexer avec le nickel ou avec le cobalt. La séparation s'effectue en utilisant deux phases; une organique qui possède une grande affinité pour l'agent complexant et une phase aqueuse.

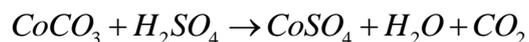
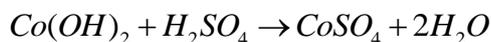
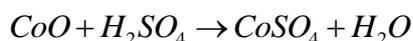
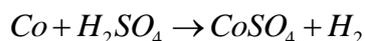
I.2- Caractéristiques du cobalt et du nickel

I.2.1- Le cobalt

Est un élément chimique de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, gris, brillant et ferromagnétique. Il ne réagit ni avec l'eau, ni avec l'air à température ambiante. Le cobalt est un élément utilisé dans les batteries, dans les alliages résistants à l'usure. En solution, le cobalt peut exister aux états d'oxydation +II et +III, l'état +II(Co^{2+}) étant considéré comme le plus stable dans la plupart des conditions environnementales.

Le sulfate de cobalt et ses formes hydratées font partie des sels de cobalt les plus courant. C'est un composé inorganique de formule CoSO_4 , c'est le sel de cobalt bivalent de l'acide sulfurique. Les formes de ce composé les plus commercialisé sont ses formes hydratées $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le sulfate de cobalt peut être obtenir à partir de plusieurs réactifs : le cobalt métallique l'oxyde de cobalt(II) et le carbonate de cobalt(II) [8].



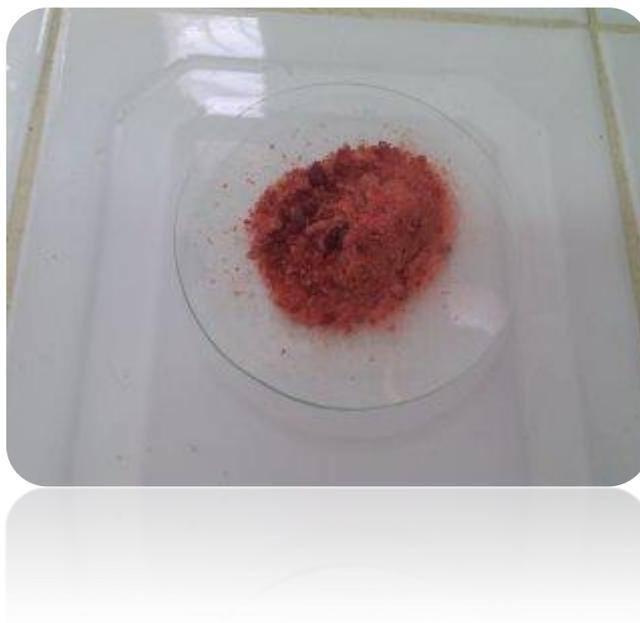


Figure I.1 : sulfate de cobalt hydraté.

I.2.2- Le nickel

Est un métal blanc argenté, brillant, dur malléable et ductile. Résiste à la corrosion, soluble dans les acides, excepté HNO_3 , ne réagit pas avec les alcaline. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer et du cuivre.

A l'état naturel, le nickel est un mélange de 5 isotopes stables ^{58}Ni (68.25%), ^{60}Ni (26.10%), ^{61}Ni (1.15%), ^{62}Ni (3.60%) et ^{64}Ni (0.90%) et de 6 autres instables [8].



Figure I.2 : sulfate de nickel hydraté .

I.2.3-Propriétés chimiques et physiques du cobalt et de nickel [8]**Tableau I.1** : Propriétés chimiques et physiques du cobalt et de nickel .

Symbole chimique	Co	Ni
Numéro atomique	27	28
Masse atomique g.mol ⁻¹	58.9332	58.71
Masse volumique g.cm ⁻³ à 20°C	8.9	8.902
Températures de fusion °C	1495	1452
Température d'ébullition °C	2927	2732
Configuration électronique	[Ar] ³ d ⁷ 4s ²	[Ar] ³ d ⁸ 4s ²
Isotopes	de 56 à 60	de 56 à 66
Conductivité électrique (S /m)	17.2*10 ^{^6}	14.3*10 ^{^6}
Conductivité thermique 0-100°C W/ (m.K)	100	90.7

I.3-Généralités sur l'extraction liquide-liquide**I.3.1-principe de base de l'extraction liquide – liquide**

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. Le processus de complexations a lieu à l'interface entre les deux liquides mis-en. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [9-10].

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que Celui de la phase aqueuse diminue. L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la Proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [11].

On peut donc écrire:

$$\begin{aligned}
 \mu_M &= \mu_{\overline{M}} \\
 \mu_M &= \mu_M^\circ + RTL_{naM} \\
 \mu_{\overline{M}} &= \mu_{\overline{M}}^\circ + RTL_{na\overline{M}} \\
 \frac{a_{\overline{M}}}{a_M} &= \text{Exp} \left[\frac{\Delta\mu^\circ}{RT} \right] = P \quad (I.1)
 \end{aligned}$$

a: activité chimique de M.

$\Delta\mu^\circ M$: enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

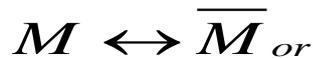
P: constante de partition.

I.3.2- Paramètre de l'extraction

I.3.2.1- Expression du partage

Généralement, une solution peut contenir plusieurs soluté .la présence de chacun d'entrée peut influencer sur extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M.

Nous supposons dans un premier temps, un partage par une simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon :



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par constante de distribution de l'espèce M entre deux phases :

$$K = \frac{\partial_{M\ org}}{\partial_M} \quad (I.2)$$

On définit les activités dans l'échelle des molarités .l'expression de l'activité de M devient alors :

$$\partial_{saq} = \frac{C_{saq} \cdot \gamma_{saq}}{C_0} \quad (I.3)$$

Avec :

γ_{saq} : Coefficient d'activité de M.

C_{saq} : concentration molaire de l'espèce M.

C_0 : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.l⁻¹

L'expression (4) devient alors :

$$K = \frac{C_{sorg} \cdot \gamma_{sorg}}{C_{saq} \cdot \gamma_{saq}} \quad (I.4)$$

Le coefficient de distribution D également appelé coefficient de partage est défini par la relation suivant :

$$D = \frac{C_{sorg}}{C_{saq}} \quad (I.5)$$

Si D est mesuré dans les conditions d'équilibre, K peut alors s'écrire :

$$K = D \frac{\gamma_{sorg}}{\gamma_{saq}} \quad (I.6)$$

Dans le cas des solutions diluées, le facteur d'activité tend vers 1 d'où :

$$1 \approx \frac{\gamma_{sorg}}{\gamma_{saq}} \quad (I.7)$$

Alors l'activité est égale à la concentration d'où :

$$K = D \quad (I.8)$$

Cette relation qui relie une constante thermodynamique K à un coefficient analytique D n'est valable que si le système ne contient qu'un seul soluté.

I. 3. 2. 2- Rendement ou efficacité de l'extraction

L'extraction liquide- liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité où le taux de cette espèce extraite en phase organique s'exprime en pourcentage (%).

$$E_M = \frac{100C_{M,org} \cdot V_{M,aq}}{(C_{M,org} \cdot V_{M,org} + C_{M,aq} \cdot V_{M,aq})} = \frac{100D_M}{\left[D_M + \left(\frac{V_{M,aq}}{V_{M,org}} \right) \right]} \quad (I.9)$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux $\left(\frac{V_{M,aq}}{V_{M,org}} \right) = 1$

$$E_M = \frac{100D_M}{(D_M + 1)} \quad (I.10)$$

I. 3.2.3-Facteur de séparation

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité α_{MN} de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs D_M et D_N établis dans les mêmes conditions

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (I.11)$$

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M .

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N .

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité [11].

I.3.2.4-Constante de distribution K_d

La constante qui décrit la distribution entre deux phases, d'une espèce chimique bien définie du soluté (par exemple la forme moléculaire) s'appelle la constante de partage ou constante de partition (ou même, la constante de distribution). Lorsqu'un soluté M est distribué entre deux phases (aqueuse et organique) et est à l'équilibre avec $[A]_{aq}$ et $[A]_{org}$ les concentrations dans les phases aqueuse et organique, respectivement.

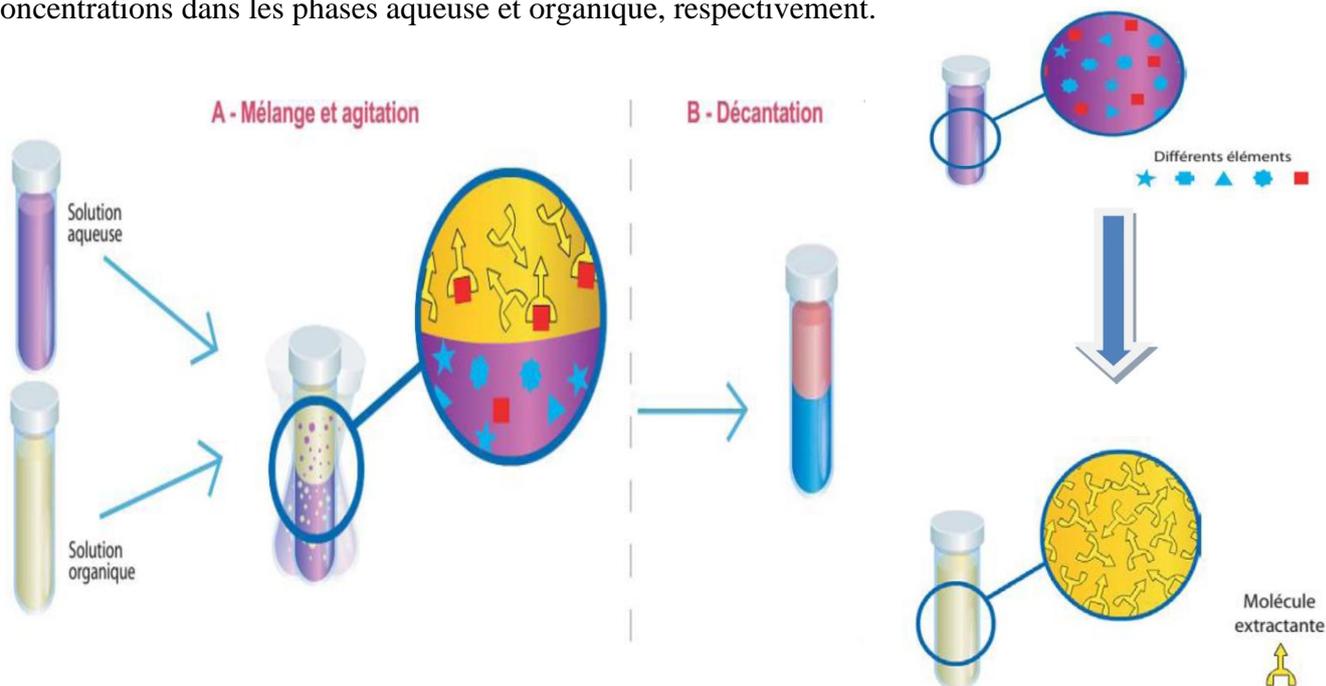


Figure I.3 : Mécanismes d'extraction liquide-liquide des métaux [12].

La loi de distribution est exprimée de la façon suivante :

$$A_{aq} \leftrightarrow A_{org}$$

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (I.12)$$

K_d : Constante de distribution.

