

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERCITE FERHAT ABBAS – SETIF–

MEMOIRE

Présentée à la faculté des sciences de l'Ingénieur

Département de Génie de procédés

Pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

Option : GENIE ELECTROCHIMIQUE

Par

KAABI ILHEM

Thème

***Synthèse et Etude des Propriétés Electrochimiques des
Complexes du Dérivé de 4,4'- diamino diphenylethèr***

Soutenu le : 28 / 06 / 2005

Devant la commission d'examen :

Président :	CHAFAA	Salah	Professeur	U.FA Sétif
Rapporteur :	DOUADI	Tahar	Professeur	U.FA Sétif
Examineurs :	AZIZI	AMOR	MC	U.FA Sétif
	BENDAAS	Abderrahmane	MC	U.FA Sétif

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes du département de Génie des Procèdes, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, de l'Université FERHAT ABBAS de Sétif sous la direction de Monsieur le professeur T.DOUADI.

Je voudrais lui exprimer ici mon admiration, ma respectueuse reconnaissance, tous mes remerciements pour m'avoir guidée, les encouragements qu'il m'a donnée pour mener à bien ce travail, ses précieux conseils, les conditions du travail qu'il a su créer dans le laboratoire et pour tout le plaisir que j'ai eu à travailler avec lui.

Je remercie également le Professeur « S.Chafaa » de l'Université FERHAT ABBAS de Sétif d'avoir accepté de présider le jury et je tiens à lui exprimer toute ma connaissance pour l'aide efficace qu'il m'a apportée. Je le remercie vivement.

Je tiens à remercier aussi le docteur « A. Bendaas » et le docteur « A.Azizi » qui me font l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier aussi et également Monsieur le professeur G. Bouet et Monsieur le professeur M. A. Khan de l'Université de Pharmacie d'Angers –France– pour la réalisation des travaux expérimentaux de RMN ¹H, DSC, RX, Analyse élémentaire,...

Je tiens à rendre hommage à M^{me} D. Haffar et M^{elle} F. Benghanem pour leurs conseils, aides et critiques enrichissantes ainsi que leurs disponibilités permanentes à mes côtés.

Tous mes remerciements à mon époux S.Bouacida et M^r R.Mounir pour leur aide de rédiger ce mémoire.

Enfin mes remerciements vont à tous les membres du laboratoire, M^{me} F. Djabi, M^{me} A.Ghames, M^r A. Tabchouche, M^{elle} A. Djedouani, M^r S.Isaadi, M^r A. Madani, M^{elle} S.Benabid, M^{me} L. Toukel qui ont su pour leur sympathie créer l'atmosphère la plus favorable à l'aboutissement de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

- ✚ La mémoire de mon Père « **ALI** », ma Grand-mère « **LAADJA** », mon Grand –père « **BELKACEM** ».
- ✚ Ma très chère **Mère** « **ZAHIA** » qui s’est privée de beaucoup de choses pour me voire réussir et qui ma toujours poussée à poursuivre le chemin de la science.
- ✚ Mes chers frères « **TAREK** », sa femme « **WIDED** » et « **CHERIF** ».
- ✚ Mon cher époux « **SOFIANE** ».
- ✚ Mon beau père « **TAIB** ».
- ✚ Ma belle mère « **CHAFIA** » et mon beau père « **ABDALLAH** »
- ✚ Toute la famille surtout : **K.Ali, C. Amel, C. Fatiha, S. Soria, S. Aya, S. Mouhamed, B. Sarah, B. Lydia, B. Sofia, S. Sassia, S. Mouna.**
- ✚ Tous ceux qui me sont chers :
K.Lynda, A.Nour, O. Sihem, M. Nora, R.Moufida, CH. Samiha, R. Mouna, K. Samira, L. Soued, G. Khadoudj.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. GENERALITES :	
I.1.1. LES AMINES.....	2
I.1.2. LES LIGANDS BASE DE SCHIFF.....	2
I.1.3. LES COMPLEXES DE COORDINATION.....	3
I.1.3.1. DEFINITION D'UN COMPLEXE.....	4
I.1.3.2. STRUCTURE ET PROPRIETES DES COMPLEXES EN THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN.....	5
I.1.4. CONSTANCE DE FORMATION ET DIAGRAMMES DE DISTRIBUTION...	5
I.1.5. CONTRIBUTIONS A LA STABILITE DES COMPLEXES	6
I.1.6. INFLUENCE DE LA COMPLEXATION SUR LES PROPRIETES DES LIGANDS.....	7
<i>a) Influence sur les pKa.....</i>	<i>7</i>
<i>b) Influences sur les potentiels redox.....</i>	<i>8</i>
I.1.7 GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION.....	9
I.II. LES METHODES DE SYNTHESSES ET DE CARACTERISATION DES LIGANDS BASES DE SCHIFF ET DE LEURS COMPLEXES.....	12
 CHAPITRE II : METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALE UTILISEES.	
II.1. METHODES D'ETUDES.....	21
II.1.1 LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON (RMN ¹H).....	21
II.1.2.SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE –VISIBLE.....	22
II.1.3. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRA ROUGE (IR).....	24
II.1.4. LA CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM).....	25
II.1.5. ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC).....	27
II.1.6. LA VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE.....	28

II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	33
II.2.1. Spectroscopie Ultra Violette.....	33
II.2.2. Spectroscopie Infrarouge	33
II.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	33
II.2.4. Chromatographie sur couche mince.....	33
II.2.5. Analyse calorimétrique différentielle.....	34
II.2.6. Analyse élémentaire.....	34
II.2.7. Point de fusion.....	34
II.2.8. La diffraction des rayons X (RX).....	34
II.2.9. La Voltampérométrie cyclique.....	34
II.3. REACTIFS, SOLVANTS ET ELECTROLYTE.....	35
II.3.1. Réactifs.....	35
II.3.2. Solvants.....	35
II.3.2.1. Solvant utilisé pour la synthèse.....	35
II.3.2.2. Solvant utilisé pour l'UV-vis et l'RMN ¹ H.....	36
II.3.2.2. Solvant utilisé pour l'étude électrochimique.....	37

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

III.1. SYNTHÈSE DU LIGAND.....	41
III.1.1. Mode opératoire.....	42
III.2. SYNTHÈSE DES COMPLEXES.....	42
III.2.1. Mode opératoire.....	42
III.3. IDENTIFICATION.....	43
III.3.1. Caractérisation du ligand (C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₃).....	44
III.3.2. Caractérisation du complexe de cuivre.....	47
III.3.3. Caractérisation du complexe de cobalt.....	50
III.3.4. Caractérisation du complexe de cadmium.....	52
III.3.5. Caractérisation du complexe de nickel.....	55
III.4. DISCUSSION DES RESULTATS.	
III.4.1. Spectroscopie infra rouge (IR).....	57
III.4.2. Spectroscopie ultra violette (UV-vis).....	58
III.4.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	58

III.4.4. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H).....	59
IV. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU LIGAND ET DE SES COMPLEXES METALLIQUES EN MILIEU ORGANIQUE.....	60
IV.1. Comportement électrochimique du ligand.....	60
IV.2. Comportement électrochimique des complexes.....	64
IV.2.1.Comportement électrochimique du complexe de Cu (II).....	65
IV.2.2. Comportement électrochimique du complexe de Co (II).....	67
IV.2.3. Comportement électrochimique du complexe de Cd (II).....	68
IV.2.4. Comportement électrochimique du complexe de Ni (II).....	69
IV.3. DISCUSSION DES RESULTATS.....	71
IV.3.1.Les structures proposés pour les complexes.....	72
IV.3.2. Essais de complexation du ligand (C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₃) avec le chlorure de cuivre (CuCl ₂).....	74
CONCLUSION.....	76

INTRODUCTION GENERALE

Plusieurs études ont été faites par un nombre important de chercheurs dans le but de trouver de nouvelles molécules ayant un pouvoir complexant et pouvant être utilisées dans différents domaines [1,2]. Les amines aromatiques constituent une nouvelle famille de chélatants très prometteurs du fait de leurs propriétés complexantes particulières [3]. Les ligands peuvent être mono, bi, tri, tétra, ou pentadentates. L'étude physico-chimique de ces molécules permet d'établir la stabilité des complexes et de mettre en évidence leur sélectivité vis à vis des cations métalliques. Les bases de schiff trouvent leur utilité dans le domaine pharmaceutique comme des intermédiaires dans certaines réactions enzymatiques de voie métabolique et dans les protéines qui constituent le tissu conjonctif [4,5].

L'objectif principale de ce travail est la synthèse et la caractérisation d'un nouveau ligand base de schiff le 4.4'-bis (acetylacétone) diphénylétherdiimine et ses complexes métalliques vis à vis des métaux de transition Cu (II), Co (II), Cd (II) et Ni (II) et l'étude de leur comportement électrochimique en milieu organique diméthyl formamide (DMF) en présence de tétrabutyl ammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6 0.1M) sur électrode de platine (Pt) de 2 mm de diamètre.

Notre travail est présenté en trois chapitres :

Le premier chapitre est une mise au point sur les amines, les bases de Schiff, les complexes et des rappels bibliographiques.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des principales méthodes spectroscopiques et électrochimiques (IR, UV-Vis, RMN ^1H , DSC, analyse élémentaire, RX et la voltampérométrie cyclique).

Le troisième chapitre décrit la synthèse du ligand et ses complexes avec certains métaux de transition, ainsi que leur caractérisations par les méthodes d'analyse physico-chimique et électrochimique (voltampérométrie cyclique).

Cette étude se terminera par une conclusion générale qui rassemble les différents résultats obtenus.

I.I. GENERALITES

Ce chapitre est consacré à un rappel théorique et bibliographique sur les ligands base de Schiff vis-à-vis des métaux de transition.

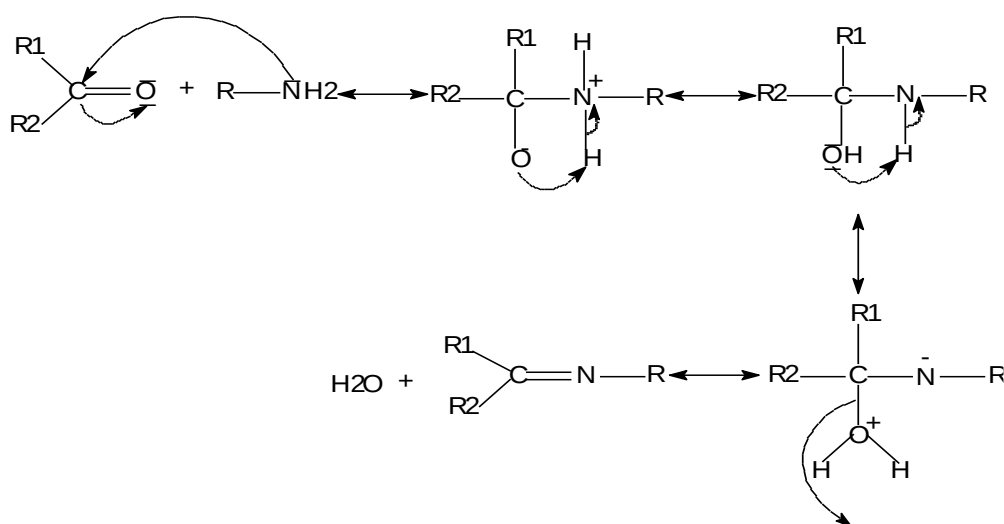
I.I.1 LES AMINES

Les amines font partie des composés qui ont au moins un azote hybridé sp^3 . Les amines sont classées respectivement selon le nombre d'hydrocarbures liés à l'atome d'azote : Primaires (CH_3NH_2), secondaire ($(CH_3)_2NH$) et tertiaire ($(CH_3)_3N$).

I.I.2. LES LIGANDS BASES DE SCHIFF

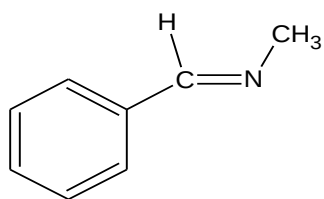
Les ligands ou coordinats sont des atomes ou groupes d'atomes liés à un atome ou à un ion central, généralement métallique, dans une entité moléculaire polyatomique [6]

En ce qui concerne les ligands bases de Schiff. Les premières synthèses de ce type de composés (imine) ont été réalisées en 1864 par schiff [7], c'est ainsi que ces composés ont pris ensuite leur nom (Base de Schiff). Ils sont obtenus par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone, comme le montre le schéma réactionnel suivant :

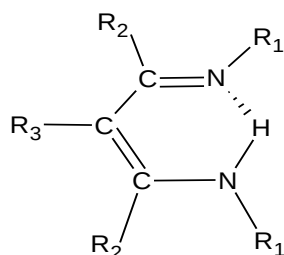


On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminique

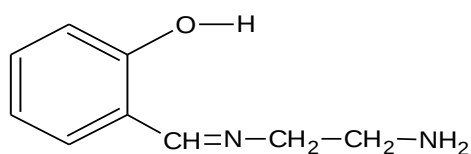
Les bases de Schiff sont classées suivant le nombre des dents qui les portent, pour cela on a les mono, bi, tri, tétra, pentadentates et polydentates.



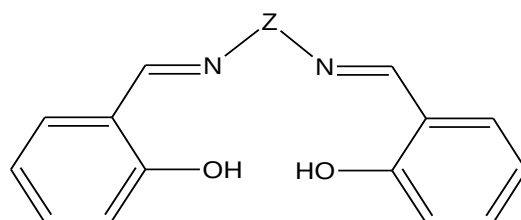
Monodentate



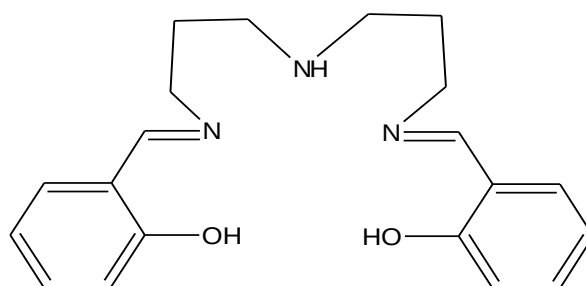
Bidentate



Tridentate



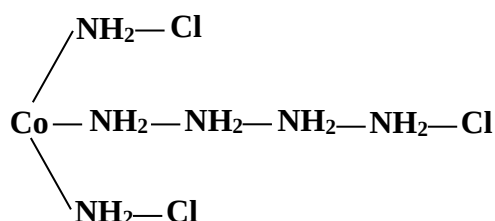
Tetradentate



Pentadentate

I.1.3.LES COMPLEXES DE COORDINATION

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste Alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. A la fin du 19^e siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transitions, que l'on avait analysée. Par exemple, les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque, desquelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire ($\text{CoCl}_3, 6\text{NH}_3$). Des formules telles que celle-ci furent proposées, par analogie avec la chimie organique [8] :

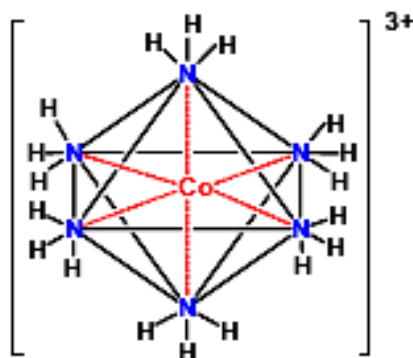


C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration (à deux heures du matin, paraît-il) que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation. d'où les trois postulats qu'il proposa :

1) Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique. La valence primaire correspond au **nombre d'oxydation** et la valence secondaire correspond au **nombre de coordination**.