Le rapport de concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat à l'équilibre, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases, ainsi que la faisabilité de l'opération. Cependant cette loi n'est pas thermodynamiquement rigoureuse sous cette forme, car elle ne tient pas compte des coefficients d'activités des différentes espèces. Elle ne s'applique pas non plus lorsque l'une des espèces se dissocie ou s'associe dans l'une ou l'autre des phases. Aussi est-il plus facile d'introduire le rapport de distribution D [13-15].

I.3.3-Avantages et des avantages de l'extraction liquide - liquide

I.3.3.1-Les avantages de l'extraction liquide-liquide

Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite
Sélectivité, en particulier quand d'autre procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de production de pyridine anhydre.

Des produits thermosensibles peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines) Cas de produits lourds et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple d'élimination du phénol dans des effluents aqueux [16].

I.3.3.2-Désavantages des extractions liquide-liquide

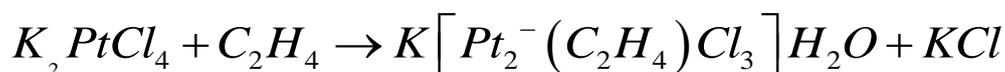
- nécessité grands volumes de solvants.
- le solvant doit être miscible avec l'eau difficile à automatiser [16].

I.4- Généralités sur l'organométalliques

I.4.1- Historique des complexes organométalliques

Les composés organométalliques peuvent être définis comme des composés dans lesquels il existe au moins une liaison métal-carbone; plus généralement, la chimie organométallique concerne les transformations des composés organiques par des métaux [17].

Historiquement, le premier composé répondant à cette définition est un complexe du platine appelé sel de Zeise obtenu par le pharmacien danois William C. Zeise en 1827 [18]. Ce sel est préparé en faisant barboter de l'éthylène dans une solution de tétrachloroplatinate (II) de potassium, selon l'équation suivante :



L'étude du sel de Zeise (Figure.I.4) a indiqué une structure où l'éthylène est lié par sa double liaison avec le platine [19-20].

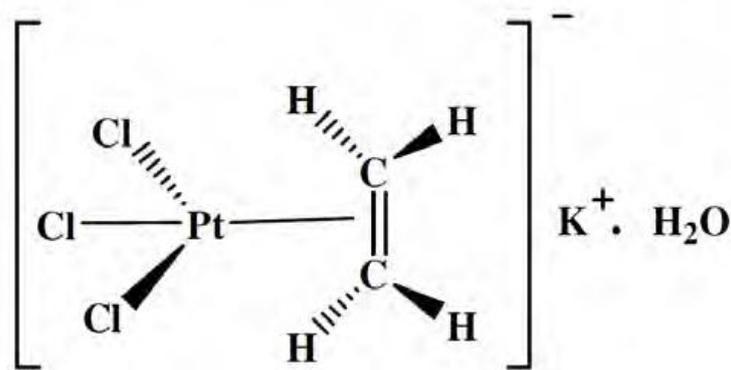


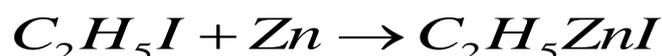
Figure I.4 : Sel de Zeise.

Il faut prendre en considération que ceci a eu lieu dans la même époque que la première synthèse de l'urée réalisée en 1828 par Wöhler et à environ 40 ans avant la proposition du tableau périodique par Mendeleïev.

La deuxième contribution notable à la chimie organométallique était celle d'Edward Frankland en 1848 [21]; il montrait que la liaison platine-éthylène dans le sel de Zeise est définie comme une liaison D, dans laquelle le platine est lié à l'éthylène par sa double liaison.

Le travail d'Edward Frankland marquait la synthèse du premier composé ayant une liaison sigma entre le métal et le carbone ; C'était le premier composé organométallique utilisé en synthèse organique.

On décrivait à l'époque la réaction de synthèse de l'organozincique sous la forme :



Edward Frankland synthétisa d'autres complexes métal-alkyle très sensibles à l'air, tels que le HgMe_2 en 1852 et le SnEt_4 en 1860.

Le chimiste français V. Grignard synthétisa en 1901 le premier composé organomagnésien en faisant réagir l'iodure d'isobutyle et le magnésium dans l'éther éthylique anhydre. Cette découverte lui valut le prix Nobel de chimie en 1912 conjointement avec P.Sabatier.

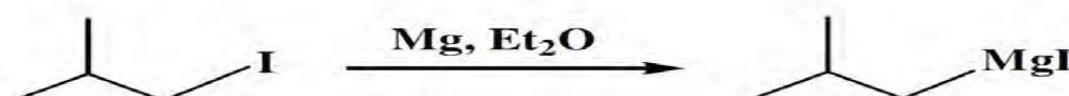


Figure I.5 : Le premier composé organomagnésien.

La chimie des organométalliques est restée pour une grande période, un champ d'investigation limité, à cause de l'instabilité des composés contenant des liaisons métal-carbone synthétisés par les premiers chimistes. Malgré cet obstacle d'instabilité des organométalliques, les recherches ont continué grâce à plusieurs savants comme Werner, Victor Grignard, Sabstier, qui ont préparé des composés organométalliques, mais la grande évolution de la chimie organométallique se produisit au troisième quart du XX^{ème} siècle à la suite de la découverte du ferrocène.

- La découverte du ferrocène

La chimie des métaux de transition était maîtrisée par les chimistes allemands avant la deuxième guerre mondiale. Cette discipline a été transférée aux anglais et aux américains après la deuxième guerre mondiale. En 1951, Kealy et Pauson ont publié pour la première fois dans un article célèbre [22] au journal Nature, la synthèse de bis(cyclopentadiényl)fer ou ferrocène (I). T.J. Kealy et P.L. Pauson ont essayé de préparer le dihydrofulvalène par oxydation d'un réactif de Grignard de cyclopentadiényle suivant l'équation suivante. Le composé obtenu à partir de cette réaction était un produit orange et thermiquement très stable.



La structure proposée par Pauson pour ce composé a une forme de résonance dans laquelle le fer est lié au cyclopentadiényle par une liaison sigma avec une formule ionique canonique comme le montre le schéma suivant :

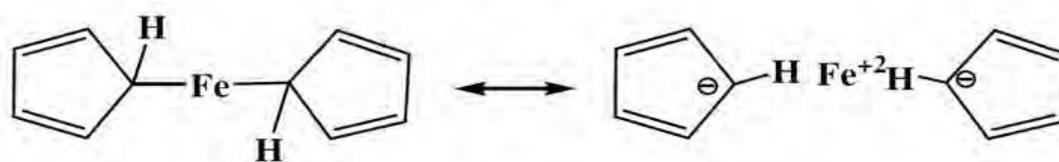


Figure I.6: La structure de résonance proposée par Kealy et Pauson en 1951.

Miler et Tebbth ont préparé indépendamment un composé identique avec la même formulation traditionnelle, apparue plus tard dans le journal de la société de chimie [23]. Le chemin réactionnel de préparation proposé par Miler et Tebbth est différent de celui de Pauson. Il se base sur la réaction thermique directe de cyclopentadiène avec le fer métallique.

-La correction de la structure de ferrocène

C'était le chimiste anglais Geoffrey Wilkinson et le physicien allemand Ernst Fischer, qui ont joué un rôle essentiel dans la correction de la structure proposée par Pauson, et la découverte de la nature exacte de la liaison fer carbone dans le bis(cyclopentadiényl)fer, appelé ferrocène (I).

La structure correcte de ferrocène et de son aromaticité a été éditée rapidement sous forme de communication dans le journal de la société américaine de chimie [24]. En 1952 E. O. Fischer a commencé indépendamment l'étude de la structure du ferrocène dans son laboratoire chez la Technische Hochschule à Munich. Ses conclusions étaient basées sur les données de la cristallographie de rayons X, à partir desquelles il a conclu que la molécule doit être constituée d'un atome de fer(II) situé entre les deux cyclopentadiényles comme ligands. Fischer et ses collaborateurs ont immédiatement synthétisé le cation de ferrocénium, et ont commencé à explorer des molécules similaires, telles que le cobaltocène [25]. Les structures proposées par Wilkinson et ses collaborateurs étaient vraiment révolutionnaires. Les chimistes de l'époque ont été choqués; voici un rapport récent rédigé par l'un des plus grands spécialistes de la chimie structurale, J. D. Dunitz [26]. Un soir, j'ai ouvert par hasard la copie de la bibliothèque de JACS [à Cambridge, en Angleterre] et j'ai trouvé la proposition de R. B. Woodward "que la molécule se compose de deux cycles parallèles de cyclopentadiényle avec l'atome de fer serré entre eux". J'étais sceptique; ceci n'avait jamais été vu. A ma sortie de la bibliothèque, j'ai rencontré L.E. Orgel, et il m'a demandé si j'avais vu cette proposition étonnante; il était aussi sceptique. Quand nous avons constaté qu'il était relativement facile de préparer le composé en forme cristalline, j'ai décidé de déterminer sa structure en cristal et ainsi démontrer l'inexactitude de la structure moléculaire proposée.

Après quelques semaines, il nous est devenu clair que la proposition de Woodward était correcte et qu'il n'y avait aucun doute sur cette structure".

L. E. Orgel a commencé la description des orbitales moléculaires de cette nouvelle structure qui a été déjà déterminée par Dunitz [27]. Le titre de sa publication contenait la description sandwichée [28].

Ainsi, la découverte de la structure sandwich du ferrocène (I), a constitué le point de départ de l'expansion rapide et spectaculaire de la chimie organométallique et ouvert un nouveau champ entier dans la chimie organométallique, qui a mené à la récompense du prix Nobel à Wilkinson et à Fischer.

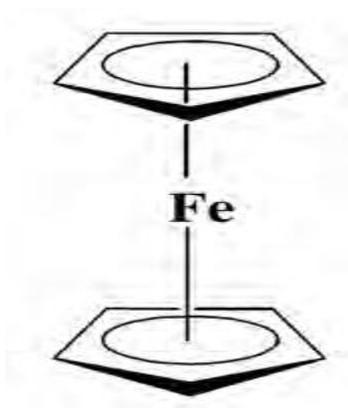


Figure I.7 : la structure sandwich du ferrocène.

I.4.2-Définition du complexe organométallique

On appelle composés organométalliques les substances qui comportent des liaisons carbone-métal. La nature de cette liaison dépend du métal et dans certains mesures de la nature du radical alkyle impliqué [29].

I.4.3- Les complexes de coordination

Un complexe de coordination est un édifice moléculaire constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre d'atomes, de molécules neutres ou d'ions donneurs d'électrons, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands [30].

I.4.3.1- Les métaux de transition

Les éléments de transition présentent une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence d. Avec un esprit plus large, nous considérons aussi les éléments qui , forment des composés, répondant aux mêmes conditions. Ceci inclut donc les métaux Cu, Ag, Au. Puis dans un sens très large, par simple similitude physique, le groupe 12, Zn, Cd, Hg peuvent être considérer un peu comme des métaux de transition sans vraiment l'être .Tous ces éléments ont certaines propriétés générales en commun :

- ❖ Ce sont tous des métaux, relativement durs, ont des températures de fusion et d'ébullition élevées, conduisent la chaleur et l'électricité.
- ❖ Ils forment des alliages les uns avec les autres métaux.
- ❖ Ils peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation.
- ❖ En raison de leur structure électronique ils forment de nombreux ions et complexes colorés.

❖ À cause de leur couche externe partiellement remplie, ils forment au moins quelques composés paramagnétiques [31].

I.4.3.2- Les ligands

I.4.3.2.1- Classification des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique.

Distinction par le nombre de liaisons

Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac NH_3) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique. Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique).
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique).
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique).
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique).
- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique).
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs [32].