2) La valence primaire est satisfaite par des ions. Dans l'exemple ci-dessus, trois ions chlorures Cl^- .

3) La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules.



I.I.3.1 DEFINITION D'UN COMPLEXE

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, 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 (ion-dipôle, ionique) 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 [9].

Il y a deux types de complexes :

- Un complexe est dit **labile** si une réaction de substitution de ligand est facile.
- Un complexe est dit **inerte** si une réaction de substitution de ligand est difficile.

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Ils y a des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes **bimétallique** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire).

I.I.3.2. STRUCTURE ET PROPRIETES DES COMPLEXES EN THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

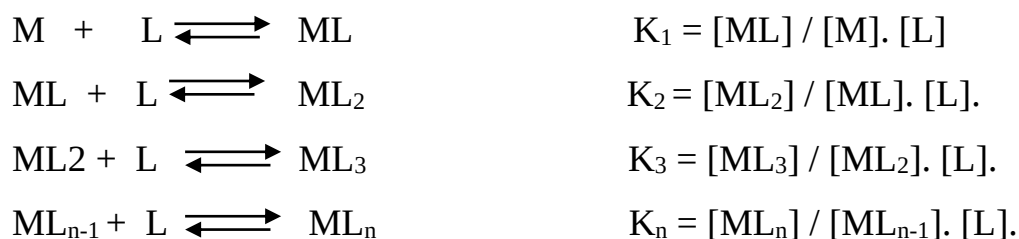
En 1929, Bethe a proposé un modèle électrostatique pour décrire la distribution électronique dans les sous-couches d ou f de l'atome ou ion central dans des entourages de diverses symétries [10]. Cette théorie, dite du « champ cristallin », est fondée sur les hypothèses énoncées ci-dessous.

- On suppose que les interactions entre l'atome coordinateur et les ligands, qui sont la cause des liaisons de coordination et qui déterminent la stabilité d'un complexe, sont purement électrostatiques.
- On considère les ligands comme des charges ponctuelles (ou dans certain cas comme des dipôles) dont la disposition autour de l'atome central conditionne la symétrie du champ électrostatique extérieur agissant sur cet ion.
- La configuration électronique de l'ion central est prise en compte explicitement.

Cette théorie est purement électrostatique. Il est donc impossible de l'adapter à des ligands non chargés, comme le monoxyde d'azote ou l'éthylènediamine. Par ailleurs, des résultats de spectroscopie (transferts de charge) sont difficilement interprétables par cette théorie. C'est pourquoi une autre théorie a été introduite : la théorie des orbitales moléculaires.

I.I.4. CONSTANTE DE FORMATION ET DIAGRAMMES DE DISTRIBUTION

Soit le cas général d'un complexe dans lequel n ligands identiques L se lient à un ion central M (les charges sont omises par souci de simplification) [8]. Les équilibres de formation **successifs** et leurs constantes sont donnés par :



Les **K_i** sont les **constantes successives de formation**. Si l'on écrit directement la formation d'un complexe **ML_i**, l'équilibre correspondant est qualifié de « **global** » :

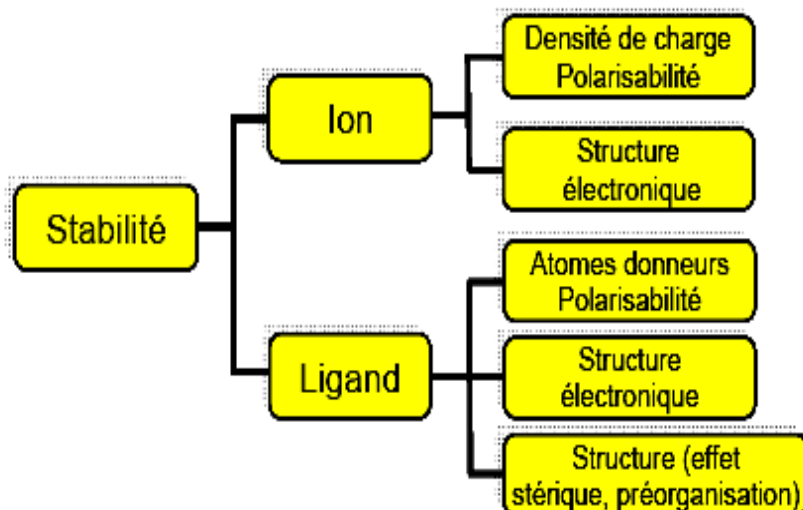


La **constante globale de formation β_i** est égale au produit des *i* premières constantes de formation successives puisque l'équilibre global est la somme des *i* premiers équilibres successive:

$$\beta_1 = K_1 \quad ; \quad \beta_2 = K_1 \cdot K_2 \quad ; \quad \beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad ; \quad \beta_i = \prod_{j=1}^i K_j$$

I.I.5. CONTRIBUTIONS A LA STABILITE DES COMPLEXES

Les facteurs qui influencent la stabilité des complexes sont représentés dans la figure ci-dessous [8] :



I.1.6. INFLUENCE DE LA COMPLEXATION SUR LES PROPRIETES DES LIGANDS

La complexation résulte en une modification appréciable de la structure électronique des ligands et, par conséquent, de leurs propriétés chimiques. Ainsi, leurs propriétés acide-base et d'oxydoréduction sont-elles grandement affectées [8].

a) Influence sur les pKa :

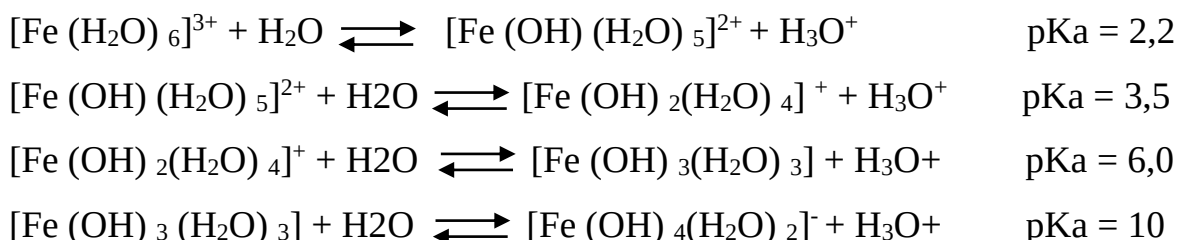
Considérons d'abord la simple formation des aqua ions :



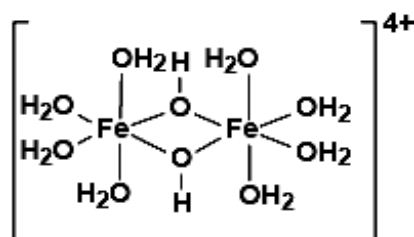
Les pKa suivants (à 298 K) ont été mesurés pour les cations divalents (n = 2) :

Ca : 13,4, Mn : 11,1, Cu : 10,7, Zn : 10, soit 4 ordres de grandeurs plus petit que le pKa de l'eau.

En fait, et souvent, la situation est plus complexe, ainsi que le montre l'exemple du fer pour lequel on observe les équilibres suivants :



De plus, le ligand OH⁻ induit facilement des ponts, si bien que des espèces polymétalliques se forment:



Ceci explique la coloration jaune brun des solutions de fer trivalent, l'aqua-ion lui même, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, qui n'existe qu'en solutions extrêmement acides, est violet pâle. Par ailleurs, cet état de fait a d'importantes conséquences physiologiques : au pH physiologique (7,4), les complexes hydratés de Fe (III) sont toujours hydrolysés, ou sous la forme de polymères.

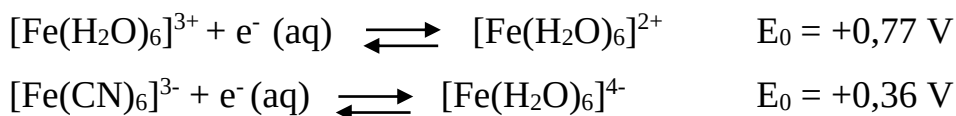
b) Influence sur les potentiels redox :

Beaucoup d'éléments ont une riche palette d'états d'oxydation et, par conséquent, de potentiels standard de réduction. .

D'une manière générale, les nombres d'oxydation élevés sont favorisés par la présence de petits anions d'éléments très électronégatifs (O^{2-} , F^-) : MnO_4^- , CrO_4^{2-} , FeO_4^{2-} , NiF_6^{2-} . En solution aqueuse, ils sont stabilisés à pH élevé par la formation d'espèces hydroxo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m]^{x-}$, faciles à oxyder.

En revanche, les états d'oxydation bas sont favorisés par la présence de ligands accepteurs d'électrons π : CO, CN^- , NO, N_2 , phosphines, pyridines, etc, comme dans $[\text{V}^{-3}(\text{CO})_5]^{3-}$, $[\text{Fe}^{-2}(\text{CO})_4]^{2-}$, $[\text{Co}^{-1}(\text{N}_2)(\text{PPhe}_3)_3(\text{H}^+)]$ par exemple.

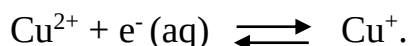
Reprenons comme exemple les complexes de fer. La complexation modifie les potentiels standard, parce que l'aptitude de FeL_6 à accepter ou donner des électrons est différente de l'aqua-ion ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$) correspondant.



Ainsi, l'hexacyanoferrate (III) résiste mieux à la réduction que l'aqua-ion. Rappel :

$$\Delta G_{0r} = -n F \Delta E_{0r} = -R T \ln K$$

Un autre exemple est la variabilité des potentiels standards que l'on peut obtenir avec les complexes de cuivre (II), ce qui revêt une importance considérable en chimie bioinorganique :



I.I.7. GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITIONS

Les éléments de transition sont les éléments du tableau périodique qui représentent dans leur structure une sous-couche **d** partiellement remplie (insaturée) [11].

Les métaux de transition utilisées dans notre travail comme Co (II), Cu (II), Cd (II) et Ni (II) s'adaptent facilement aux conditions opératoires d'où leur utilité.

LE COBALT

Le tableau qui suit représente les propriétés thermiques, propriétés physiques et l'énergie d'ionisation du cobalt :

Numéro atomique	27	Isotope	1
Masse atomique	58.933200.	Nombre de période	4
Electronégativité de Pauling	1.8	Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4S ²
Densité	8.86 g /cm ³ à 20°C	Nombre de groupe	9
Point de Fusion	1495°C (2723°F)	États d'Oxydation	+2, +3
Point d'ébullition	2927°C (5301°F)	Energie de 1^{er} ionisation	757 kJ/mol
Rayon atomique (van der Waals)	0.125 nm	Energie de 2^{ème} ionisation	1666.3 kJ/mol
Rayon ionique	0.078 nm (+2) ; 0.063 nm (+3)	Energie de 3^{ème} ionisation	3226 kJ/mol
Potentiel standard	-0.28 V (Co ²⁺ /Co) +1.84 V (Co ³⁺ /Co ²⁺)	Classification d'élément	métal

LE CUIVRE

De nos jours, les applications électriques du cuivre restent son débouché fondamental et représentent environ la moitié de la consommation. Sa grande aptitude à la constitution d'alliages dont les laitons et les bronzes sont les plus répandus, et ses remarquables propriétés anti-corrosion lui confèrent des débouchés très importants dans l'industrie et le bâtiment.

Masse atomique relative	63.546(3)	Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Nombre d'oxydation	+1 +2	Électronégativité	1.9
Conductibilité thermique	401 W m ⁻¹ K ⁻¹	Résistivité électrique (20 °C)	1.673 μΩcm
Rayon atomique	127.8 pm	État physique (20 °C)	solide
Densité (g dm⁻³)	8960 (293 K) 7940 (m.p.)	Volume molaire (cm³ mol⁻¹)	7.09 (293 K) 8.00 (m.p.)
Point de fusion	1084.62 °C	Enthalpie de fusion	13 kJ mol ⁻¹
Point d'ébullition	2562 °C	Enthalpie d'évaporation	306.7 kJ mol ⁻¹
Température critique	5148 °C	Chaleur d'atomisation	337.15 kJ mol ⁻¹
Energie de 1^{er} ionisation	745.49 kJ mol ⁻¹	Abondance de l'élément (air)	- ppm
Energie de 2^{ème} ionisation	1957.93 kJ mol ⁻¹	Abondance de l'élément (croûte terrestre)	75 ppm
Energie de 3^{ème} ionisation	3554.64 kJ mol ⁻¹	Abondance de l'élément (océans)	0.003 ppm
Isotope	⁶³ Cu ⁶⁵ Cu	Masse atomique relative	62.929601 (2) 64.927794 (2)
Abondance (%)	69.17 (3) 30.83 (3)	Nombre atomique	29
Groupe Période	11 4	Potentiel standard	+0.522 V (Cu ⁺ /Cu) +0.345V (Cu ²⁺ /Cu)

LE CADMIUM

Les caractéristiques les plus remarquables du cadmium sont sa grande résistance à la corrosion, sa basse point de fusion et excellente conduction électrique. Les composés de cadmium montrent l'excellente résistance aux produits chimiques et aux températures élevées. En conclusion, les colorants de cadmium produisent des colorations intenses telles que jaune, orange et rouge, et sont les colorants bien connus dans les couleurs, les plastiques, les verres, la céramique et les émaux des artistes.