➤ Les ligands chélatants

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Dans l'exemple ci-dessous, les deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane (= éthylènediamine, abréviation en) se lient au métal. Le ligand forme donc un anneau chélatant à cinq membres.

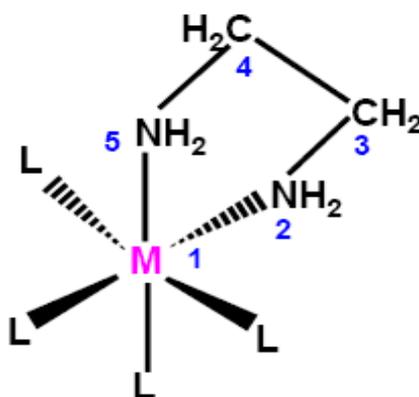


Figure I.8 : Complexe d'un ligand chélate.

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants [32].

➤ Les ligands pontants

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Dans le di- μ -hydroxo bis(tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di- μ -hydroxo-difer(III), (exemple ci-dessous), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques. Au niveau de la nomenclature, la convention adoptée veut qu'un tel ligand soit précédé de la lettre « μ ».

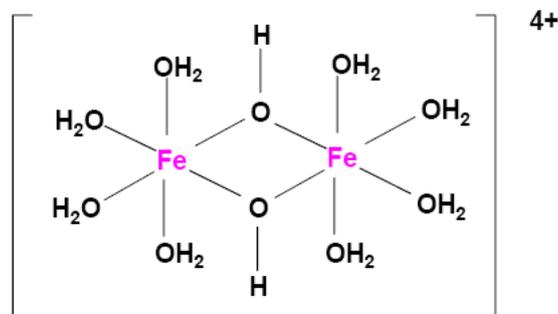


Figure I.9: Complexe avec un ligand ponté (OH).

Les ligands ponts les plus courants sont : OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NH_2^- .

➤ Les ligands ambidentés

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands suivants.

CN^- , CO , SCN^- , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (diméthylsulfoxyde = DMSO), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (diméthylformamide = DMF).

Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés.

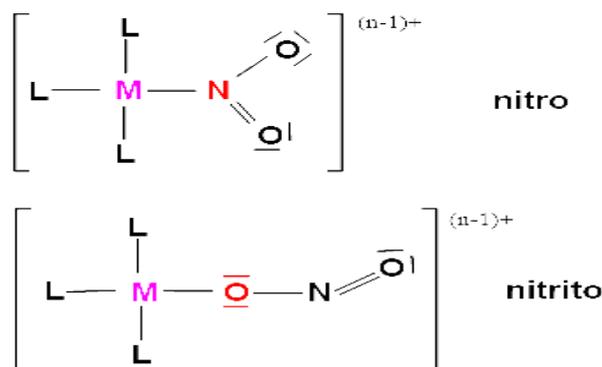


Figure I.10 : Complexe avec ligand ambidenté.

Aussi il y a des ligands qui peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. Ce ligand se nomme « nitro » s'il est lié par l'atome d'azote et « nitrito » s'il est lié par un atome d'oxygène.

I.4.3.3- Classification des ligands selon Green

Le formalisme de M.L.H. Green est basé sur le nombre d'électrons et le nombre de valence et ramène tous les ligands à seulement trois types L, X, et Z. les ligands du type L sont des ligands neutres à nombre pair d'électrons, apportent deux électrons appariés au métal, et ne modifient pas le nombre de valence de ce dernier. Leur dissociation du complexe avec les électrons de la liaison conduit à des molécules neutres. Un ligand du type X est à nombre impair d'électrons, apporte un électron au métal et modifie le nombre de valence de celui-ci d'une unité. La dissociation d'un ligand X du complexe avec les électrons de liaison conduit à des fragments anioniques. Les ligands du type Z sont des acides de Lewis. Le métal leur apporte deux électrons appariés, ce type de ligands modifie le nombre de valence du métal de deux unités. Pour illustrer le développement et l'utilisation de sa méthode de classification, GREEN a utilisé des exemples de la chimie du Mo dont ont a pris un exemple pour illustrer la nature de la liaison métal ligand selon cette classification (figure I.11). Tous ces exemples sont pour les ligands monodentates.

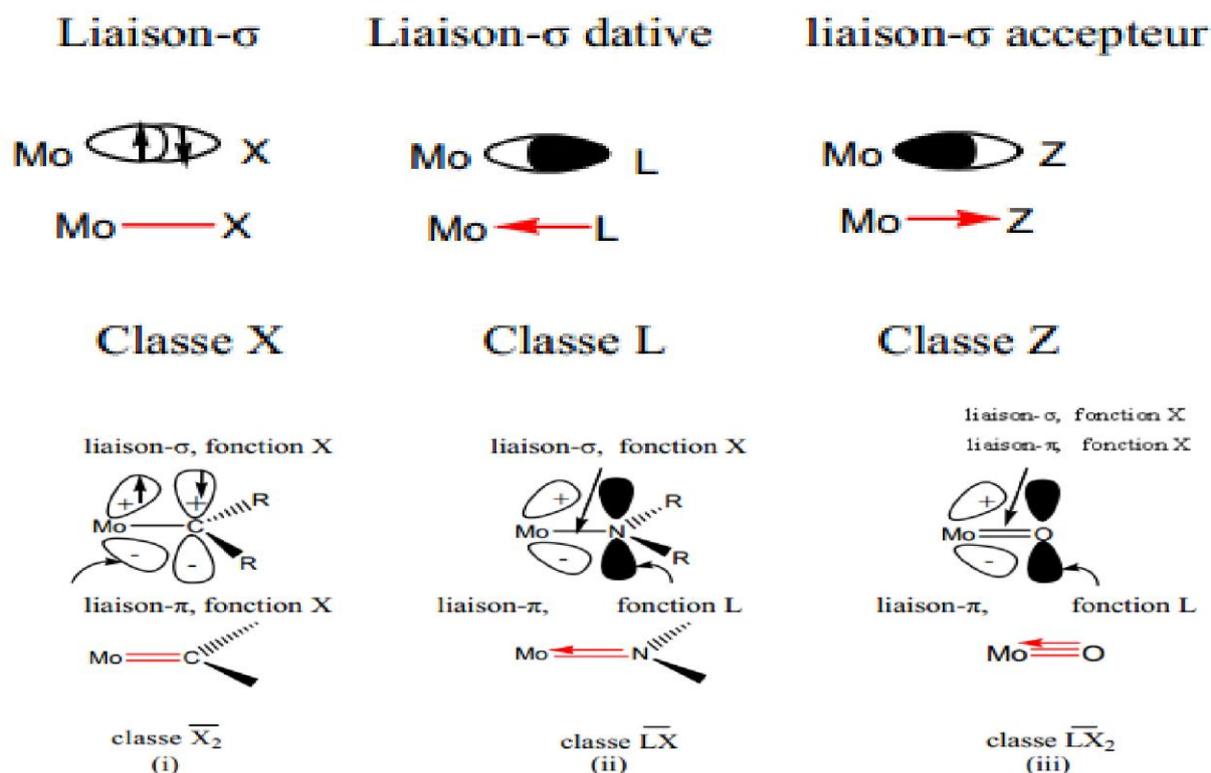


Figure I.11: Relation entre la nature de la liaison molybdène-ligand et la classe du ligand.

Les deux premières lignes sont des exemples de ligands monofonctionnels (se coordinent au métal par une seule fonction L ou X ou Z), la troisième ligne montre des exemples de ligands polyfonctionnels (se coordinent au métal par plus d'une fonction : X_2 , LX, LX_2). (i) seules les orbitales de la fonction X- $p\pi$ sont représentées, (ii) seules les orbitales

de la fonction L-pn sont représentées, (iii) seules les orbitales de la fonction Z-pn sont représentées. les ligands polydentates peuvent être variés dans la manière dont ils se coordinent au métal .Par exemple le cyclopentadienyle peut se lier soit par un mode η^1 (par un seul atome), η^3 (Par trois atomes), ou η^5 (par cinq atomes). Toutefois il est nécessaire de vérifier la structure du système métal-ligand avant d'attribuer la classe du ligand. En effet dans certains cas non seulement les données structurales mais les données spectroscopiques magnétiques et physiques peuvent être nécessaires pour identifier la classe d'un ligand sans ambiguïté.

Le formalisme de GREEN est en particulier utile pour analyser les réactions fondamentales qui se produisent dans la sphère de coordination du métal dont la connaissance est nécessaire pour la conception de nouveaux complexes organométalliques et la prévision de leur utilisation dans la synthèse organique [33-34].

I.4.4-Propriétés générales des composés organométalliques

Les propriétés physiques et chimiques des composés organométalliques varient en fonction de caractère ionique de leur liaison carbone-métal, la liaison est pratiquement ionique dans le cas de l'acétylure de sodium $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Na}^+$, alors qu'elle est essentiellement covalente dans tétraéthyle de plomb $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$, plus le métal est électropositif, plus la liaison est ionique où le carbone porte une charge négative [35].

Tableau I.2 : Pourcentage de caractère ionique des liaisons M-C [25]

Type de liaison	Pourcentage	Type de liaison	Pourcentage
C-K	51	C-Zn	18
C-Na	47	C-Cd	15
C-Li	43	C-Sn	12
C-Ca	43	C-Pb	12
C-Mg	35	C-Hg	9
C-Al	22		

I.4.4.1-Stabilité des complexes organométalliques

La plupart des complexes organométalliques stables ou isolables possèdent, dans la couche de valence, 18 électrons apportés par le métal et les ligands, ce qui correspond à la structure électronique d'un gaz rare. Toutefois de nombreux complexes ou intermédiaires réactionnels à 16 et même 14 électrons ont été observés ou caractérisés. A gauche du tableau

périodique, pour le Scandium et Titane. Les orbitales 3d sont d'énergie plus élevée que celles des orbitales 4s et 4p, et pour les éléments à l'autre extrémité de la période : Ni, Cu, et Zn, les orbitales 3d sont d'énergie trop faible pour que leurs électrons soient des électrons de valence. La contribution des orbitales 3d à la liaison métal-ligand ne correspondra pas nécessairement à un environnement à 18 électrons. Aussi sont privilégiés les complexes du Ti(IV), ou du Co(I) et du Ni(II) à 16 électrons et du cuivre(I) à 14 électrons.

Les études des spectres électroniques des complexes des métaux de transition ont montré que pour des complexes analogues, la différence d'énergie augmente de 30 % environ de la première à la seconde série de transition et de la même quantité de la seconde à la troisième. Des mesures qualitatives de « stabilité », par exemple les températures de décomposition, semblent en accord, dans certains cas du moins, avec l'hypothèse selon laquelle les composés organométalliques de la troisième série de transition seraient plus stables que les complexes correspondants de la première ou de la seconde série. La stabilité thermodynamique des complexes formés par de différents métaux suit des modes réguliers, comme ceux impliquant les effets du volume et la charge, des facteurs qui déterminent la puissance de l'acidité de Lewis d'un ion métallique. Ce pendant les métaux montrent des différences prononcées dans leurs tendances à former les complexes avec les différents atomes des ligands [36-37].

I.4.5- Les complexes

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires.

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit.



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal).

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal).

Z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle).

l : nombre de ligands de type L coordonnés.

x : nombre de ligands de type X coordonnés.

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement. La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Mais pour un très grand nombre d'entre eux les règles suivantes suffisent. Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [38].

Pour écrire le nom d'un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne change pas mais on peut citer quatre exceptions : H₂O : aqua ; NH₃ : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de **0** (Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel), pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « **ate** » au nom du métal. Les ligands pontants sont indiqués par le symbole μ^- .