Symbole chimique	Cd
Forme	Métal blanc et mou
Caractéristiques	Malléable, malléable et flexible
Point de fusion	321°C
Point D'Ébullition	-133 °C
Nombre atomique	48
Poids atomique	112.41
Densité	8.64g /cm ³

LE NICKEL

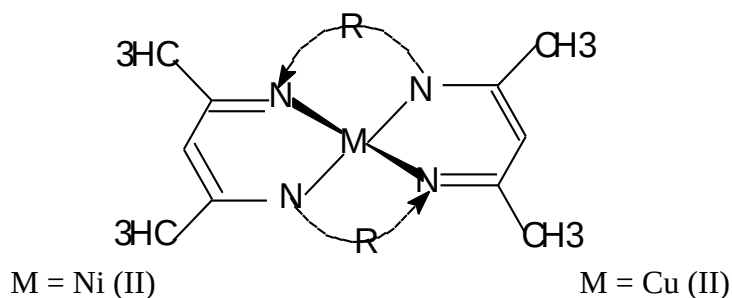
Le tableau suivant regroupe quelques propriétés physico- chimiques du nickel :

Nombre Atomique	28	Rayon Atomique	124,6 P.m.
Symbole Atomique	Ni	Point De Fusion	°C 1455
Poids Atomique	58,70	Point D'Ébullition	°C 2913
Configuration D'Électron	[Ar] 4s ² 3d ⁸	Etat D'Oxydation	3 et 2

I.II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA SYNTHÈSES ET LA CARACTERISATION DES LIGANDS BASES DE SCHIFF ET DE LEURS COMPLEXES

Les années récentes ont témoigné une grande quantité d'intérêt pour la synthèse et la caractérisation des complexes qui contiennent des bases de schiff comme ligands dûe à leurs applications comme catalyseurs pour beaucoup de réactions. Parmi les travaux consacrés à la synthèse de ces complexes on peut cité :

En 1997 K.Hussain Reddy et coll [12] ont synthétisé une série de complexes macrocycliques du Ni (II) et Cu (II), en utilisant l'acetylacétone avec les différents diamines aromatiques et aliphatiques suivantes : - (1,2-diaminoéthane ; 1,2-diaminopropane ; 1,2-diaminobenzène ; 1,3-diaminobenzène ; 1,2-diaminotoluène). Ces complexes sont caractérisés par l'analyse élémentaire, la conductivité, RMN, IR, etc....



- | | |
|---|---|
| a) R = 1, 2- C ₆ H ₄ . | f) R = 1, 2- C ₆ H ₄ . |
| b) R = 1, 3- C ₆ H ₄ . | g) R = 1, 3- C ₆ H ₄ |
| c) R= 3, 4- CH ₃ C ₆ H ₃ . | h) R= 3, 4- CH ₃ C ₆ H ₃ |
| d) R = C ₂ H ₄ . | |
| e) R = 1,2- C ₃ H ₆ . | |

Schémas (1) : Structure des complexes synthétisés.

L'analyse par spectroscopie IR de ces complexes a permis d'attribuer la forte bande de vibration située vers 1610-1581 cm⁻¹ au groupement imine **ν (C=N)**. La présence de deux bandes, l'une vers 1400-1430 cm⁻¹ et l'autre dans la région 1353-1380 cm⁻¹ caractérisent respectivement la vibration asymétrique et symétrique de **ν (C-CH₃)** ; ceci confirmant la présence de l'acetylacétone dans les complexes. Ils ont remarqués aussi la présence d'une bande de vibration **ν (M-N)** dans le domaine entre 440-485 cm⁻¹.

Antony F. Marinovich, et coll [13], ont étudié l'effet du solvant sur la structure du complexe du N, N'-1,2-phénylène-bis (salicylideneiminato) Cu (II). La présence du chloroforme montre deux molécules planes carrées de coordination géométrique distinctes par unité asymétrique dans une cellule orthorhombique, alors qu'ils ont observés deux Stéréochimies différentes quand la pyridine est le solvant.

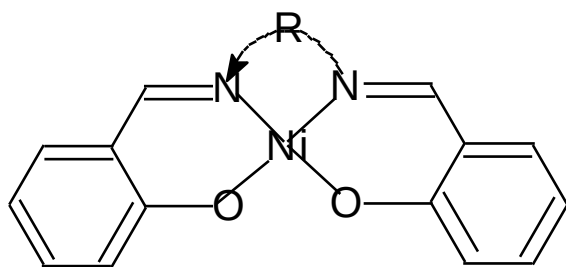
D'autre part, EVA-FRANCO et coll [14] ont synthétisé par voie chimique deux séries de complexes de cuivre et ils les ont caractérisés par voltampérométrie cyclique dans le diméthylsulfoxyde. Leurs résultats montrent l'existence de deux couples redox Cu (III) / Cu (II) et Cu (II) / Cu (I) avec des potentiels de demi vague respectivement de 0,652 – 0,640 V (car ils ont utilisés plusieurs ligands) et -0,520 V ce dernier est un pic quasiréversible. La réaction de déprotonation des ligands dépend de la nature du sel utilisé (chlorure, nitrate, sulfure) alors que le potentiel d'oxydation du couple redox des complexes dépend de la structure et de la conformation de l'atome central dans ces composés de coordination.

Dans le but de voir l'effet du solvant sur les potentiels redox, trois complexes de Ni (II) avec les ligands base de Schiff de type N₂O₂ :

N,N'-2-methylpropane-2,3-diyl-bis(salicylideneiminate)nickel(II) (1),

N,N'-1,2-cyclohexyliques-1,2-diyl-bis(salicylideneiminate) - nickel(II) (2)

et N, N'-9,2,3-dimethylbutane-2,3-diyl-bis(salicylideneiminate)nickel(II) (3), ont été étudiés par voltampérométrie cyclique et chronoamperometrie dans N, N'dimethylformamide et le diméthylsulfoxyde en présence de tetra ethylammonium perchlorate 0,1 M (TEAP) comme sel support. A cet effet I.C. SANTOS et coll [15] ont montré que le processus électronique à l'électrode de ces complexes est purement diffusionnelle dans le DMF et le DMSO avec des potentiels de demi vague successivement de 0,77 V/ECS et 0,09 V/ECS. En revanche ces complexes sont capables de former un film épais et stable sur la surface d'électrode dans l'acétonitrile. L'addition de la pyridine a eu comme conséquence le remplacement des molécules dissolvantes sans changement de l'état fondamental.



R = - C (CH₃)₂CH₂ - [Ni (sald Me)]

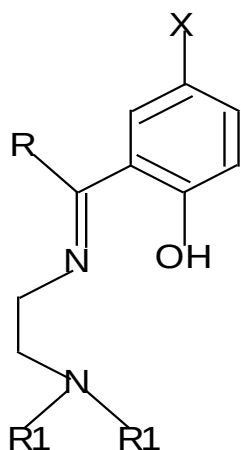
R = Cyclo- C₆H₁₀ [Ni (salhd)]

R = - C (CH₃)₂C (CH₃)₂- [Ni (saltMe)]

R = - CH₂-CH₂- [Ni (salen)]

Schémas (2) : Structure des complexes synthétisés par I.C.Santos et coll.

L'étude de la complexation des cations métalliques par des ligands tridentates a été effectuée par M. Nijhuma et coll [16]. Ils ont réalisé une synthèse des complexes base de Schiff tridentate N₂O, sites donneurs ; les résultats de cette étude montrent que le complexe de nickel présente deux bandes d'absorption dues aux transition $\pi - \pi^*$ du complexe avec une géométrie plane carrée. Une autre étude a été faite par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile et en présence de Et₄NClO₄ comme électrolyte support et une électrode de platine (electrode de travail) indiquant que le complexe de Ni (II) présente un pic d'oxydation irréversible du couple Ni (II) / Ni (III) le potentiel de demi vague enregistré entre -0,92 V/ECS et 1,35 V/ECS.



1. Pour HL1, X = H, R = R₁ = CH₃.
2. Pour HL2, X = R = H, R₁ = C₂H₅.
3. Pour HL3, X = Br, R = H, R₁ = C₂H₅

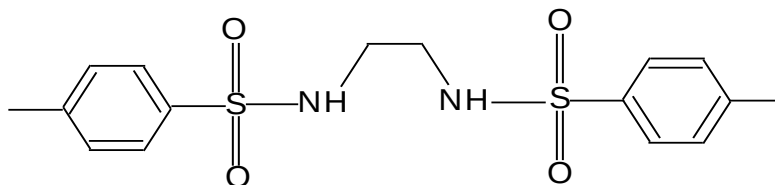
Schémas (3) : structure générale pour les trois ligands tridentates.

Le complexe de Ni (II), [Ni (CH₂ (C₆H₄NH₂)₂)₄(H₂O)₂] (NO₃)₂·2H₂O, a été isolé et structuellement caractérisé par Y.Zhang et coll [17]. L'analyse par rayon X indique que les ions octaédriques métalliques tordus du Ni (II) sont coordonnés par quatre molécules de

4,4'-diaminodiphenylmethane et deux molécules d'eau. Le spectre IR du complexe ont été également mesurés et reflètent clairement les propriétés structurales.

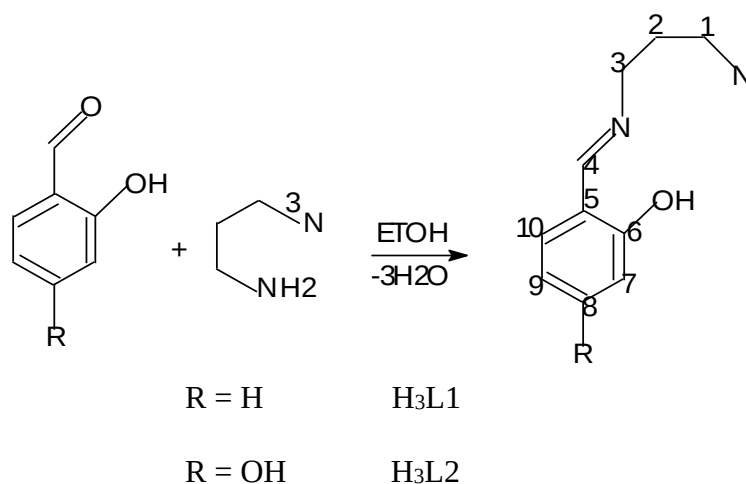
Yue-Peng Cai et coll [18] ont préparé et caractérisé par IR, voltampérométrie cyclique et les rayons X ; les complexes de Cu (II), le $[\text{Cu}(\text{acactn})\text{H}_2\text{O}]_2$ (1) et $[\text{Cu}_2(\text{acactn})_2\text{KClO}_4]_2$ (2). Le ligand (H_2acactn) est fortement metallophilique pour stabiliser l'ion Cu (II). La structure dimérique du complexe (1) est formée grâce aux ponts d'hydrogènes de deux molécules d'eau ; alors que le complexe (2) à une forme centrosymétrique tetranucléaire dûe aux deux cations K^+ de KClO_4 . Les complexes (1) et (2) présentent un pic irréversible due à la réduction du couple $[\text{Cu}(\text{II})\text{L}]^0 / [\text{Cu}(\text{I})\text{L}]^-$.

En 2002, José Sánchez-piso et coll [19] ont réalisé des travaux sur l'oxydation électrochimique du métal (nickel, cuivre, zinc et cadmium) dans des solutions d'acétonitrile contenant N, N'bis [(4- ethylphenyl) sulfonyl] éthylènediamine (H_2L) et un coligand additionnel d'azote, tel que 1,10-phenanthroline, incluent les complexes de formule générale $[\text{ML}(\text{phen})_2]$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ et Cd). Tous ces composés ont été caractérisés également par diffraction de rayon X. Les structures moléculaires de ces composés se composent des différentes molécules monomériques dans l'atome en métal est dans $[\text{MN}_6]$, Ce qui implique la déformation de l'environnement des octaédriques.



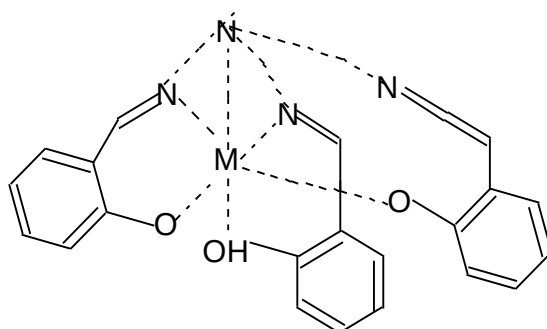
Schémas (4) : la synthèse électrochimique du complexe

Deux ligands tripodale de type (N_4O_3): tris (3- (salicylideneimino) propyl) amine (H_3L_1) et tris (3-(4'-hydroxysalicylideneimino) - le propyl) amine (H_3L_2) ont été préparés et caractérisés par diverses méthodes spectroscopiques (IR, spectroscopie de masse, RMN) par H. Keypour et coll [20]. Les complexes de nickel (II) et de cuivre (II) de H_3L_1 ont été obtenus à partir des réactions des sels Ni (II) et Cu (II) en méthanol absolu. Ces complexes ont été étudiés par IR et spectrométrie de masse.



Schémas (5) : Le procédé du ligand synthétisé à partir du RMN

L'analyse spectroscopique IR a montré que la condensation complète de tous les groupes d'amines primaires est confirmée par le manque de NH situé à $3150-3450\text{ cm}^{-1}$ et la présence de C=N fort pour les ligands H₃L1 et H₃L2. Cette conclusion est également soutenue par les données RMN ¹H qui montrent non seulement l'absence des résonances d'hydrogène de NH mais également la présence des résonances d'hydrogène de CH=N à environ 8 ppm schéma (5). L'analyse spectroscopique des complexes par la résonance magnétique nucléaire du proton et de carbone 13, infrarouges et la spectroscopie de masse a montré que l'atome d'azote coordonné aux ions métallique, comme a été observé pour les complexes des dérivés de 2-acetylpyridine [21].

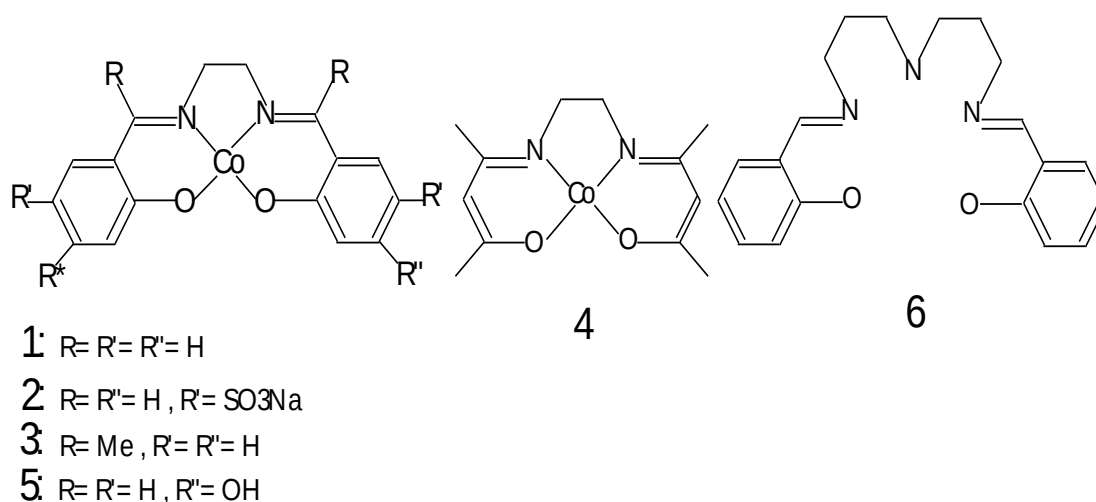


Schémas (6) : Structure du complexe synthétisé par Hassan Keypour.