On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe.

Tableau I.3 : préfixes des complexes.

Le nombre de ligand	Le préfixe	Le préfixe (ligand composé)
1	Mono	/
2	Di	Bis
3	Tri	Tris
4	Tétra	Tétrakis
5	Penta	/
6	Hexa	Hexakis

Nous citons quelques complexes comme exemple.

[CoCl₂(NH₃)₄]Cl : chlorure de **tétraamminedichlorocobalt(III)**.

Na[PtBrClI(H₂O)] : **aquabromochloroiodoplatinatate(II)** de sodium.

[CuBr₂{O=C(NH₂)₂}]:**dibromobis(urée)cuivre(II)**.

[Cr(H₂O)₆]Cl₃ : chlorure d'**hexaaquachrome(III)**.

CoCl(NO₂)(NH₃)₄]Cl : chlorure de **tétraamminechloronitritocobalt(III)**.

I.4.5.1- Types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire).

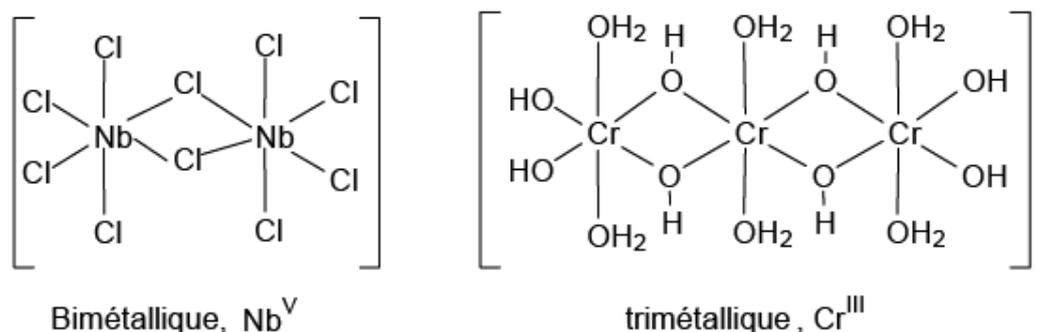


Figure I.12 : Exemple des complexes.

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les un des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais) [38] :

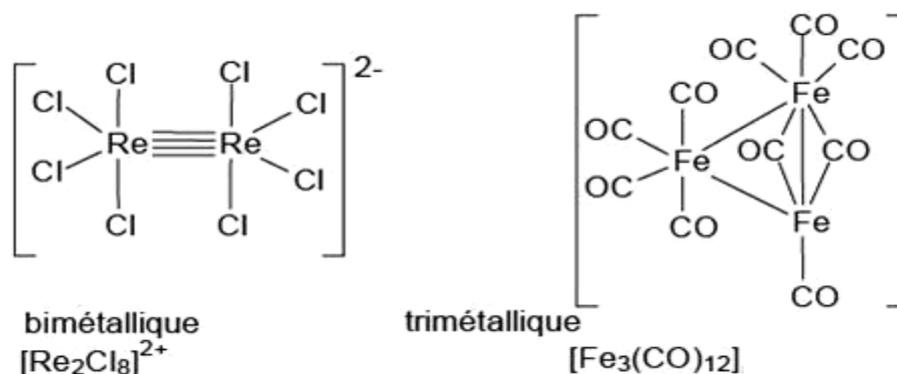


Figure I.13 : Exemple des clusters.

I.4.5.2- Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des Complexes

A la fin des années 1950, Ahrland, Chatt et Davies ont proposé une classification empirique des ions métalliques selon trois groupes : classes A, B et « frontière » (en anglais : «borderline»).

Cette classification est basée sur l'affinité de ces ions pour des ligands possédant des atomes donneurs des groupes V (N, P), VI (O, S) et VII (halogènes). Les classes A et B correspondent à la notion d'acides respectivement durs (A) et mous (B) de Pearson.

Les **métaux de la classe A** forment des complexes plus stables avec les atomes donneurs

localisés au sommet des colonnes V, VI et VII, le contraire étant observé pour les **métaux de la classe B**.

D'une manière générale, les métaux A sont fortement électropositifs et forment des liaisons à forte composante électrostatique avec des ligands possédant des atomes donneurs fortement électronégatifs, d'où l'émergence de la tendance de stabilité : $F > Cl > Br > I$.

$I > Br > Cl > F$.

La classification de quelques cations métalliques est donnée ci-dessous [38].

Lorsque qu'il y a interaction entre deux partenaires dont l'un est dur et l'autre mou, celle-ci est faible et les complexes résultants peu stables.

Une interaction entre un métal mou peu électropositif et un ligand mou peu électronégatif maximise la contribution covalente et produit des complexes stables. Un exemple intéressant est la protection des cellules contre certains ions métalliques toxiques comme Cd(II), Hg(II), Pb(II) et Tl(I), tous des ions mous, par des protéines contenant plusieurs groupes sulfurés, les Métallothionéines.

Tableau I.4 : Classification des cations.

La classe	Les cations	Ligands
A (durs)	$H^+, Li^+, Na^+, K^+,$ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}$ $Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}$ Ln^{3+} (Ln=La-Lu) Ti^{4+}, Sn^{4+}	$N \gg P > As > Sb$ $O \gg S > Se > Te$ $F > Cl > Br > I$
Frontière	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+},$ Pb^{2+}	
B (mous)	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^{2+}, Tl^+,$ $Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Tl^{3+}$	$N \ll P < As < Sb$ $O \ll S \approx Se \approx Te$ $F < Cl < Br < I$

Les cations durs forment des complexes stables avec des ligands durs. Souvent, la stabilité des complexes augmente avec la basicité de Bronsted des ligands.

Les cations mous forment des complexes stables avec des ligands mous.

On peut résumer la relation entre stabilité des complexes, la nature des cations et ligands.

Tableau I.5 : Stabilité des complexes.

	Ligands durs	Ligands mous
Cations durs (A)	Complexes stables	Complexes peu Stables
Cations mous (B)	Complexes peu Stables	Complexes stables

I.4.6- Classification acide dur [39-41]

Présent par Ralph Pearson dans les dix-neuf années 60 tot comme tentative d'unifier la chimie inorganique et organique de réaction. D'après la définition de Lewis des acides et bases qui sont respectivement des accepteurs et des donneurs d'électrons, les cations sont des acides durs ou mous, tandis que les ligands sont des bases dures ou molles-soit HSAB. L'expérience montre, d'une manière générale, que les complexes les plus stables sont ceux qui contiennent des acides durs avec des bases dures et des acides mous avec des bases molles.

I.4.6.1- Les acide durs : sont caractérisés par une faible électronégativité (x) de l'atome donneur, une valeur entre 0.7 et 1.6 est caractéristique des acides durs, ils sont relativement petits, relativement chargé ($>3+$). Les ions les plus chargés du côté gauche du bloc d, Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} sont des exemples d'acide durs.

I.4.6.2-les bases dures : sont caractérisées par un atome donneur petit, ayant une électronégativité (x) très élevée (entre 3.4 et 4) ces deux facteurs implique un nuage électronique non polarisable de l'atome donneur. Les deux seuls atomes donneurs avec des électronégativités dans l'éventail spécifié sont l'oxygène et le fluor. Donc les bases dures sont ceux dont l'atome donneur est soit ou F. des exemples de bases durs sont O^{2-} , F^- , OH_2 , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} .

I.4.6.3-Les acides mous : sont caractérisés par un atome donneur : Gros, ayant une électronégativité (y) intermédiaire jusqu'à élever (entre 1.9 et 2.5) et faiblement chargé (+1, +2). Des exemples d'acides doux incluent Cu^+ , Hg^{2+} , Au^+ , Ag^+ et Pb^{2+} , ces métaux sont tous rassemblés dans la même région du tableau périodique.

I.4.6.4-Les bases moles : sont caractérisées par un atome donneur dont l'électronégativité est intermédiaire à élever (2.1-3.0), le volume est grand menant à la polarisabilité. Les exemples de bases molles sont S^{2-} , Pet^3 , RSe^- , I^- et Br^- , ceux-ci se trouve dans les groupes 15-17 dans les périodes avec $n>3$.

I.4.6.5-Les bases limitent : qui sont intermédiaires entre les bases dures et molles. Elles ont tendance à être plus grosses et moins électronégatives que les bases dures, plus petites, et plus électronégatives que les bases molles. Les bases dont l'atome donneur est N ou Cl tel que NH_3 , Cl^- , RCl , et la pyridine sont des bases limites. Pour étudier la réactivité des dithiolethiones avec les différents métaux des transitions nous avons choisi d'après la classification de PEARSON un acide mou Hg^{2+} et deux acides limites Zn^{2+} Cu^{2+} .

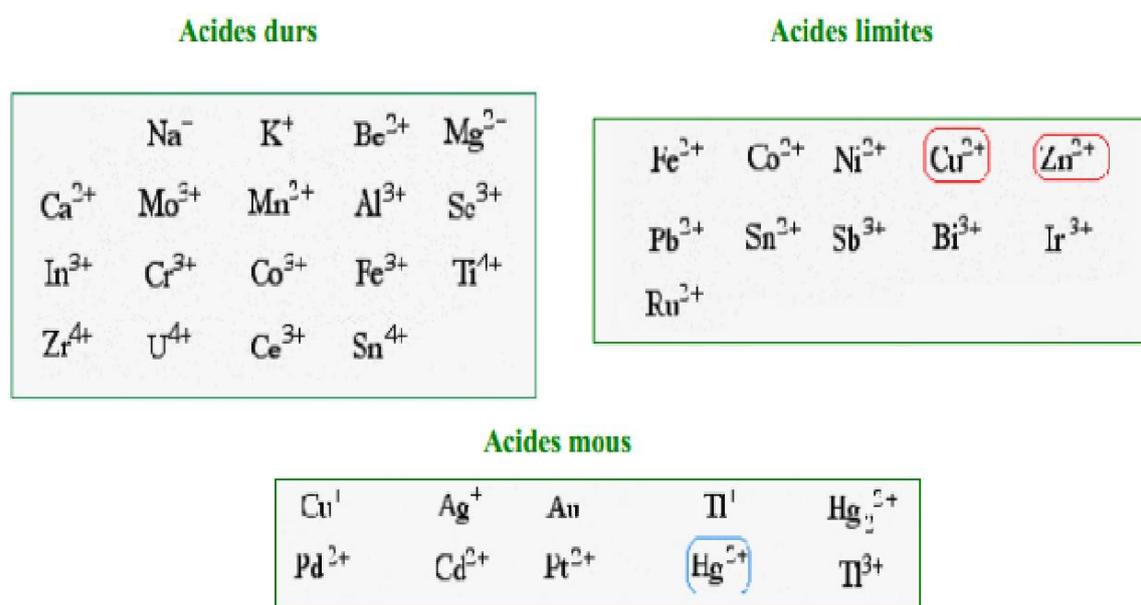


Figure I.14 : Classification de quelques métaux selon Pearson.

I.4.7-Nombre de coordination et structure des complexes

Werner a été le premier à montrer que l'une des caractéristiques d'un composé de coordination est le nombre de ligands qui sont directement liés à l'atome central. Il a appelé nombre valence secondaire de l'atome central, qu'on appelle maintenant coordinence. Celle-ci n'a pas de valeur unique pour un ion métallique particulier, elle peut prendre plusieurs valeurs. Les coordinences les plus courantes sont 4 et 6, mais les études structurales montrent que la coordinence peut aller de 2 jusqu'à 12.

I.4.7.1-Les complexes de coordinence 1,2

Les complexes de coordinence 1 et 2 sont rares. Ce n'est que récemment que deux complexes ont été décrits, ces composés sont des complexes organométalliques de cuivre et d'argent avec un ligand possédant trois groupements phényle liés symétriquement à un phényle central, lui-même lié au métal à travers un autre carbone du cycle phényle : 2, 4, 6-triphénylphényl cuivre et - argent.

La coordinence 2 implique une géométrie linéaire, il est probablement possible d'obtenir des exemples de composés coudés. Cette coordinence est observée pour les atomes centraux avec la configuration électronique d^{10} , c'est-à-dire Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II). L'exemple le plus connu est l'ion complexe formé par la dissolution d'un sel d'argent dans une solution aqueuse d'ammoniac, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgCl_2 , $[\text{CuCl}_2]^-$ sont d'autres exemples de cette coordinence [42].

I.4.7.2- Les complexes de coordinence 3

Cette coordinence correspond à une géométrie triangulaire plane ou à une géométrie pyramidale. Dans le second cas trois orbitales participent à la formation des liaisons métal ligand et la quatrième orbitale est occupée par une paire électronique libre apparemment, la coordinence 3 est observée principalement dans les ions métalliques ayant de bas degrés d'oxydation, liés à des ligands volumineux. Les exemples de cette coordinence ne sont pas nombreux, l'anion $[\text{HgI}_3]^-$ étant peut-être un des mieux caractérisés. Dans cet anion les ions iodure sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral légèrement déformé dont l'atome de mercure se trouve au centre. D'autres exemples de coordinence trois dans la chimie des métaux de transition sont le complexe de fer(III) $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$, le composé de chrome similaire, et le complexe formé lorsque les halogénures de cuivre(I) sont dissous dans une solution de thio-urée $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]$. Bien que ceux-ci possèdent en générale une coordination plane autour du métal, dans quelques exemples, l'ion métallique se trouve légèrement en dehors du plan [43].

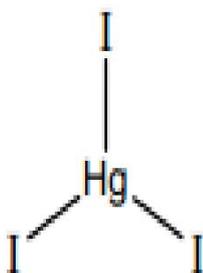


Figure I.15 : Exemple de coordinence 3 l'anion $[\text{HgI}_3]^-$.

I.4.7.3- Les complexes de coordinence 4

La coordinence 4 est très courante. Les complexes avec la coordinence 4 présentent deux arrangements des ligands possibles : tétraédrique ou carré. La disposition tétraédrique des ligands est fréquente, on la trouve à la fois pour les métaux de transition et les autres éléments. Les complexes des métaux de transition dans leurs plus hauts degrés d'oxydation

sont souvent tétraédriques et également souvent anioniques, on retrouve aussi cette même géométrie pour d'autres états de valence. Les chlorures des métaux de transition, par exemple donnent souvent des espèces anioniques tétraédriques lorsqu'ils sont dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré, le chlorure de fer(II) donne l'ion jaune $[\text{FeCl}_4]^-$ et le chlorure de cobalt(II) donne l'ion bleu $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. L'arrangement tétracorde dans lequel les ligands se trouvent sur les arêtes d'un quart (complexes plan-carrés), se trouve presque uniquement dans les complexes des métaux de transition. Cet arrangement est fréquent et dominant pour les ions de la deuxième et de la troisième série possédant une configuration d^8 : rhodium(I), iridium(I), palladium(II), platine(II) et or(III). Nous pouvons citer en exemples les anions $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ et $[\text{AuCl}_4]^-$.

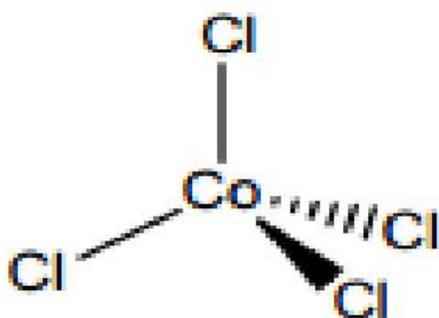


Figure I.16 : Exemple de géométrie tétraédrique l'ion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Le complexe, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, peut présenter deux géométries en tenant compte des positions des ligands autour de l'atome central : dans la géométrie cis les mêmes ligands sont placés sur le même côté du carré et dans la géométrie transe les mêmes ligands occupent les positions diamétralement opposées [44].

I.4.7.4- Les complexes de coordination 5

De nombreux exemples de coordination cinq ont été mis en découvert et il est clair à présent que cette coordination est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait. Bien que dans la pratique, elles soient souvent déformées, il existe deux structures pentacoordinées idéales, la bipyramide trigonale et la pyramide à base carrée. Ces deux structures sont énergiquement similaires il semble qu'il n'y a aucune méthode générale pour prévoir laquelle sera adoptée par un complexe donné.

La faible différence d'énergie entre les deux géométries de coordination cinq a été démontrée dans la structure cristalline du composé $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ où il existe deux types d'anions $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ distincts, l'un en pyramide à base carrée, et l'autre approximativement en bipyramide trigonale. Les cations $[\text{Co}(\text{NCCH}_3)_5]^+$ et $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{I}]^+$ sont

des exemples de structures bipyramides trigonales. Les exemples d'anions sont $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{SnCl}_5]^-$ et $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$. L'exemple peut-être le plus connu de pyramide à base carrée est le bisacétylacétonvanadyle, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

D'autres exemples de complexes pyramides à base carrée sont $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{InCl}]^{2-}$, $[\text{TlCl}]^{2-}$. Une des caractéristiques des structures pyramides à base carrée est la possibilité d'obtenir un complexe hexacorde en ajoutant un ligand supplémentaire sur le site axial vacant.



Figure I.17: Exemple de coordination 5.

(a) Géométrie bipyramide trigonal complexe $[\text{CuCl}_5]^{3-}$.

(b) Géométrie pyramide à base carrée complexe $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ [45].

I.4.7.5- Les complexes de coordination 6

La majorité des composés de coordination que Ton rencontre sont hexacoordonnés, la structure adoptée étant celle d'un octaèdre régulier ou légèrement déformé. Il est important de remarquer que l'on trouve la géométrie octaédrique aussi bien dans les complexes de métaux de transition que dans ceux des éléments des groupes principaux. $[\text{Al}(\text{acac})_3]$, $[\text{InCl}_6]^{3-}$ et $[\text{PCl}_6]^{3-}$ sont des exemples de complexes octaédriques des éléments des groupes principaux.

La géométrie trigonale prismatique est observée dans quelques complexes possédant des ligands soufrés comme $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$. L'exemple le plus notable de cette forme de coordination six est le complexe $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$; Alors que tous les complexes $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]$ sont octaédriques.

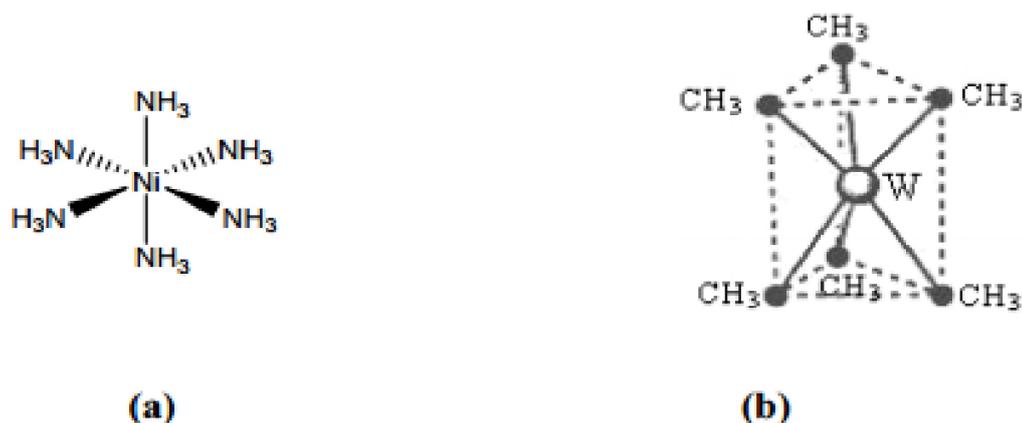


Figure I.18: Exemple de coordination 6.

(a) Géométrie octaédrique complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

(b) Géométrie trigonale prismatique complexe $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ [46].

I.4.7.6- Les complexes des coordinences 7 à 12

Les coordinences plus élevées que 6 se rencontrent rarement parmi les éléments de la 4ème période (rayon ionique petit) ; par contre on la trouve plus souvent parmi les éléments placés plus bas dans la classification périodique, avec un rayon ionique plus grand. C'est le cas des lanthanides et des actinides qui peuvent atteindre la coordination 12. Un exemple de coordination sept est le complexe $\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$ dont l'anion a la structure d'une bipyramide pentagonale, mais dans $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$ il possède la structure d'un prisme trigonale ou le septième ligand occupe une face rectangulaire. Deux exemples de complexes de coordination huit sont $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ est un anti prisme carré et $[\text{Zr}(\text{ox})_4]^{4-}$ est un dodécaèdre. L'exemple le plus spectaculaire de coordination neuf est celui de l'anion $[\text{ReHg}_9]^{2-}$ qui adopte une structure fréquente pour la coordination 9, un arrangement trigonale prismatique de six ligands ; chacune des trois faces rectangulaires étant occupée par un ligand supplémentaire.

Bien que des exemples existent, les coordinences de 10 et plus sont relativement rares. De plus, il semble que le concept de géométrie de coordination devienne alors moins applicable. En effet, alors que des géométries idéales peuvent être identifiées, la plupart des structures réelles présentent des déformations et il peut alors être quelque peu arbitraire d'affirmer que telle structure réelle dérive de telle structure idéale.

$\text{K}_4[\text{Th}(\text{O}_2\text{CCO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est un exemple de coordination 10, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ $[\text{Pr}(\text{naph})_6]^{3+}$ sont des exemples de coordination 12 [47].

I.4.8-Préparation des complexes organométallique

La stabilité thermique de nombreux composés organométalliques des éléments de transition est plutôt faible, la plupart se décompose entre 100 et 200°C et certains même à une température égale ou inférieure à la température ambiante. Il est donc nécessaire d'utiliser

des conditions de température aussi douces que possible. Les composés organométalliques sont également instables vis-à-vis de l'oxygène est généralement plus grande en solution qu'à l'état solide, de sorte que les réactions faisant intervenir des composés organométalliques doivent nécessairement se faire en l'absence d'oxygène. Pour cela, il faut travailler soit sous vide, soit sous atmosphère inerte, sous azote ou argon.

I.4.9- Applications des complexes organométalliques

Les applications des organométalliques sont diverses :

- Réactifs pour la synthèse organique Catalyseurs.
- Médicaments Capacité à emprisonner des intermédiaires à courte durée de vie.
- Il existe quelques exemples de composés organométalliques présents dans les organismes vivants tels que la coenzyme B12 [48].

I.5- Techniques d'analyse des complexes organométalliques

I.5.1- Spectres UV-VIS

Les spectres d'absorption électronique sont souvent très utiles dans l'évaluation des résultats fournis par d'autres méthodes d'enquête structurale. Les mesures spectrales électroniques ont été utilisées pour affecter les chimies stéréo des ions métalliques dans les complexes basés sur les positions et le nombre de pics de transition d-d. Les spectres d'absorption électronique de complexes ont été enregistrés dans la gamme de 1200-400 nm, à température ambiante [49-50].