S. A. Schuetz et coll [22] se sont intéressés à la synthèse et la caractérisation des complexes mononucléaire : [bis-5,5'-(1,3-propanediyl-diimino)-2,2-diméthyl-1,4-hexènes-3-onato] lanthanum [bis (trimethylsilyl) amido] [tetrahydrofurane], [bis-5,5'-(1,3-propanediyl-diimino) --2,2-diméthyl-1,4-hexènes-3-onato] neodymium [bis (trimethylsilyl) amido] [tetrahydrofurane], et binucléaire : tris [bis-5,5'-(1,3-propanediyl-diimino) -2,2-diméthyl-4-hexene-3-onato] lanthanum ou neodymium. Les complexes sont préparés à partir

de la réaction du tris [(bis trimethylsilyl) amido]-lanthanum ou le neodymium sur les bases de schiff. En milieu heptane ils ont synthétisés les complexes binucléaires, alors qu'en présence du solvant tétrahydrofurane les complexes formés sont mononucléaires.

Une série de complexes de cobalt de type salen base de Schiff : Co (salen) (1) [salen = N, N'bis (salicylidene) éthylènediamine], Co (α CH₃salen) (2) [α CH₃salen = N, N' bis (α - methylsalicylidene) éthylènediamine], Co (4-OHsalen) (3) [4-OHsalen = N, N'bis (4-hydroxosalicylidene) éthylènediamine], Co (sulfosalen) (4) [sulfosalen = N, N'bis (5-sulfonatosalicylidene) éthylènediamine], Co (acacen) (5) [acacen = N, N'bis (acetylaceton) éthylènediamine]] et Co (N-Me-salpr) (6) [N-Me-salpr = bis(salicylideniminato-3-propyl)méthylamine] a été étudiés par Kaisa Kervinen et coll [23] comme catalyseurs pour l'activation de dioxygène dans l'oxydation du benzylalcool 3,4-diméthoxy (alcool de veratryl) en milieu aqueux. L'oxydation se produit sélectivement à la position benzylique. L'activité catalytique la plus élevée a été atteinte avec le complexe non substitué (1), qui a été employé pour d'autres études sous l'effet de la température, de la pression, du temps et du pH. L'activité catalytique peut être encore augmenté si le rapport de (catalyseur / substrats) augmente.

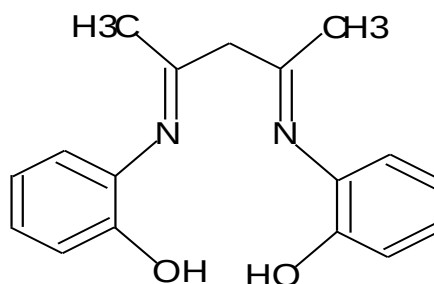


Schémas (7) : Les structures des complexes de cobalt 1-6

D'autre part Lawrence C. Nathan et coll [24] ont démontrés que le bis (acetylaceton)-m-phenylenediimine (L1) et le bis (acetylaceton)-p- phenylenediimine (L2) peuvent coordonner le Cd (II) sans déprotonation formant les complexes suivants : Cd (L1)₂(NO₃)₂ et Cd₂ (L2)₃(NO₃)₄. Ensuite ils ont fait la caractérisation par la cristallographie de RX qui

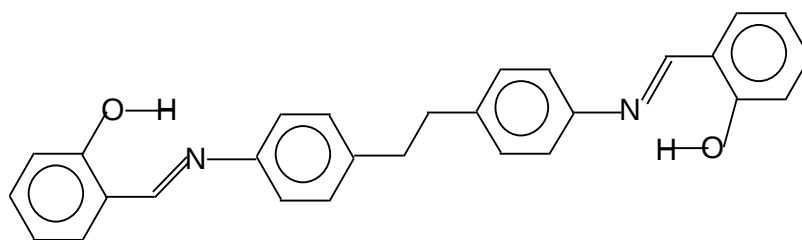
leur indique les structures polymériques pour les deux complexes. Les ligands base de Schiff coordonnent au Cd seulement par les atomes d'oxygène formant un pont bidentate avec l'hydrogène des tautomères de keto-amine (NH- O).

Les complexes de Co (II), Ni (II) et Cu (II) d'un ligand base de Schiff tétradentate [bis (2-hydroxyanil) acetylacetone], " 2-[{1-méthyl-3-[(2-hydroxyphényl) imino] butylidène} amino] phénol "(H₂haacac), ont été préparés et caractérisés par l'analyse élémentaire, l'IR et la conductimétrie grâce à M. Salavati- Niasari et coll [25]. Les résultats montrent que le ligand base de schiff est forme un anion bivalent avec les donneurs tétradentate N₂O₂. L'influence de la température, du solvant et du temps a été étudiée sur la réaction d'oxydation. Ils ont constaté que la température a un effet sur la sélectivité de 2-cyclohexène-1-(tert-butylperoxy) et que le complexe : Mn (haacac)-alumine a une activité catalytique sensiblement plus élevée que les autres complexes.



Schémas (8) : Structure du ligand base de schiff tétradentate synthétisé (H₂haacac)

D. HAFFAR et coll [26], ont synthétisé et caractérisés une série de nouveaux complexes avec les métaux de transitions tel que les chlorure de [Co (II), Cu (II) et Cd (II)] qui sont obtenus à partir d'un nouveau ligand base de schiff tétradenté le 4,4'-bis (salicylidèneimino) diphénylthane (saldipH₂). Dans tous les cas, les atomes coordonnés sont l'azote (N) et l'oxygène (O). Les résultats de l'étude spectroscopique (IR, UV-vis, RMN ¹ H, DSC, Analyse élémentaire...) et voltampérométrie (voltampérométrie cyclique) incluent une structure mononucléaire pour le complexe de Co (II), binucléaire pour le complexe de Cu (II) et dimérique pour le complexe de Cd (II).

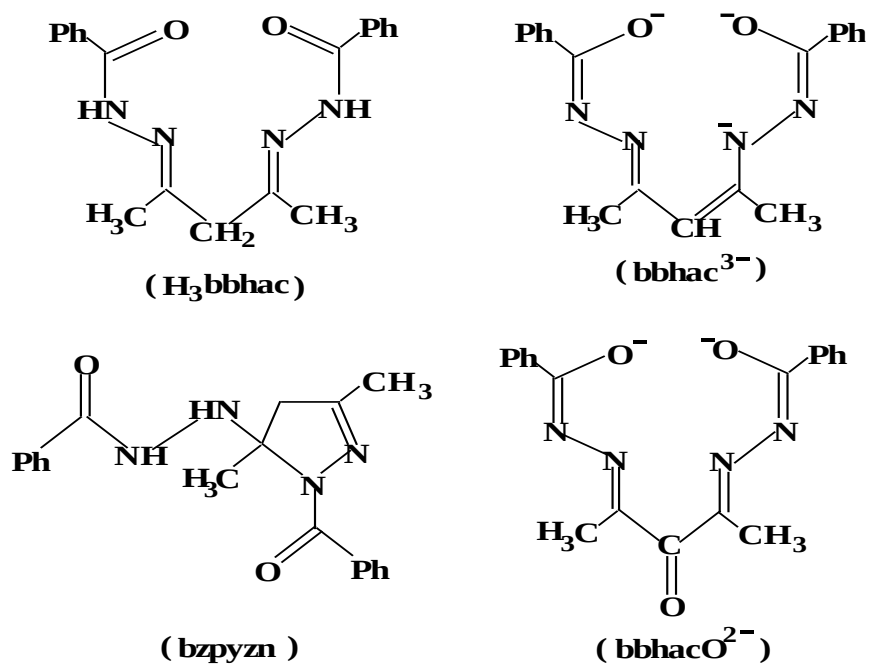


Schémas (7) : Structure du ligand synthétisé le *saldipH₂*

L'étude par voltampérométrie cyclique des complexes en milieu DMF-TEAP 0,1 M et un électrode de travail de platine présente un pic anodique situé à 1,38 V qui correspond à l'oxydation du groupement phénolique (OH) et un pic cathodique situé à -1,67 V correspond à la réduction de la fonction imine (C=N).

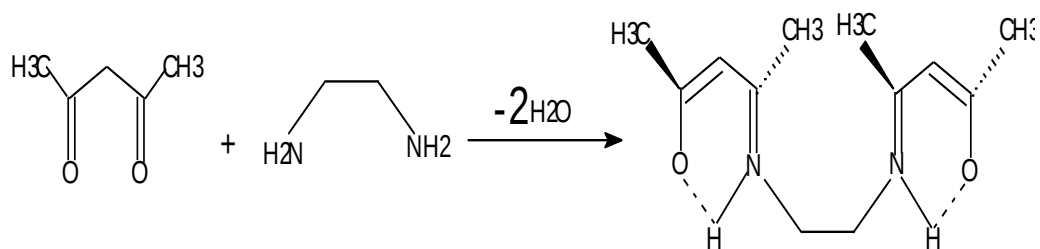
Les complexes d'uranium avec deux ligands bases de schiff tétrakétone ont été utilisés comme matériaux actifs dans les batteries par T. Yamamura et coll [27]. La résonance magnétique nucléaire a confirmé la présence d'une tautomérie keto-enol des tétrakétones. Les constantes de formation des complexes en solution eau-dioxane (1:1) ont été mesurées, bien que les premiers constants de dissociation pour les tétrakétones soient près de celle de l'acetylacétone, les constantes de formation des tétrakétones à de grands nombres de coordination sont plus grandes que ceux de l'acetylacétone. Sur la base de ces constantes de formation, les distributions thermodynamiques des complexes de tétrakétones sont évaluées dans la solution pour démontrer que le changement du nombre de coordination n'est pas prévu dans les réactions redox contrairement dans le cas de l'acetylacétone.

A. Mukhopadhyay et coll [28], ont synthétisé et caractérisé un ligand cyclique tétradentate le bis (benzoylhydrazone) d'acetylacétone (H_3bbhac) et son complexe de nickel. Ils ont constaté que la préparation du complexe avec $NiO_2 \cdot (CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ à l'air libre provoque l'ouverture du cycle avec la déprotonation de l'acetylacétone (benzoylhydrazone) ($bbhac^{3-}$). La structure moléculaire du complexe de nickel (II) résultant de la formule $[Ni (bbhaO)]$ a été déterminée par la cristallographie de RX.



Schémas (8) : Les structures des produits synthétisés par Abhik Mukhopadhyay et coll.

La forme acide de bis (acetylacétone) éthylènediamine (H₂cacen) a été isolé sous forme qu'aiguilles par S. OZKAR et coll [29], caractérisé par Spectroscopie de masse (SM), IR, RMN ¹H, RMN ¹³C et les rayon X, les données spectroscopiques et structurales montrent l'existence de la liaison intramoléculaire ionique de l'hydrogène (N-H...O). Cette liaison est observée sous la forme énolique de bis (acetylacétone) éthylènediamine.



Schémas (9) : La condensation de l'acétylène acétone avec le diamine proposé par SAIM OZKAR et coll

MEMOIRE

Présentée à la faculté des sciences de l'Ingénieur

Département de Génie de procédés

Pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

Option : GENIE ELECTROCHIMIQUE

Par

KAABI ILHEM

Thème

***Synthèse et Etude des Propriétés Electrochimiques des
Complexes du Dérivé de 4,4'- diamino diphenylethèr***

Soutenu le : 28 / 06 / 2005

Devant la commission d'examen :

Président :	CHAFAA	Salah	Professeur	U.FA Sétif
Rapporteur :	DOUADI	Tahar	Professeur	U.FA Sétif
Examineurs :	AZIZI	AMOR	MC	U.FA Sétif
	BENDAAS	Abderrahmane	MC	U.FA Sétif

II. METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALE UTILISEES

Nous présentons dans ce chapitre les techniques expérimentales qui nous ont permis de caractérisés nos échantillons.

II.1. METHODES D'ETUDES

La caractérisation des produits réactionnels est basée essentiellement sur les méthodes spectroscopiques. En effet, lorsqu'une molécule est soumise à une radiation électromagnétique elle absorbe une certaine quantité d'énergie ce qui entraîne des modifications atomiques ou moléculaires. On obtient plusieurs type d'excitation suivant le rayonnement de la radiation.

Les méthodes les plus utilisées sont :

- Résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H) (excitation spins électronique).
- Spectroscopie ultraviolette (UV) (excitation électronique).
- Spectroscopie infrarouge (IR) (déformation des liaisons).
- La chromatographie sur couche mince (CCM).
- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC).
- L'analyse élémentaire.
- Les rayons X (RX).

II.1.1. LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON RMN ^1H

La spectroscopie RMN est une technique d'analyse, qui se base sur la manière dont les noyaux moléculaires absorbent des radiations de faible énergie se situant dans la zone des radiofréquences (longueur d'onde $> 100 \text{ mm}$). Cette méthode permet d'identifier une molécule; à chaque structure de molécule correspond une sorte d'empreinte digitale. Elle permet également de quantifier le nombre de molécules en présence par intégration des pics de son spectre [30].

La RMN s'applique à tous les noyaux possédant un moment magnétique tels que ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ...

Principe de la RMN

Certains éléments atomiques ont un moment angulaire de spin non nul. Cela leur confère des propriétés magnétiques qui peuvent être étudiées en leur appliquant un champ magnétique externe avec lequel ils interagissent.

Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué à un échantillon, les noyaux de celui-ci deviennent :

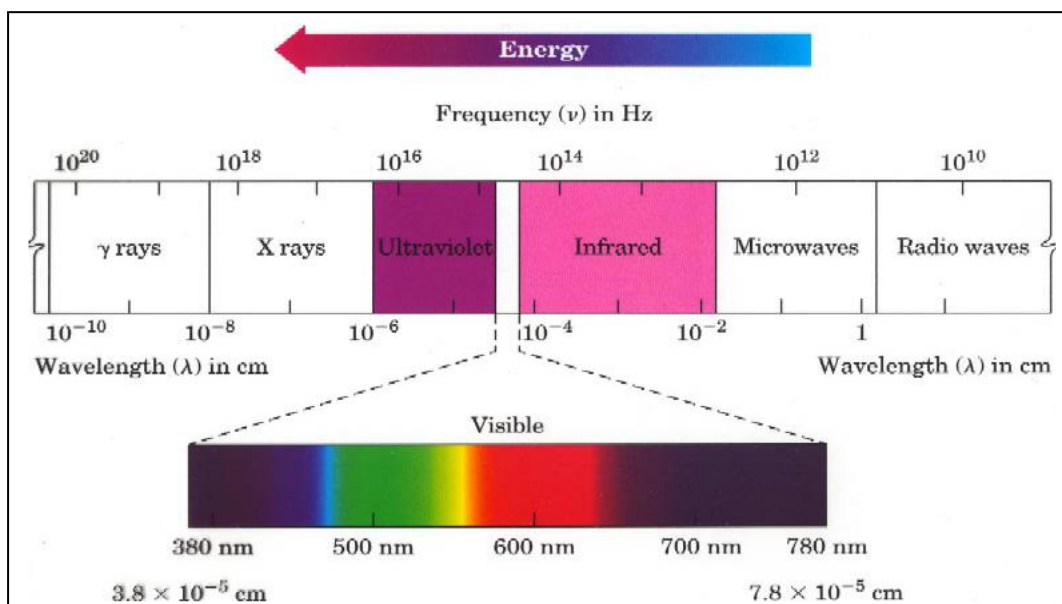
1. Soient alignés au champ (ils adoptent la configuration d'énergie la plus basse).
2. Soient opposés au champ (ils adoptent la configuration d'énergie la plus haute).