Figure I.19: Spectres UV-VIS

I.5.2-Chromatographie

La chromatographie, méthode d'analyse physico-chimique, sépare les constituants d'un mélange (les solutés) par entraînement au moyen d'une phase mobile (liquide ou gaz) le long d'une phase stationnaire (solide ou liquide fixé), grâce à la (ré) partition sélective des solutés entre ces deux phases. Chaque soluté est donc soumis à une force de rétention (exercée par la phase stationnaire) et une force de mobilité (due à la phase mobile). Lorsque les molécules à séparer sont entraînées par une phase mobile gazeuse sur une phase stationnaire (solide ou liquide) : c'est la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Si les molécules à séparer sont éluées par une phase mobile liquide sur une phase stationnaire (solide ou liquide) on l'appelle chromatographie en phase liquide.

Cette méthode a été appliquée le dosage de certains antibiotiques.

Ainsi l'hydrochloride du ciprollaxacine à été analysé quantitativement par cette technique [51] du même le sulfate netilmicine [52-53].

Par ailleurs, E. Moro, et al [54] ont pu déterminer le taux plasmatique de 1,4-butanedisulfonate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique. Ils ont trouvé que la limite de quantification de 1,4-butanedisulfonate acide dans les échantillons de plasma était de 2,5 mg/ml en utilisant un échantillon de volume 0,2 ml spécimen; cette concentration représente le niveau des graphes d'étalonnage le plus bas. L'écart type relatif (R.S.D) à cette concentration est de 5,8% (n = 6).

Les courbes d'étalonnage sont linéaires sur la gamme de concentration 2,5-25 ~ g/ml avec coefficients de corrélation $r > 0,998$. La valeur moyenne de la pente était 0.021, le R.S.D étant de 2% (n = 6).



Figure I.20: Chromatographie CCM.

I.5.3-La conductimètre

La conductimètre est une méthode de dosage basée sur les différences de conductivité des solutions. Le principe consiste à mesurer la résistance d'une solution située entre 2 plaques recouvertes de noir de platine. En fonction de la concentration des ions en présence, la solution aura une plus ou moins grande conductivité. Ryszard Mkulslo et al ont en effet déterminé le chlorhydrate d'hydroxyzine avec molybdate d'ammonium comme agent titrant [55].

E. Kilic et al ont utilisé de cette méthode pour la détermination de certains antibiotiques à savoir l'ampicilline, l'amoxicilline trihydrate et la rifampicine, le dosage été réalisé dans l'acide acétique avec l'acide perchlorique comme titrant. Toutefois, le Ciprollaxacin chloridrique été titré après avoir été dissous dans l'acide acétique contenant un excès d'acétate de mercure (II). Pour le titrage du sulfate de netilmicin, et du bariutn préparé dans l'acide acétique a été utilisé comme réactif titrant.

Y. M. Issa et al ont utilisé le Tétraphénylborate de sodium et de l'acide phosphotungstique comme réactifs de titrage pour la détermination conductimétrique du chlorhydrate de phénylpropanolamine, et de ranitidine, du bromhydrate d'hyoscyamine, du chlorhydrate de bétaine par la formation de complexes ion-associé. La méthode proposée a été appliquée à la détermination des médicaments mentionnés dans leur état pharmaceutique des

préparations pures avec des valeurs de récupération moyenne de 97,71-102,97% et écarts-types relatifs 0,25 à 0,85%.

D'autre part **Y.M. Issa** et al, ont été appliqués cette méthode pour la détermination du sulfate de salbutamol et de reprotérol et hydrochlorures du pipazethate, les réactifs titrant étant les acides phosphotungstique et phosphomolybdique [54].



Figure I.21: conductimètre de type DDSJ-308A.

I.5.4- Banc Kofler

Le banc Kofler est une plaque constituée d'un alliage métallique recouvert d'un acier anticorrosion.

L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C. L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la Plaque.



Figure I.22 : Banc Kofler.

Le banc Kofler est avant tout une plaque chauffante, il est donc impératif de respecter les précautions suivantes :

- Il doit être manipulé sans gants. En effet, un contact, même furtif, des gants en latex avec la partie chaude de la plaque peut les faire fondre sur la peau et provoquer des brûlures importantes.
- Il doit être placé loin des solvants volatils et inflammables.

De plus, pour assurer la stabilité du gradient de température, il faut le placer à l'abri des courants d'air. Loin des fenêtres et des portes en particulier. Le banc Kofler doit être allumé 30 à 45 minutes avant la mesure, ceci afin de permettre l'établissement du gradient de température le long de la plaque. Ce temps d'équilibration est une caractéristique du banc indiquée dans la notice du constructeur. Le voyant vert sert de témoin : son clignotement indique que le banc est équilibré [56].

I.5.5- Principe de fonctionnement de DRX

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité de rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. La connaissance des angles Θ et l'intensité des pics nous permet alors d'obtenir une série de valeur d - $d\{h,k,l\}$ qui constitue la signature d'un solide cristallisé. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, on peut donc indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein de cristaux. Cependant, cette technique ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes [57].



Figure I.23 : Appareil de diffraction de rayonne X(DRX).

I.5.7- Rayonnement infrarouge

L'infrarouge est un rayonnement électromagnétique ; il possède toutes les propriétés fondamentales de la lumière : propagation, réflexion, réfraction, interférences, diffraction, diffusion, polarisation, etc. Il est situé dans une région spectralement invisible à l'oeil humain, entre visible et les micro-ondes ; ses longueurs d'onde sont supérieures à celles des radiations rouges ($\lambda \geq 0,72 \mu\text{m}$) et on peut leur fixer une limite supérieure qui est voisine de 0,1 cm.

Le domaine de l'infrarouge est divisé en PIR (proche infrarouge), IRM (infrarouge moyen), IRT (infrarouge thermique), IRL (infrarouge lointain) [58].



Figure I.24 : Spectroscopie infrarouge.

I.5.8- Granulométrie

L'analyse granulométrique est une étape fondamentale pour la classification d'un complexe. Cela consiste à mesurer la dispersion des grains d'un complexe suivant leurs dimensions, c'est-à-dire leurs diamètres respectifs. Puis, reporter sur une courbe granulométrique les résultats ainsi obtenus [59].



Figure I.25 : Granulométrie laser.

CHAPITRE II

*Matériels et méthodes
des analyses du
complexe*

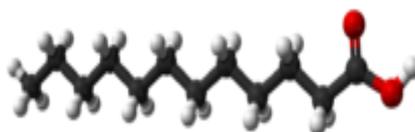
II.1-But de travail

Synthèse du complexe organométallique (cobalt + nickel) en milieu sulfate avec l'acide laurique (acide dodécanoïque).

- Caractérisations du nouveau complexe mixte organométallique par spectroscopie uv visible pour déterminer la géométrie.
- Etude structurale DRX pour trouvée les paramètres de maille.
- Granulométrie pour mesurée la taille des grains.
- Conductimètre pour mesurée la conductivité du ce complexe organométallique.

II.2-Les produits utilisent

- Sulfate de cobalt hydraté ($\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) : $M=281.09$ g/mole.
- Sulfate de nickel hydraté ($\text{NiSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) : $M=154.756$ g/mole.
- Sulfate de soduim (Na_2SO_4) : $M=142$ g/mol.
- Hydroxyde de sodium NaOH : $M=40$ g/mol.
- bromure de potassium (KBr) : $M= 119.002$ g/mol.
- **Acide dodécanoïque (laurique) ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$)** : plus couramment appelé acide laurique, est un acide gras saturé à 12 atomes de carbone, de formule semi-développée $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$. On le trouve notamment dans l'huile de coco et dans l'huile de palmiste, deux huiles alimentaires particulièrement riches en acide laurique et en acide myristique, les deux acides gras saturés les plus hypocholestérolémians connus[60].



Figurier II.1 : Structure de l'acide laurique.

Tableau II.1 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide dodécanoïque [60].

Nom UICPA	Acide dodécanoïque
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	200,32
Apparence	solide blanc pulvérulent avec une faible odeur d'huile de laurier
T° fusion	44 à 46 °C
T° ébullition	225 °C à 100 mmHg
Masse volumique	6,91 (vapeur), 0,883 à 25 °C (liquide)
Point d'éclair	> 113 °C (ou 165 °C)
Pression de vapeur saturante	1 mmHg à 121 °C 50 mmHg à 210 °C

II.3-Les solvants

- Chloroforme (CHCl₃) nocif par inhalation : M= 199.378 g/mole.
- Diméthyle formamide DMF (C₃H₇NO): M=73.0938 g/mole.
- Hexane (C₆H₁₄): M=86.18g/mol.
- Ethanol (C₂H₆O): M=46.0684 g/mole.

II.4-Appareillage

➤ La chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une technique d'analyse extrêmement utile. On l'utilise en générale pour suivre l'avancement des réactions, connaître la composition de fraction séparés sur colonne ou contrôlé la pureté des produits. Il existe différents types de plaques et d'adsorbants. Parmi les plaques commerciales, certaines sont traitées par substance fluorescente pour la révélation en UV. Les adsorbants peuvent être: les gels de silice, ce sont de loin les plus courants; l'alumine, fréquemment utilisée pour l'analyse de substances basiques. L'adsorbant peut être déposé sur différents supports: plaques d'aluminium, de plastique ou de verre [61]. Les rapports des hauteurs de migration du composé et du front de l'éluant est appelé rapport frontal, noté R_f défini par le rapport suivant:

$$R_f = \frac{d_{\text{substance}}}{d_{\text{solvant}}}$$

Dans laquelle:

d_{substance}: Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache).

d_{solvant}: Distance parcourue par le front du solvant.

L'éluant doit être choisi de telle sorte que les produits à analyser aient des R_f différents, afin de pouvoir les distinguer sur plaque.

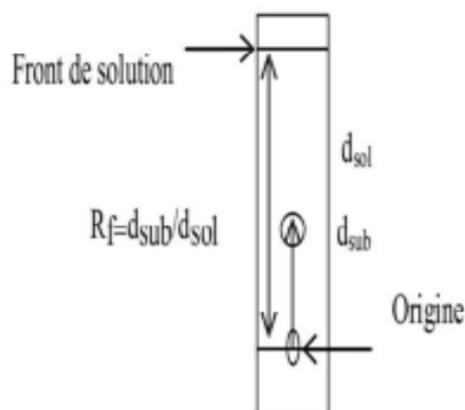


Figure II.2 : plaque de CCM (chromatographie sur couche mince) [62].

- Spectroscopie UV-Visible SHIMADZU de type UV mini 1240.
- Spectroscopie infrarouge SHIMADZU type FTIR-8400S.
- Granulométrie laser de type MASTERSIER2000.
- Conductimètre de type DDSJ-308A.

II.5-Synthèse du complexe

- Des quantités équimolaires de solution aqueuse (cobalt+nickel) $m_{(\text{cobalt})} = 4.76$ g et $m_{(\text{nickel})} = 4.46$ g en milieu sulfate. La solution organique (chloroforme + acide dodécanoïque) de concentration 0.1 M à température $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. La variation du pH de la phase aqueuse se fait ajout hydroxyde de sodium NaOH (0.5 N) jusqu'à $4 < \text{pH} < 8.5$ et l'agitation de deux phase est assurée par agitateur magnétique pendant 2 heures.

- On sépare la phase organique qui contient le complexe. Après quelques jours on l'air libre se trouve un complexe.

- La filtration du ce complexe par (eau + éthanol) pour éliminer l'excès de ligand .
- Après la filtration en utilise étuve pour éliminer les molécules d'eau pendant 7h à 100°C . la structure de complexe est $\text{CoNi L}_4(\text{HI})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [63]

Tableau II. 2 : Les caractéristiques du produit obtenu.

Complexe	Aspect	Point du fusion	Conductivité molaire($\text{mol}^{-1}\text{S cm}^2$)
Mixte cobalt–nickel laurate	Solide	100	9.57

II.6-Résultats et discussion

II.6.1- Chromatographie sur couche mince

Trois tache concentrer de complexe mixte Cobalt -Nickel est vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange éthanol /hexane avec un rapport de 2.2/3.5, les taches jaunes concentrée sont observée avec facteur de rétention de 0.628.



Figure II.3 : plaque de CCM (complexe mixte Co-Ni lurate).

II.6.2-Conductivité molaire

La très faible conductance molaire du complexe ($\lambda = 9.57 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) pour le complexe mixte cobalt -nickel est mesurée dans une température de $25 \pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ indiquant que ce complexe non électrolyte dans la solution diméthyl formamide (DMF) [64-65].

II.6.3- La spectroscopie UV- visible

Les spectres UV-vis de différents produits sont enregistrés dans le domaine 400-1100 nm dans le chloroforme. Les spectres obtenus sont donné ci-dessous :

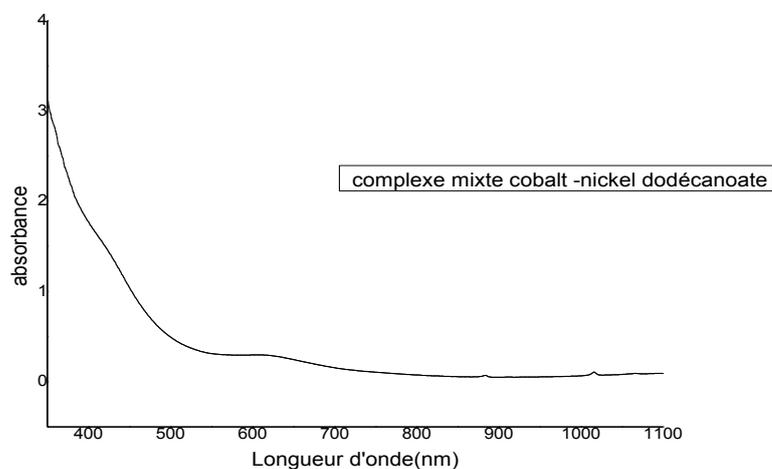


Figure II.4 : La spectroscopie UV-visible du complexe mixte Co-Ni dodécanoate.

Le spectre de complexe montre deux bandes d'absorption l'une intense située à $\lambda=450$ nm et l'autre large située à $\lambda=670$ nm qui caractérise les transitions d-d [64].

II.6.4- La spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

➤ **Spectre infrarouge de l'acide laurique [62].**

Le spectre infrarouge du ligand présente une bande à 3424cm^{-1} peut être attribuée à la OH group. Cette bande est absente dans le complexe mixte cobalt – nickel laurate La forte bande de ligand ($\text{C}=\text{O}$ à 1710 cm^{-1}), les bandes attribuées aux vibrations asymétriques et symétriques des groupes OCH_3 survenant à 2919 et 2866 cm^{-1} , respectivement (Fig II.5).

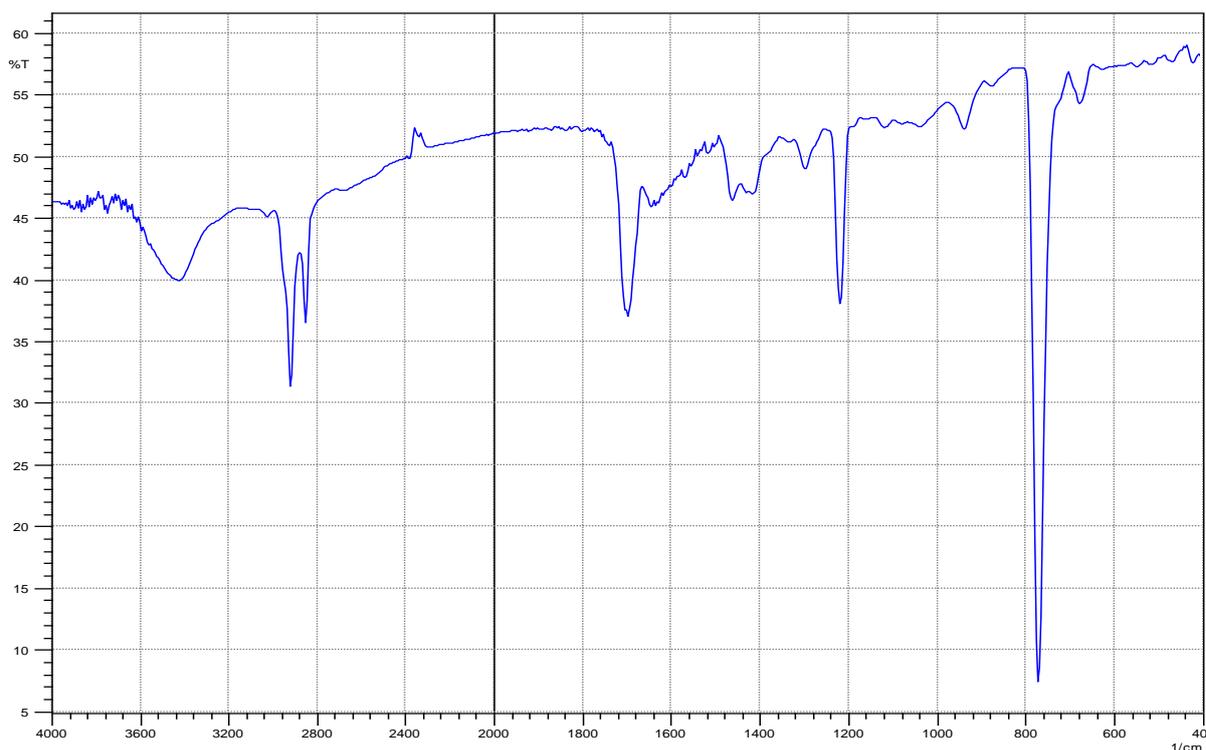


Figure II.5 : spectre Infrarouge de l'acide laurique (dodécanoïque).

➤ **Spectre infrarouge de Complexe mixte cobalt –nickel laurate**

Dans les spectres IR de laurate du complexe mixte Co-Ni de la bande à 1710 cm^{-1} disparaît, ce qui indique que le groupe C=O n'est pas présent dans les complexes analysés [66].

Les étirements aliphatiques C-H sont observés à 2936 et 2864 cm^{-1} . Ces sont à prévoir en raison de la grande longueur de la chaîne de carbone dans le ligand carboxylate.

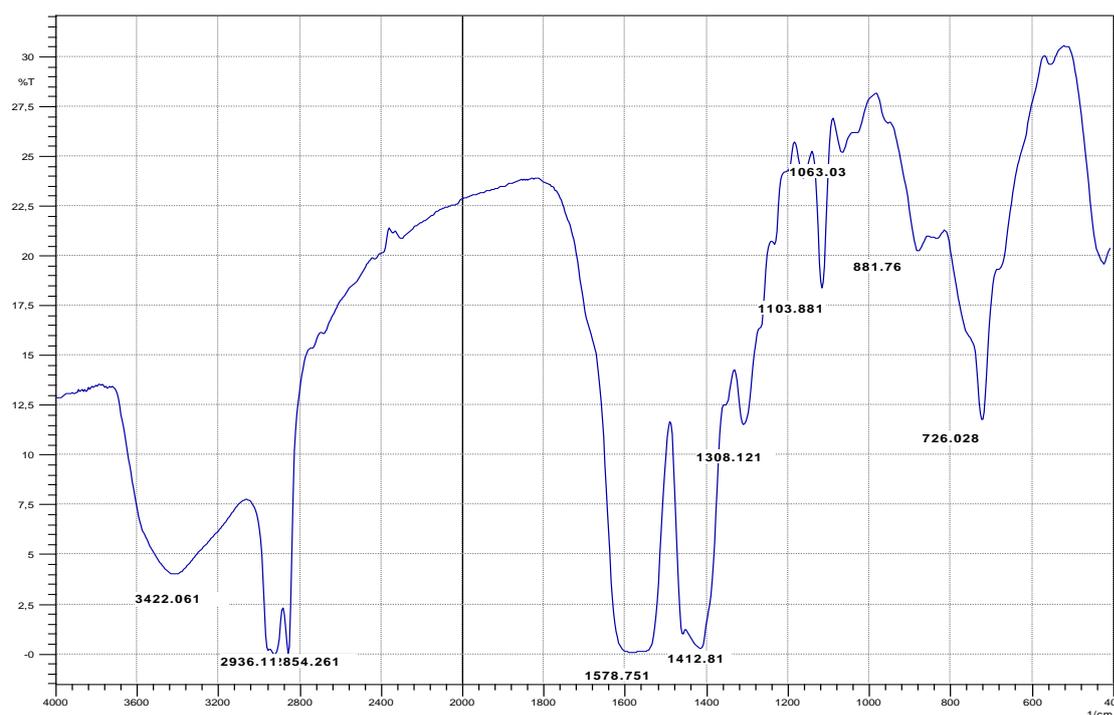


Figure II .6 : Spectre infrarouge du Complexe mixte cobalt-nickel laurate.

Tableau II.3 : Les bandes d'absorption caractéristiques pour le complexe.

COMPLEXE	O-H	COO ⁻ _{sym}	COO ⁻ _{asy}	ΔCOO ⁻
Co-Ni laurate	3422	1578	1413	175

II.6.5 - Spectre DRX du complexe

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons issus de la synthèse de la Complexe, ont été enregistrés entre 10 et 90 (2θ) avec un pas de 0,04 2θ et un temps de comptage de 4 secondes. La (figure II .7) représente le diagramme DRX de ce composé. Une recherche dans la base de données de diffraction des poudres PDF (pour Powder diffraction File) de l'ICCD (pour International Center for Crystallographic Data), montre que le système de cristallisation est cubique dans le groupe d'espace PN3M et les paramètres de maille des cristaux obtenus sont : $a = b = c = 3.95$; et de densité de 4.23g/cm^3 .

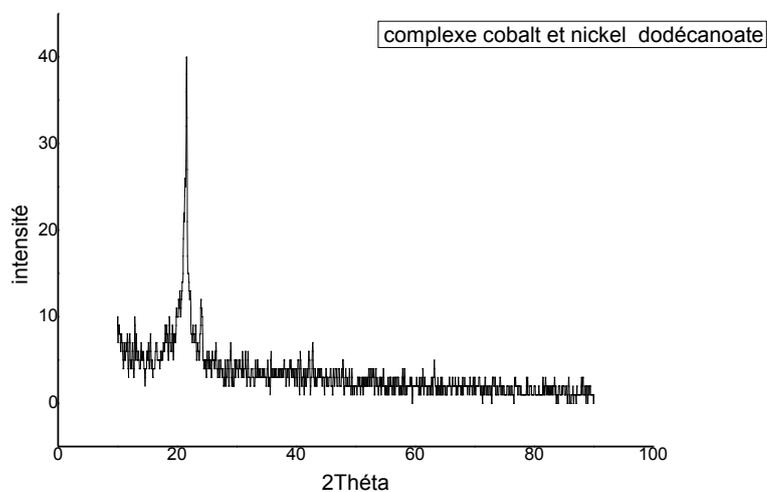


Figure II.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X de complexe mixte cobalt-nickel.