La différence d'énergie entre ces deux niveaux, notée ΔE_n , correspond à une fréquence électromagnétique particulière notée ν_0 (fréquence de Larmor) et donnée par l'expression de Bohr :

$$\Delta E_n = h \nu_0 \text{ avec } h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ js} \quad (1)$$

II.1.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE-VISIBLE (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violet visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance.



Les spectres U.V visible provenant des excitations électroniques sont obtenus à partir des composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées, ils correspondent à des spectres d'émission ou d'absorption [31].

a) Principe :

L'absorption d'énergie lumineuse par des composés dans la région U.V-visible correspond à des transitions électroniques d'un état excité d'énergie absorbé. L'énergie est fournie par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde doit satisfaire à la relation :

$$E = h c / \lambda = h v \text{ (relation de PLANK)}$$

Ou : h : constante de la lumière.

C : vitesse de la lumière.

E : l'énergie d'onde.

λ : longueur d'onde.

v : fréquence.

Lorsque un rayonnement monochromatique traverse un milieu matériel transparent qui est une solution, une partie de son énergie peut être absorbée par ce dernier.

$$I = I_0 e^{-2.3. \epsilon. L .C}$$

L'absorbance: $A = \log (I / I_0) = \epsilon .L.C$

ϵ : coefficient d'extinction molaire.

L : longueur du trajet optique dans le milieu absorbant.

I et I_0 : intensité du rayonnement dans l'ultraviolet avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

b) Application

L'ultraviolet est une méthode utilisée pour l'étude des équilibres en solution très diluées, le contrôle de la purification d'une substance, l'analyse quantitative (dosage) :

Elle sert aussi pour la détermination de la constante d'acidité, de stabilité et le dosage du produit principaux.

Il est utilisé aussi pour l'analyse qualitative (identification) : l'absorption U.V- visible est une technique insuffisante à elle pour l'identification, mais peut parfois compléter utilement d'autres méthodes spectrales, tels que l'infra rouge, la spectrométrie de résonance magnétiques nucléaire RMN.

II.1.3. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRA ROUGE (IR)

La spectroscopie infra rouge est une spectroscopie d'absorption liée aux vibrations de l'énergie de vibration moléculaire [32].

a) Principe

L'infra rouge est un spectral visible à l'œil humain entre la lumière et les micro-ondes, seul sa zone centrale dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 μm à 16 μm , est habituellement explorée à la chimie organique.

Les radiations infra rouges sont caractérisées par leur fréquence en nombre d'onde: $\nu = 1/\lambda$, donc son domaine s'étend entre 4000 cm^{-1} et 660 cm^{-1} ($10^{-4}/2,5 = 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $10^{-4}/16 = 625 \text{ cm}^{-1}$).

Le rayonnement infra rouge est d'une longueur d'onde plus grand que l'ultra violet donc il ne peut pas provoquer des modifications dans l'état énergétique des électrons, il peut par contre causes des mouvements de vibration et de rotation des molécules.

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibration :

- Vibration d'élongation (onde valence) : oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance.
- Vibration de déformation : oscillation de deux atomes liés a un troisième, produisant une variation périodique de l'ongle des deux liaison.

A chaque un des deux modes de vibration sont associés des bandes d'absorptions caractéristiques de groupement d'atomes particuliers.

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

1. Région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} , facile à interpréter, cette région représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.
2. Région située entre 1500 et 600 cm^{-1} complexés appelés zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant cette région peut être utilisée avec profit dans certain cas par exemple (composés aromatique, éther,...).

b) Applications de la spectrométrie (IR)

La spectroscopie infra rouge est une technique spectrale utilisée pour la détection des groupements fonctionnels, elle offre la possibilité d'une analyse qualitative (d'après la hauteur des bandes).

La spectroscopie IR permet d'analyser la matière sous trois états : gazeux, liquide et solide.

L'analyse de l'échantillon peut se faire par les méthodes suivantes :

- En phase gazeuse dans une cellule spéciale.
- En solution en utilisant un solvant de référence.
- En pastille de KBr.
- En film.

II.1.4. LA CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE CCM

a) Principe

- Fait partie des méthodes dites séparatives.
- La séparation des constituants de l'échantillon est réalisée sur une plaque recouverte d'une fine couche de phase stationnaire, qui sera traversée par la phase mobile

b) Avantages

- Technique simple
- Apparition de méthodes hautes performances et une certaine automatisation.

- Possibilité de faire de la chromatographie bidimensionnelle afin d'augmenter les qualités séparatives (cas d'intoxications polymédicamenteuses) :
 - Lorsque la migration est faite avec un premier mélange de solvant, on tourne la plaque chromatographique d'un quart de tour et l'on réalise une deuxième migration dans d'autres conditions
- Conservation d'une trace de la migration : on peut ultérieurement récupérer la phase stationnaire et réaliser une deuxième analyse par une autre technique [33].

c) Inconvénients

- Technique relativement longue
- Méthode peu sensible
- Spécificité limitée
- Les seuils de détection sont mauvais (de l'ordre de 1 mg/l), ce qui en fait une technique exclusivement dédiée aux intoxications massives
- Interprétation délicate : nombreuses tâches inconnues
- Extraction préalable nécessaire

d) Résultats

- Dépistage qualitatif rapide
- Toute quantification reste approximative (taille et intensité de la tache à l'examen, lecture optique des taches)

e) Applications

- Pratiquement plus utilisée en toxicologie malgré l'automatisation
- Un seul système de recherche polyvalente résiste : Toxi-Lab AB.

II.1.5. L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel est la mesure de la quantité d'énergie (la chaleur) absorbée ou libérée par un échantillon pendant qu'il est chauffé, refroidie, ou tenue à une

température constante. Les applications typiques incluent la détermination des propriétés thermiques des matériaux. Ce sont des propriétés telles que des points de fusion et de la chaleur de la fonte, des températures de transition de verre, études de traitement et de cristallisation et identification des transformations de phase et d'autres changements de phase. La température ambiante du DSC est -170 °C à 730 °C.

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est la mesure de la perte d'absorption de la chaleur ou de chaleur d'un échantillon en fonction de la température. Des points de fusion et les transitions de phase des produits pharmaceutiques peuvent être déterminés, aussi bien que la température de la verre-transition (T_g) des polymères. Ces données fournissent des informations au sujet de l'identité, de la qualité, de la pureté et de la stabilité d'une grande variété de matériaux.

L'application du DSC

- Mesure de la chaleur de la fusion (à haute fréquence) (ΔH_f).
- Différentiation de polymorphe.
- Déterminations de la Pureté des composés.
- Compatibilité et études de la stabilité.
- Détermination des températures de transition de verre (changement de la chaleur spécifique);
- Détermination de la température et de l'enthalpie de transition des transitions de phase (par exemple solide-solide, solide-liquide, cristallins à liquide-cristallin et à amorphe, le liquide-gaz).
- Détermination des enthalpies de réaction.

Utilisé seul ou en même temps que les autres techniques analytiques ci-dessus, DSC est un autre outil utilisé pour caractériser des pharmaceutiques, des polymères et des produits chimiques organiques.

Dans la conception de DSC la plus populaire, deux casseroles se reposent sur une paire de plateformes identiquement placées reliées à un four par un chemin commun d'écoulement de la chaleur. Dans une casserole, vous avez mis votre échantillon de polymère. L'autre est la casserole de référence (figure II-1). Vous le laissez vide. Vous dites alors l'ordinateur adroit

de mettre en marche le four. Ainsi l'ordinateur met en marche le four, et l'indique chauffer les deux casseroles à un taux spécifique, habituellement quelque chose comme 10 °C par minute. L'ordinateur assure absolument que le taux de chauffage reste exactement la même chose dans toute l'expérience. Mais d'une manière primordiale, il s'assure que la chaleur séparée de deux casseroles au même taux.

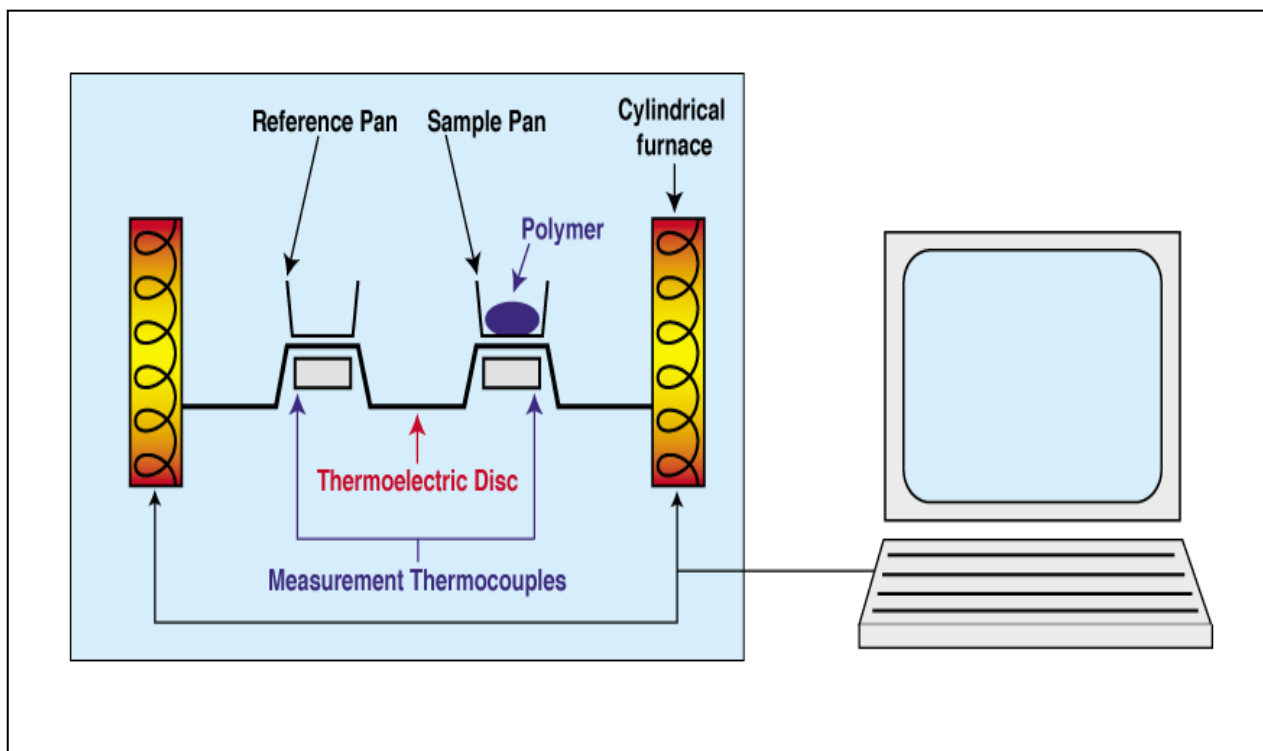


Figure –II.1 - : représentation schématique du montage du DSC.

II.1.6 VOLTAMPEROMETRI CYCLIQUE

La connaissance des caractéristiques fondamentales des réactions électrochimiques est obtenue, sur le plan expérimental, au moyen de la détermination de figures qui expriment la relation entre le courant et le potentiel d'électrode. Ces figures sont appelées *voltampérogramme* ; leur détermination est l'objet de *la voltampérométrie*.

a) Principe

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une <réponse> (le courant) du système étudié à la sollicitation <contrainte> responsable de la production de réaction (s) électrochimique (s), en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel). L'analyse de la figure obtenue (réponse I ou v en fonction de E) renseigne sur les propriétés qui déterminent sa forme.

Par ailleurs, elle permet ultérieurement le choix de conditions appropriées à la réalisation des applications. [34]

Cette technique potentiocinétique consiste à imposer à l'électrode un potentiel de l'électrode un potentiel variable par rapport à une électrode de référence.

En voltamétrie cyclique à balayage linéaire le potentiel de l'électrode est modifié suivant une loi linéaire. Depuis une valeur initiale jusqu'à une valeur limite le potentiel est donné par :

$$E = E_i + v t \text{ avec } v = dE / dt$$

E_i : potentiel Initiale (Volt).

v : vitesse de balayage (v/s).

t : temps (s).

On peut envisager d'effectuer, immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel, *un balayage de retour au potentiel initial* en inversant le sens de variation de E (en conservant en général la même vitesse de balayage, qui devient $-v$) :

Pour $0 < t < t_0$: $E = E_i + v t$;

Puis, à $t > t_0$: $E = E_i + v t_0 - v (t - t_0) = (E_i + 2 v t_0) - v t$.

Décrivant ainsi un cycle de potentiel (sur l'intervalle $[E_i; E_{fin} = 2vt_0]$), {le voltampérogramme a l'aspect d'un cycle en traçant, non $I = f(t)$, mais $I = f(E)$; ce qui, pour un tracé direct, nécessite l'emploi d'un enregistreur XY}.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique $I = f(E)$ est représentée en figure (II-2).

Elle est caractérisée par un pic de courant correspondant à la réduction (respectivement l'oxydation) de l'espèce électroactive.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

- I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: sont les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et Cathodique.
- ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

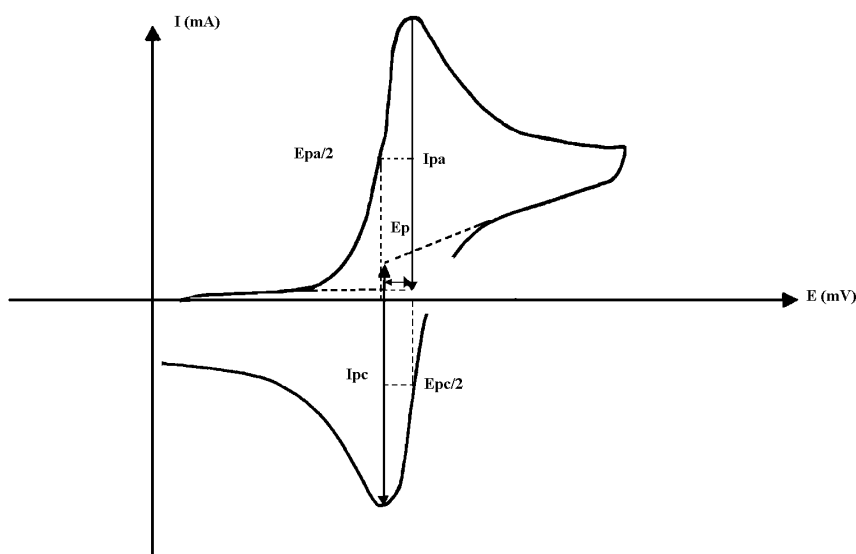


Figure -II.2- : L'allure générale d'un voltamogramme cyclique et ces grandeurs caractéristiques.

b) Expression mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge

- 1- Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) [35] comparée à celle de diffusion du réactif, le courant de pic est donné par l'expression suivante :

$$I_p = 0.269.A.n^{3/2}.D^{1/2}_{ox}.C_{ox}.v^{1/2}$$

Et le potentiel de pic est donné par l'expression :

$$E_p = E_{1/2} - 0.029 \cdot n$$

La différence des potentiels de pic de réduction et d'oxydation s'exprime par :

$$(E_{pa} - E_{pc}) = 0.059 \cdot n \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

- 2- En cas de la cinétique de transfert électronique semi rapide [36] le courant est exprimé par la relation :

$$I_{pc} = 0.269.A.n^{3/2}.D^{1/2}_{ox}.C_{ox}.K_s.v^{1/2}$$

- 3- Quand la cinétique de transfert électronique est lente (irréversible) [37] l'expression du courant devient :

$$I_{pc} = 0.269.A.n(n\alpha)^{3/2}.D^{1/2}_{ox}.C_{ox}.v^{1/2}$$

Où :

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce réactive en cm²/s.

C : concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mole/cm³.

n : nombre totale d'électrons transférés.

V : vitesse de balayage en v/s.

A : surface de l'électrode en cm².

I_p : intensité du courant du pic en A.

α : coefficient de transfert.

K_s : constante de vitesse.

c) Critère d'analyse et de discrimination des différents systèmes

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log v)$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante du courant mesuré et sur le mécanisme à l'électrode.

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite la réaction est régie par la diffusion pure.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption et dans le cas où la concavité vers l'axe des vitesses de balayage le processus à l'électrode est associé à une réaction chimique.
- Si $E_p = f(\log v)$ est une droite :
 - De pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - De pente différente de zéro et égale à $-30 \pm n$ (mV), il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\log v)$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite on a affaire à des processus semi rapide. Dans ce cas on note que pour un processus régi par la diffusion, le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

d) Avantages de la voltamétrie cyclique

Parmi les principaux avantages de la méthode on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes solides.
- L'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes même à faibles concentrations.

II.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

II.2.1. Spectroscopie ultra violette

Les spectres ultra violette (UV-visible) ont été enregistrés dans le DMF à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-300 UNICOM ; relié à un micro-ordinateur version vision 32. Avec une cellule en quartz de 1 cm d'épaisseur.

II.2.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres Infra-rouge IR du ligand et leurs complexes correspondant ont été réalisés avec un appareil de type PERKIN-ELMER série (1000) FTIR à partir d'une pastille de KBr, dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 1% dans 200 mg de KBr) sous une pression de 10 tonnes/cm, les bandes d'adsorptions sont en cm^{-1} .

II.2.3.. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil de type BRUKER. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (Tetraméthylsilane). Les produits sont solubles dans le DMSO, pour l'attribution et la description des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes : S : singulier, d : double, T : triplet

II.2.4. Chromatographie sur couche mince

La pureté du ligand et ses complexes synthétisés à été contrôlé par la CCM en utilisant des plaques en gel de silice, avec une révélation des produits avec une lampe UV multi bandes 365 nm model VL-6.L.

II.2.5. L'analyse calorimétrique différentielle

Les thermogrammes sont enregistrés sur un appareil DSC 822e – Mettler - Toledo Logiciel Star dans la gamme de température allant de 40 à 400°C, à une vitesse de 5°C min⁻¹ sous balayage d'azote.

II.2.6. L'analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées par un des laboratoires de CNRS (service central d'analyse).

II.2.7. Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un appareil à plaque chauffante (à gradient de température de 60 à 260 °C) appelé BANC KOFER préablement étalonné.

II.2.8. La diffraction des rayons X (RX)

Pour les cristaux, des données de diffraction de rayon X ont été rassemblées à 293 K sur un diffractomètre de quatre cercle d'Enraf Nonius MACH₃ (Mo K α = 0,71069 Å) équipé d'un monochromateur de graphite (IMMO, UMR 650 C.N.R.S). La structure a été résolue par des méthodes directes (SIR) employant les programmes de paquet de MolEN [38] et F a été raffiné par des techniques des moindres carrés d'une pleine matrice.

II.2.9. La voltampérométrie cyclique

L'étude des propriétés électrochimiques du ligand et de ses complexes a été effectuée par voltampérométrie cyclique dans une cellule en verre à doubles parois thermostatée à 25°C sous atmosphère inerte assurée par l'azote qui sert à chasser l'oxygène gazeux qui pourrait être électroactif. Cette cellule est munie d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes :

L'enregistrement des courbes intensité-potentiel est assuré par un potentiostat type Voltalab32 (Radiometer) assisté par micro-ordinateur et qui est constitué des éléments suivants :

- Un potentiostat/galvanostat 100V/1A type DEA 332.

- Une interface électrochimique type IMT 101
- Un Voltamaster 2 software.

L'électrode de travail est nettoyée par polissage à l'aide d'un papier émeri de faible granulométrie. Elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin séchée avec du papier Josef, avant chaque manipulation.

II.3. RECTIFS, SOLVANTS ET ELECTROLYTE

II.3.1. REACTIFS

- 4,4'- diaminodiphenylether est un produit [FLUKA].
- Les sels des métaux [(CuCl₂.6H₂O), (CdCl₂.6H₂O), (CoCl₂ .6H₂O), (NiCl₂.6H₂O),] sont des produits (98 % PROLABO).
- L'acetylacétone (FLUKA).
- Tetrabutylammonium hexafluoro- phosphate (n-Bu₄F₆P) (98 % FLUKA).

II.3.2. SOLVANTS

II.3.2.1. Solvant utilisé pour la synthèse

Le solvant doit évidemment dissoudre les substances de la synthèse; le plus souvent on utilise des solvants organiques, éthanol (CH₃CH₂OH 99.8% PROLABO), Dichlorométhane (CH₂Cl₂ ≥ 99.5% PROLABO), toluène (C₆H₅CH₃ PROLABO), Diméthylformamide (C₃H₇NO 99% PROLABO).

Les propriétés physico-chimiques de ces solvants

Ethanol

- **Formule:** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
- **Propriétés physiques :** liquide ; incolore ; odeur agréable ; masse moléculaire 46,07 g/mole ; point d'ébullition 78,5 °C ; point de fusion -117 °C ; température d'inflammation 425 °C ; point d'éclaire 17 °C ; densité (à 20 °C) 0,81 g/cm³.
- **Utilisation :** alcool, solvant de produits tel que les laques, peintures, vernis, colles, produits pharmaceutiques, explosifs...

Dichlorométhane

- **Formule :** CH_2Cl_2 .
- **Propriétés physiques :** liquide ; incolore ; odeur douceâtre ; PH : l'eau neutre ; masse moléculaire 84,93 g/mole ; point d'ébullition 39-40 °C ; point de fusion -95 °C ; température d'auto-inflammation 605 °C ; point d'éclair non applicable ; densité (à 20°C) 1,32 g/cm³ ; solubilité dans l'eau (à 20 °C) 20 g/l.
 1. Sensible à la chaleur ; sensible à la lumière
 2. Matériaux déconseillés matière plastiques diverses ; métaux légers ; métaux ; acier
 3. Peut exploser avec l'air après chauffage sous forme de vapeur / gaz.
- **Utilisation :** le dichlorométhane utilisé comme :
 - décapant pour peintures, vernis, et résine photorésistantes.
 - Solvant de dégraissage.
 - Composant dans la fabrication d'aérosols, de colles, de films et fibres cellulosiques.
 - Agent d'extraction dans les industries alimentaires et pharmaceutiques (exemple : élimination de la caféine du café).

Toluène

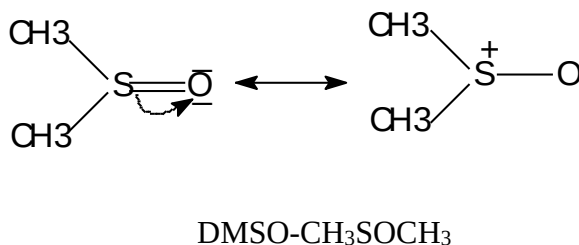
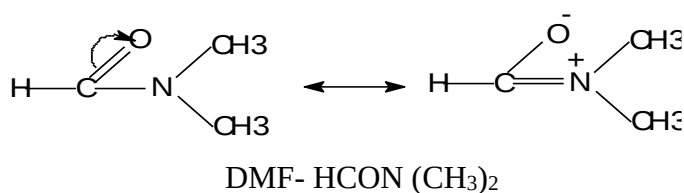
- **Formule :** C_7H_8 .

- **Propriétés physiques** : liquide ; incolore ; odeur caractéristique ; PH :non applicable ;
masse moléculaire 92,15 g/mole ;point d'ébullition environ 111 °C ; point de fusion
-95 °C ; température d'auto-inflammation 535 °C ; point d'éclair 6 °C ; densité (à20°C)
0,87 g/cm³ ; solubilité dans l'eau (à 20 °C) 0,5 g/l.

1. Matériaux déconseillés matière plastiques diverses ; caoutchouc.
2. Peut exploser avec l'air après chauffage sous forme de vapeur / gaz

II.3.2.2. Solvant utilisé pour UV-vis et l' RMN ¹H

Le solvant utilisé pour l'UV-vis est le diméthyl formamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) pour l'RMN ¹H; ce sont des solvants dissociant par son constant diélectrique très relevé ; ils sont stable à la température ambiante ; et peuvent être déshydraté par des tamis moléculaires 3 et 4 Å° ; sa structure développée est : [30]



II.3.2.3. Solvant utilisé pour l'étude électrochimique

Toute étude électrochimique impose que le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support présente un domaine d'électroactivité le plus large possible et une bonne conductivité. De ce fait le solvant doit remplir les conditions suivantes :

- Ni oxydable, ni réductible dans le domaine de travail exploré.
- Possédant une stabilité thermique.
- Solubilise les espèces électroactives et l'électrolyte support.
- N'être pas trop visqueux, ni volatil pour éviter les concentrations en produisent pendant les mesures.

En tenant compte de ses caractéristiques sont les solvants fortement dissociant c'est-à-dire des constantes diélectriques et moment dipolaires assez élevées, c'est pourquoi nous avons choisi dans notre travail le diméthyl formamide (DMF).

Préparation de sel de fond (l'électrolyte support)

L'électrolyte support est un sel ajouté en grande quantité dans une solution pour rendre négligeable le courant de migration des espèces étudiées en électrochimie.

Le courant mesuré à une électrode dépend de 3 contributions : la diffusion, la convection et la migration. La diffusion c'est la tendance naturelle qu'on les molécules à s'étendre dans la solution jusqu'à ce que celle-ci soit à l'équilibre (solution homogène). La convection c'est le mouvement des molécules dus au mouvement du solvant. La migration, c'est le déplacement des molécules chargées dues à la présence d'un champ électrique (les électrodes). Ces trois mouvements permettent l'arrivée des molécules aux électrodes, le courant se décompose donc en 3 composantes et son étude est très complexe, il faut donc fixer les composantes pour simplifier le calcul : une agitation maintient la convection stationnaire et une grande quantité d'électrolyte support rend négligeable la composante de migration (les molécules d'électrolyte support en grand nombre effectueront la migration à la place des molécules que tu étudies). Le courant ne dépend donc que de la diffusion des molécules que tu étudies et son expression est simplifiée.

De plus, un bon électrolyte support ne doit pas perturber les mesures : pas de réactions aux électrodes, pas de complexation.

Le choix de l'électrolyte support est basé sur les propriétés suivantes :

- Doit être assez soluble et dissocié dans le solvant pour assurer une bonne conductivité à une concentration de 50 à 100 fois plus grande que celle de l'espèce électroactive.
- Son domaine d'électroactivité doit être le plus large possible, etc. ... pour ces raisons, nous avons choisi pour l'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique en milieu organique le tétrabutyl ammonium hexafluoro phosphate (TBAPF₆). [39]

Le comportement électrochimique de notre produit a été étudié par voltamétrie cyclique en milieu organique sur électrode de platine (Pt). Le domaine de stabilité se situe entre +1800 et -1800 mV/ECS pour le système DMF-TBAPF₆ (0.1 M) avec $v = 100$ mV/s.

III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

III.1. SYNTHÈSE DU LIGAND

La méthode utilisée pour synthétiser ce ligand a été décrite par K.H.Reddy et coll [12] et Y.P.Cai et coll [18].

La préparation du ligand consiste à mettre le diamine aromatique 4,4'-diaminodiphényl'éther en contact avec l'acétylacétone en solution dans l'éthanol à chaud selon le schéma réactionnel suivant :