II.6.6-Analyse granulométrie du complexe mixte cobalt- nickel laurate

Les distributions des diamètres moyens de grains présentent trois populations du complexe mixte cobalt- nickel. La première population est petite bande de diamètre $4.47 \mu\text{m}$ et distribution de volume 0.29% en suite, la deuxième population représente la distribution des diamètres moyens est égale $141.6 \mu\text{m}$ et le volume de distribution de 3.11% et enfin la troisième population est de volume 8.15% et de taille grain est $632.5 \mu\text{m}$.

Tableau II.4 : Les principales caractéristiques qui peuvent être extraites des complexes de taille de particule analysée.

complexe	Surface spécifique (m^2)	D (0.1) μm	D (0.5) μm	D (0.9) μm	Moyen en volume(μm^3)
Cobalt- nickel laurate	0.097	35.87	242.27	628.62	307.96

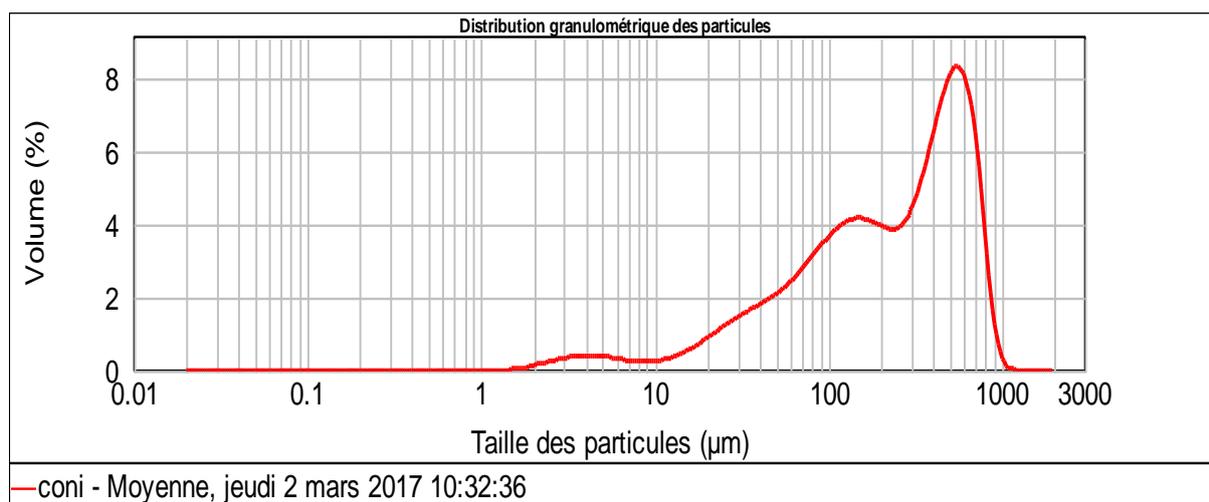


Figure II. 8 : Distribution de la taille de particule du complexe mixte cobalt-nickel laurate.

Conclusión

générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

La synthèse du complexe mixte cobalte- nickel laurate par voie extractive et sous forme $[\text{Co Ni}(\text{HL})_2\text{L}_4].2\text{H}_2\text{O}$ (HL= acide laurique) à température $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

Le complexe est jugées non-électrolytiques dans la solution diméthyl formamide a concentration 10^{-3}M .

Les résultats des études spectrales électroniques du complexe suggère que la géométrie octaédrique et bidentate et les propriétés du taille de particule trois population dans complexe mixte cobalt- nickel laurate.

REFERENCES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : F,Ghabghoub,these doc, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylehexyl) phosphorique, Univ Mohamed khider-Biskra (2012).
- [2] : Dj,LAIADI, these doc, Etude du transfert de matiere multiconstituant dans les procedes de separation avec transfert et reaction chimique, Univ Mohamed khider-Biskra (2013).
- [3] : N,MAKOUF, Synthèse, et études Structurales de Complexes issus de la Réaction de Remplacement de Carbonyles par des Ligands plus Donneurs dans le Complexe $[\mu-\eta^2]1,2$ -(dithio)- 1,2(diphényléthylène)-di-fer hexacarbonyle.Univ mentouri-constantine (2009).
- [4]: Sarangi, K; Reddy, B. R.; Das, R. P., Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures. *Hydrometallurgy*, 52 (3), pp 253-265 (1999).
- [5]: Darvishi, D.; Haghshenas, D. F.; Alamdari, E. K; Sadrnezhad, S. K; Halali, M, Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy*, 77 (3-4),pp 227-238(2005).
- [6]: Chemical Metallurgy: Principles and Practice. Chiranjib Kumar Gupta, W.-V. V. G. C. K, Weinheim (1990).
- [7]: Mimura, K.; Uchikoshi, M.; Kekesi, T.; Isshiki, M., Preparation of High-Purity Cobalt. *Materials Science and Engineering A*, 334 (1-2), pp 127-133(2002).
- [8] : A.Aidi. these doc, Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par lasalicyliène. Univ Mohamed khider-Biskra,(2013).
- [9] :W.W. Schulz, J.D. Navratil, Science and technology of tributylphosphate. Ed, CRC Press,Vol. 1, P.3, Florida, USA (1984).
- [10] : A. Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger(1983).
- [11] : D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie (2001).
- [12] : www.cea.fr, © CEA - Septembre (2005).
- [13] : A. Bouraqadi Idrissi, Extraction par solvant : Etude et modélisation du système tributylphosphate-Acides monocarboxyliques, Thèse de doctorat, Toulouse,France(2006) .
- [14] : Arnaud Buch, Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal oxime et un mélange de 2- Ethylhexanal oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) phosphorique, Paris 6, France (2001).

- [15]: John R. Dean, extraction techniques in analytical sciences, Wiley & sons Ltd,G.B (2009).
- [16]: Tinoco,Sauer ,Wang &Puglisi,Physical Chemistry Prentice Hall (2002).
- [17]: J. Marck, Advanced Organic Chemistry, Wiley, New York, 4ème edition, (1991).
- [18]: W. C. Zeise, Pogg. Ann,9, 632 (1827).
- [19]: J. A. Wenderlch and D. P. Millor, Acta Crystallogr,7, 130 (1954).
- [20]: J. A. J. Jarvis, B. T. K. Kilbourn and P. G. Owston, Acta Crystallogr , 27b, 366 (1971).
- [21]: A.W. Parkins, Poller, R.C. An Introduction to Organometallic Chemistry; Oxford University Press, Inc.: New York, NY, pp, 21, 36, 63, 75, 104 (1986).
- [22] : T. J. Kealy et P. L. Pauson, Nature, 168, 1039 (1951).
- [23]: S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, J. Chem. Soc. pp 632 (1952).
- [24] : G.Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, J. Am. Chem Soc. 74, 2125 (1952) .
- [25] : E. O. Fischer, W. Pfab, Z. Naturforsch. B, 7, 377 (1952).
- [26] : J. D. Dunitz, Origins Life and Evolution of the Biosphere pp 27, 421(1997).
- [27] : L. E. Orgel, J. D. Dunitz, Nature, pp 171, 121(1953).
- [28] :M. C. Whiting, J. Am. Chem. Soc, 74, 3458(1952)
- [29] : Didier Astruc, Chimie Organométallique, EDP SCIENCES, France, 2000.
- [30] : S.F .A.Kettle, Physico-chimie inorganique.Ed.DeBoek 1999..
- [31]: F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Basic inorganic chemistry, Ed. John Wiley 1995.
- [32] : Prof. Franzpeter Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie (2000).
- [33] : Chimie organométallique des métaux de transition. Première partie. Université de Rennes, 2017 .
- [34] : M.L.H. Green. Journal of Organometallic Chemistry .500 pp127-148(1995).
- [35] : C.M.Lukehart, Fundamental Transition Metal Organométhallic, Chemistry, Brook/cole, monterey 1985.
- [36]: Bodie Douglas, Darl McDaniel, John Alexander. Concepts and Models of Inorganic Chemistry. John Wiley and sons, Inc(1994).
- [37]: Prof. J.-C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination(2005).
- [38]: S.F.A. Kettle, physico-chimie inorganique.Ed.DeBoek (1999).
- [39]: R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc, 85,3533-3543 (1963).
- [40]: R.G.Pearson, Chemical Hardness, Wiley-VCH (1997).

- [41]: J.K. Stalik, P.W.R. Corfield, et D.W. Meek. *Inorg. Chem.*, pp 2 (1973).
- [42] : P.G. Eller ET al., *Coor. Chem. Rev.*, pp 24 (1977).
- [43]: M.C. Favas, D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem* vol 27, pp 325 (1977).
- [44]: J.S. Wood, *Prog. Inorg. Chem* vol 16, pp 227 (1951).
- [45]: D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem* vol 23, p1(2015).
- [46] : J. Rose, « Le Complexes Moléculaires », P 89(1971).
- [47]: R. Foster, I. Harman, *Chemical Society B* 1049(1996).
- [48]: J.W. Mayhew and S.L. Gorbach. *J. Chromatogr*, 151133-146 (1978).
- [49]: T. Premkumar and S. Govindarajan, *J. Therm. Anal. Cal*, Vol. 84 2, pp 395–399 (2006).
- [50]: Srinivasa Budagumpi, M. P. Sathisha, Naveen V. Kulkarni, S. Gurunath, S. Kurdekar and Vidyanand K. Revankar, *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 66:pp327–333 (2010).
- [51]: T. Kavamoto. M. Watanabe, Y. Kondo and K(2009).
- [52]: C.S.P. Sastry, T.E. Diwakar and U.V. Prasad. *Indian Drugs*, pp 22,604-606 (1985).
- [53]: *British Pharmacopeia*, H.M. Stationery Office, London(1988).
- [54]: Yousry M. Issa, Ahmed F.A. Youssef, Ali A. Mutair Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt *Il Farmaco* pp 60,541–546 (2005).
- [55]: Ryszard Mukulski and Brunon Dembmski, *Analytica Chimica Acta*, pp 272,233-235(1993).
- [56] : L.MAHBOUB. Extraction liquide-liquide et étude structurale de complexe du cuivre (II) par l'acide caprique. Univ Mohamed khider-Biskra (2015).
- [57] : MAROTTI. R.E, QUAGLIATA.E and DALCHIELE.E.A, « photoluminescence from photochemically etched silicon », *solar energy materials and solar cells* 76(3) 263 (2003).
- [58] : Mémoire magistère, ali amiar, télédétection dans le domaine de l'infrarouge, université kasdi merbah d'ouargla (2013).
- [59] : rapport d'identification des sols, identification d'un sol – 18 octobre (2010).
- [60] : Carl L. Yaws, *Handbook of Thermodynamic Diagrams*, vol. 3, Huston, Texas, Gulf Pub. Co. (ISBN 0-88415-859-4) (1996).
- [61] : G. Burgot, Jean-Louis Burgot. *Introduction instrumentales d'analyse chimique et application*, Ed. médicales internationales (2002).
- [62] : K. Randerath, *chromathographie sur couche mince*, Ed. G. Villars (1971).

[63] : Rigin V Simultaneous atomic fluorescence spectrometric determination of traces of iron, cobalt and nickel after conversion to their carbonyls and gasphase atomization by microwave-induced plasma. *Anal Chim Acta* 283: pp895- 901 (1993).

[64] : Sova P, Ondrusova D, Jona E, Mojumdar SC , Lalikova S, et al. *Chimie, International Edition* 44: 6067 (2005).

[65] : Sandra SK, Blaga CR, Aleksandra K Thermal behaviour of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) and Pd(II) complexes with isatin- β -thiosemicarbazone. *J Therm Anal Cal* 90: pp525-531(2007).

[66] : J. Lynch, *Analyse physico-Chimique des catalyseurs Industriels : Manuel pratique de Caractérisation*, pp133-136, Cambridge (2001).