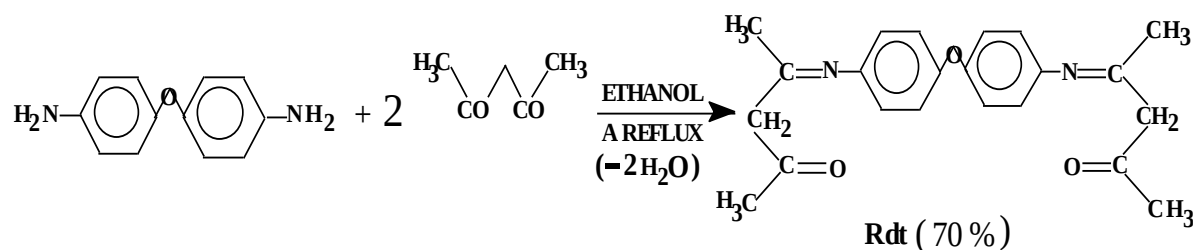
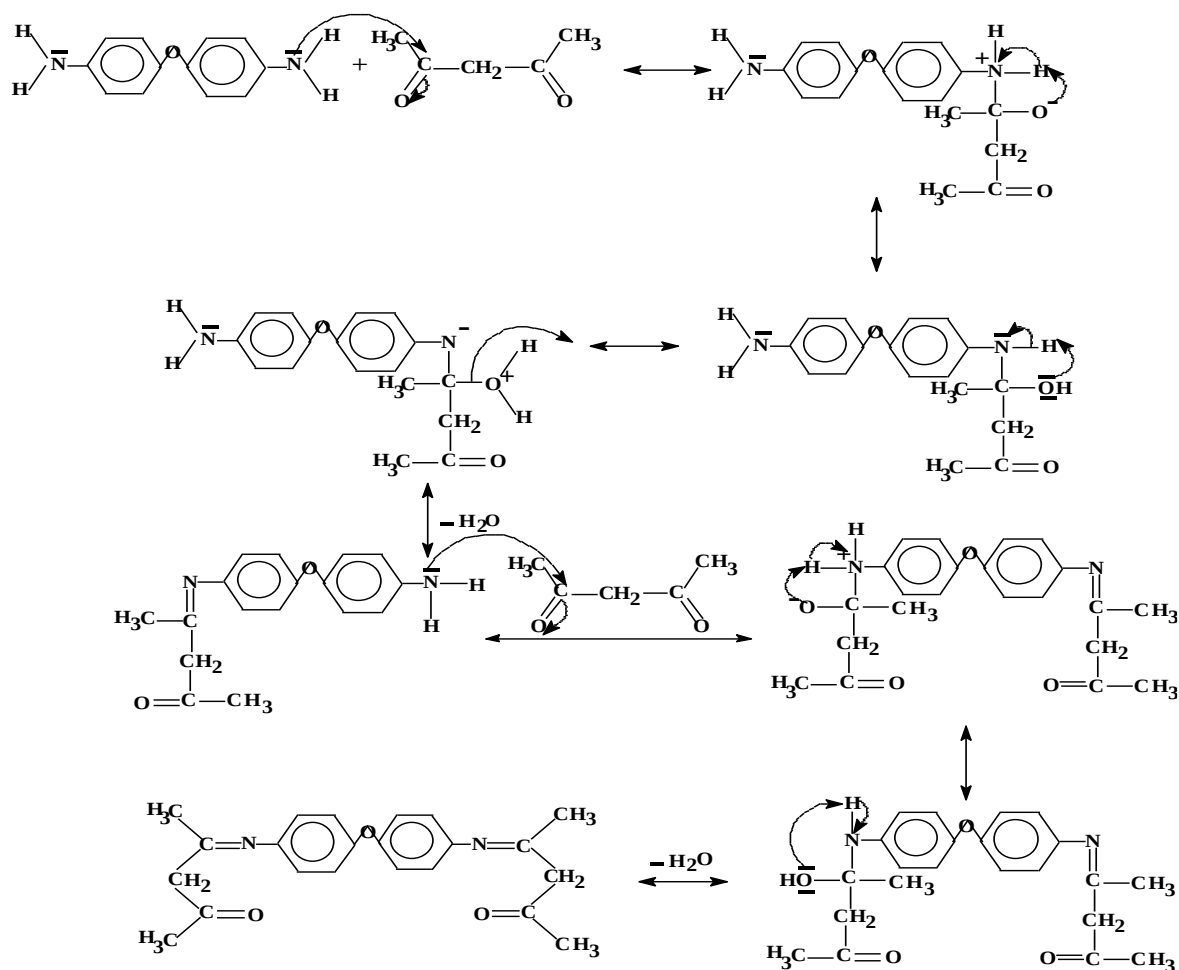


Schéma III-1 : Procédure générale de la synthèse du ligand

Le mécanisme



CHAPITRE III ————— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

III.1.1. MODE OPÉRATOIRE

Dans un ballon de 500 ml, on dissout 1 mmole (0,4g) de 4,4'-diaminodiphényléthère dans 5ml d'éthanol (C_2H_5OH) absolu à chaud ; on ajoute goutte à goutte 2 mmole (0,6ml) d'acétylacétone diluée dans 1,4 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique et à reflux pendant trois heures. Le produit obtenu est une solution visqueuse de couleur jaune. Après traitement habituel (extraction, lavage, filtration, évaporation) et après recristallisation dans le toluène on récupère une quantité avec un rendement de 70 % et point de fusion égale 114 °C.

III.2. SYNTHÈSE DES COMPLEXES

Les complexes du ligand 4,4'-bis (Acétylacétonediphényléthère diimine) ont été synthétisés selon les méthodes décrites par A.ABDIRISAK et coll [40] et P.J.Mc CARTHY et coll [41], c'est-à-dire on a synthétisé nos complexes par voie directe et indirecte.

III.2.1. MODE OPÉRATOIRE

La synthèse directe consiste à ajouter goutte à goutte une solution d'une mmole de sels des métaux hydratés sous forme de chlorures ($MCl_2 \cdot n H_2O$ avec $M = Cu, Cd, Co$ et Ni), dans un ballon de 500 ml, contenant 1 mmole (0,4g) de 4,4'-diaminodiphényléthère dissout dans 5ml d'éthanol absolu à chaud et 2 mmole (0,6ml) d'acétylacétone diluée dans 1,4 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique est à reflux pendant huit heures puis laissé une nuit au repos.

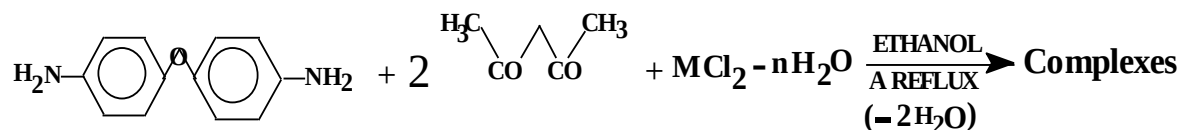
Par voie indirecte, on dissout une mmole du ligand préalablement synthétisé dans 50 ml d'éthanol à chaud auquel on ajoute goutte à goutte une solution d'une mmole de sels des métaux hydratés sous forme de chlorures ($MCl_2 \cdot n H_2O$ avec $M = Cu, Cd, Co$ et Ni) dissout dans 10ml d'éthanol.

Dans les deux cas, le précipité ainsi formé est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois par l'éthanol à chaud, séché sous vide et conservé dans un dessiccateur.

Les processus de synthèse sont représentés selon les schémas réactionnels suivants :

CHAPITRE III ————— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

1- Par voie directe



2- Par voie indirecte

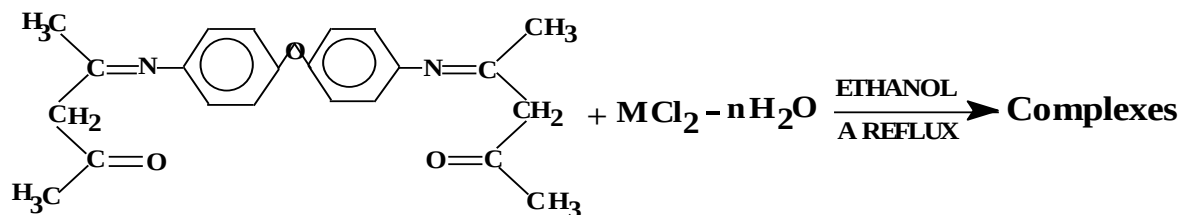


Schéma III-2 : Procédure générale de la synthèse du complexe

III.3. IDENTIFICATION

Les produits synthétisés ont été identifiés au moyen des méthodes spectroscopiques classiques à savoir :

- La spectroscopie infra rouge (IR).
- La spectroscopie Ultra violet-visible (UV-Vis).
- La résonance magnétique nucléaire de proton (RMN¹H).
- L'analyse élémentaire.
- La diffraction des rayons X (RX).

La pureté du ligand et de ses complexes est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), sur des plaques en gel de silice, avec comme éluant le dichlorométhane. Tous les complexes synthétisés sont à l'état solide sous forme de poudre et présentent une solubilité très faible dans les solvants organiques, à l'exception du DMF et du DMSO.

III.3.1. CARACTÉRISATION DU LIGAND ($C_{22}H_{24}O_3N_2$)

Le 4,4'-bis (acetylacétone diphényle éther) diimine est de couleur jaune et est obtenu avec un rendement de 70%. Son point de fusion est de 114 °C.

a) IR (KBr)

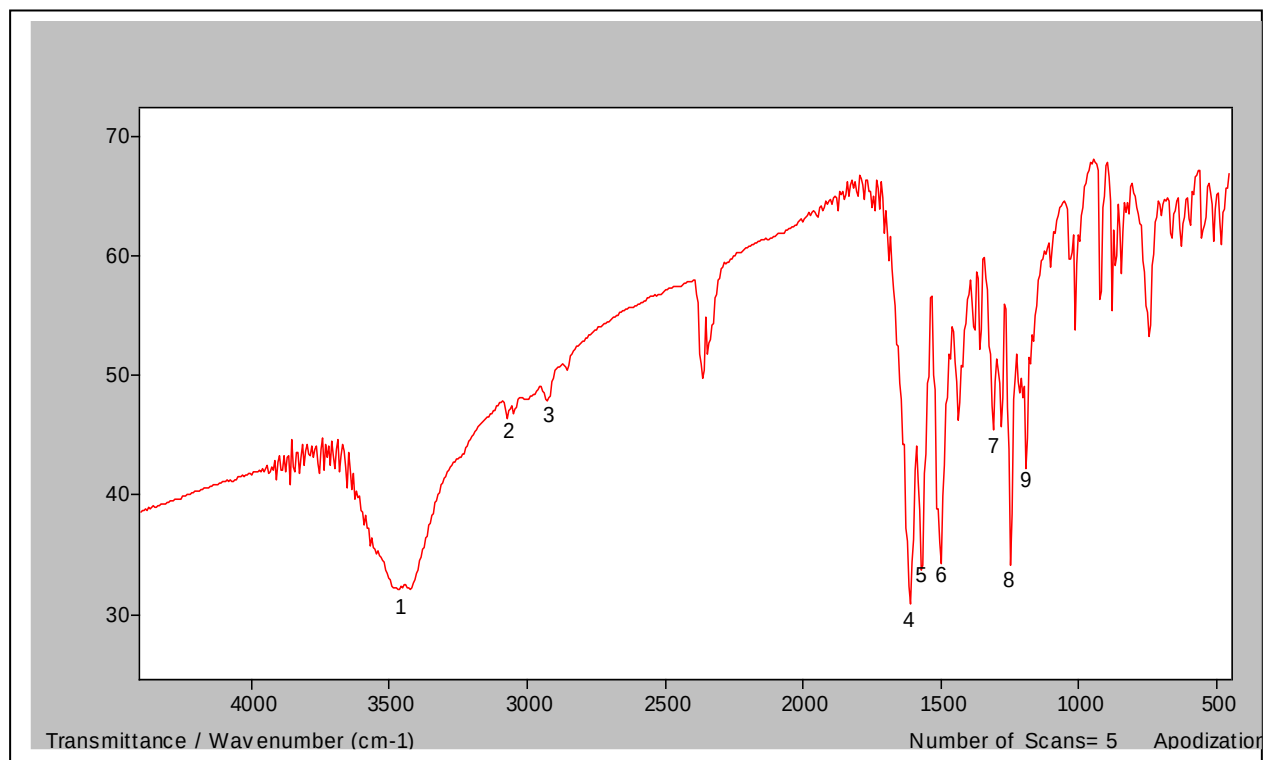


Figure III-1: Spectre d'absorption infrarouge du ligand en pastille dans KBr.

D'après le spectre IR enregistré on remarque :

- (1) $\nu = 3451 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation O-H.
- (2) $\nu = 3044 - 3072 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aromatique.
- (3) $\nu = 2927 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aliphatique.
- (4) $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=O.
- (5) $\nu = 1571 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=N.
- (6) $\nu = 1498 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation dans le plan de double liaison C=C.
- (7) $\nu = 1308 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aliphatique d'un groupe CH_3 de la fonction alcane.
- (8) $\nu = 1247 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation symétrique des groupement éthers R-O-R.
- (9) $\nu = 1191 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-N aliphatique.

CHAPITRE III ——— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

b) UV-vis (DMF)

La spectroscopie ultraviolet visible permet de constater que le ligand présente un maxima d'absorption à $\lambda = 332 \text{ nm}$ ($\epsilon = 627,8$).

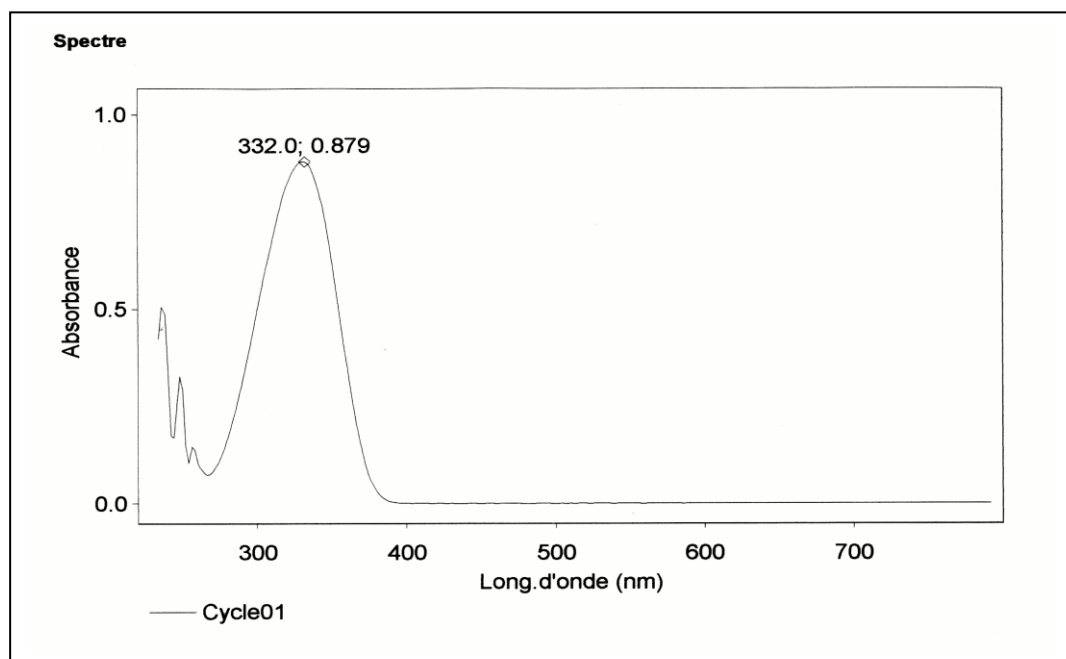


Figure III-2: Spectre d'UV-vis du ligand.

c) DSC

T (fusion) = 85 °C et 114 °C.

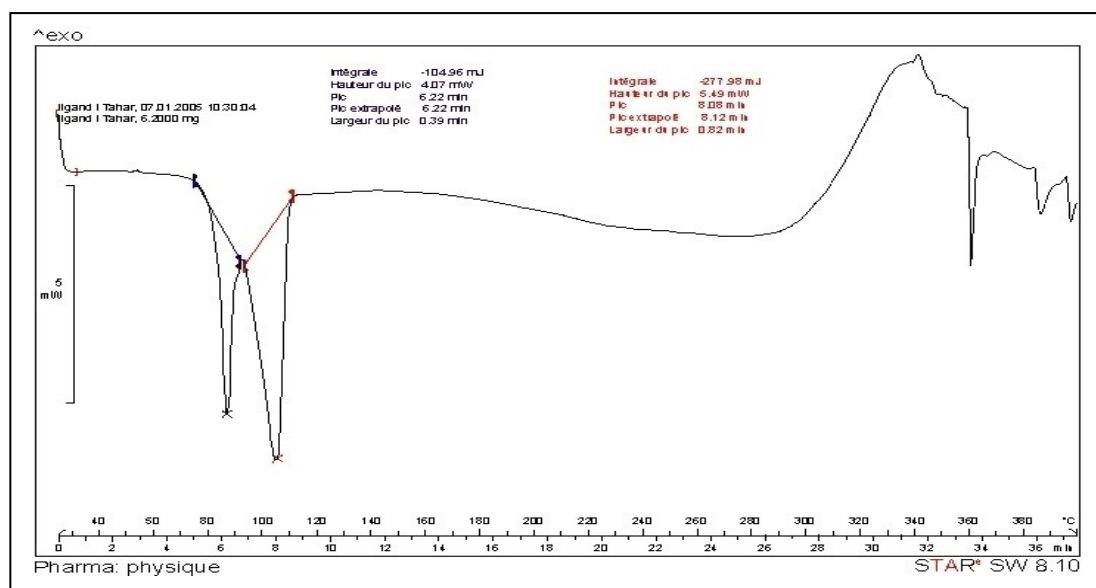


Figure III-3: Thermogramme de DSC du ligand.

d) RMN ^1H (DMSO)

δ (CH₃ en position 3, singulier, 2H) = 1,984 ppm.

δ (CH₃ en position 5, singulier, 2H) = 3,334 ppm.

δ (CH₂ en position 4, singulier, 2H) = 5,225 ppm.

δ (C₆H₄, multiple, 16 H) = 6,9 – 7,2 ppm.

δ (OH éolique, s, 2H) = 12,39 ppm

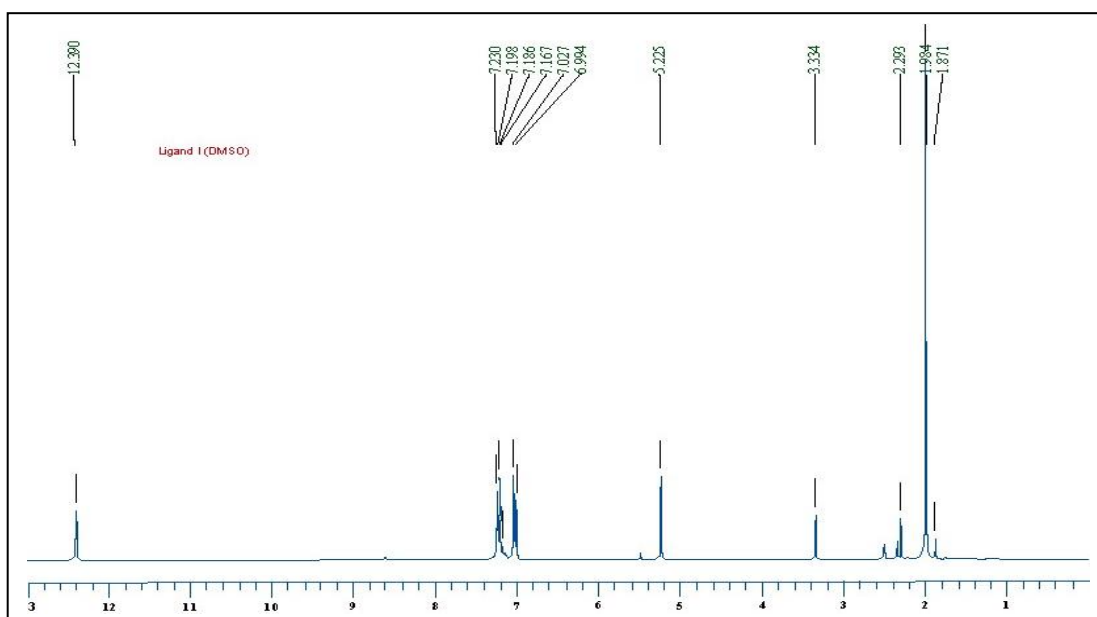
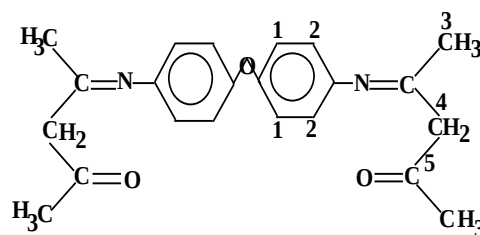


Figure III-4: Spectre RMN ^1H du ligand.

e) RX

L'analyse par les RX ; nous à permis de confirmer la structure du ligand synthétiser qui est le 4,4'-bis (acetylacetonate diphenyle éther) diimine :

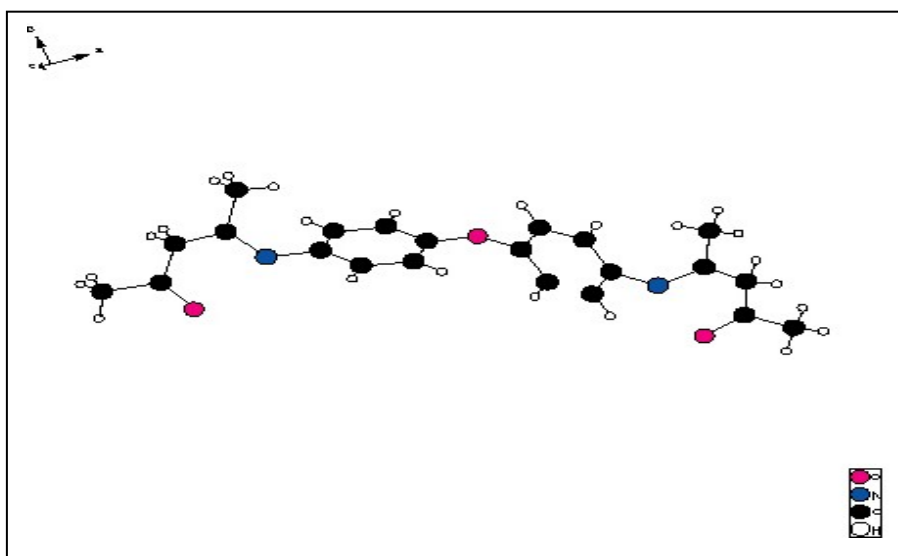


Figure III-5: la formule du ligand a partir de la diffraction des rayons X

III.3.2. CARACTÉRISATION DU COMPLEXE DE CUIVRE

Le complexe de Cu (II) de couleur marron est obtenu avec un rendement de 45,63 %. Son point de fusion est 176 °C (banc de Kofler).

a) IR (KBr)

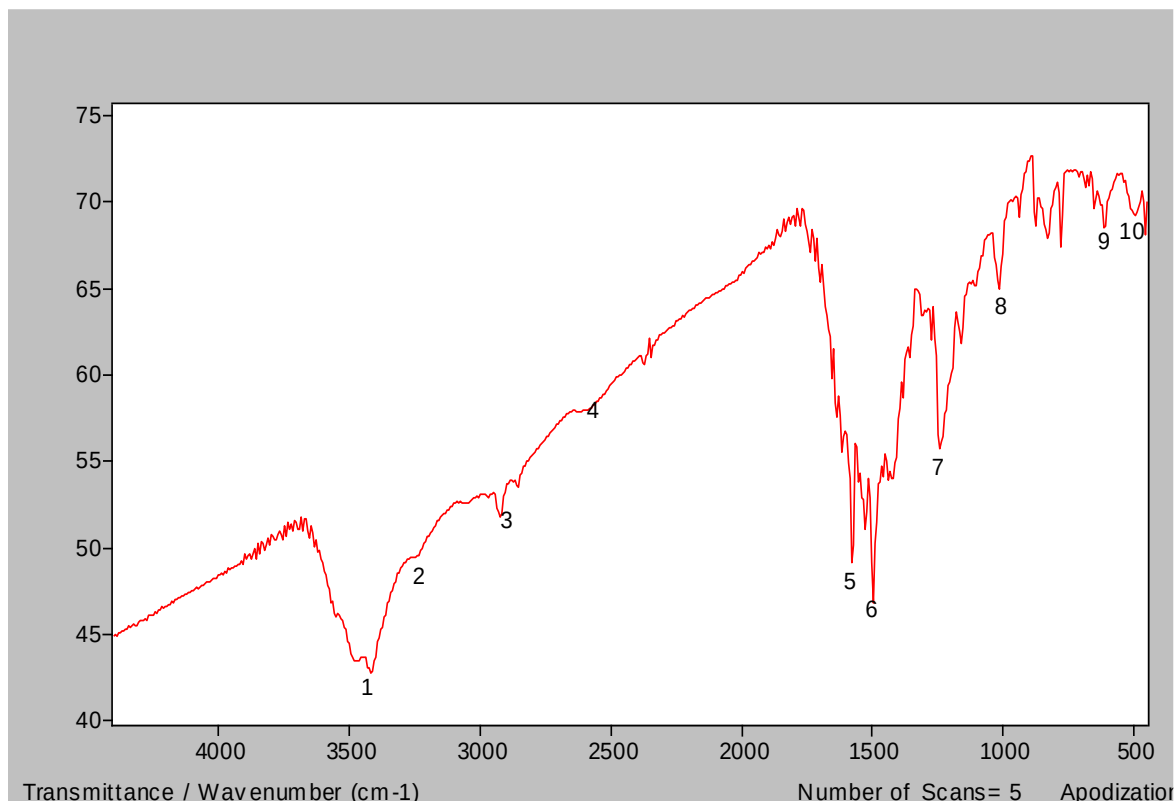


Figure III-6: Spectre d'absorption infrarouge du complexe de Cu (II) en pastille dans KBr.

D'après le spectre IR enregistré on remarque :

- (1) $\nu = 3420 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation O-H.
- (2) $\nu = 3236 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aromatique.
- (3) $\nu = 2920 - 2578 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aliphatique.
- (5) $\nu = 1582 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=N.
- (6) $\nu = 1492 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation dans le plan de double liaison C=C.
- (7) $\nu = 1246 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation symétrique des groupement éthers R-O-R
- (8) $\nu = 1018 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C- O.
- (9) $\nu = 606 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation Cu – N
- (10) $\nu = 490 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation, Cu – O.

b) UV-vis (DMF)

La spectroscopie ultraviolet visible permet de constater que le complexe de Cu (II) présente un épaulement à $\lambda = 312$ nm ($\epsilon = 1222$).

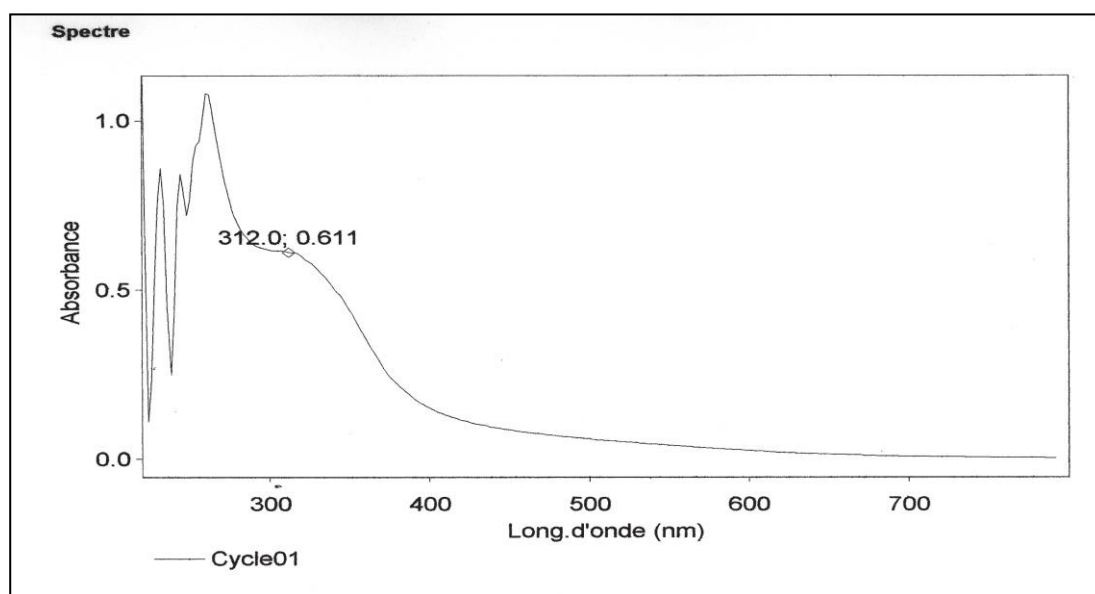


Figure III-7: Spectre d'UV-vis du complexe de Cu (II).

c) DSC

T (perte de l'eau) = 135 °C.

T (fusion) = 145,13 °C.

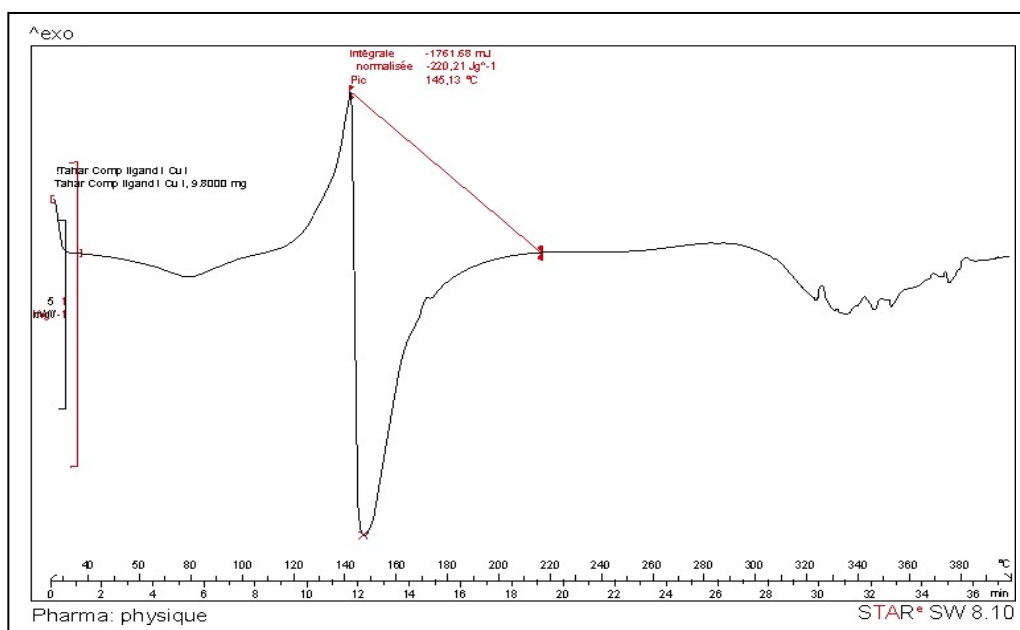


Figure III-8: Thermogramme de DSC du complexe de Cu (II).

d) RMN ^1H (DMSO)

δ (CH_3 en position 3, singulier, 2H) = 2,499 ppm.

δ (CH_3 en position 5, singulier, 2H) = 3,336 ppm.

δ (CH_2 en position 4, singulier, 2H) = 5,235 – 5,248 ppm.

δ (C_6H_4 , multiple, 16 H) = 7,216 ppm.

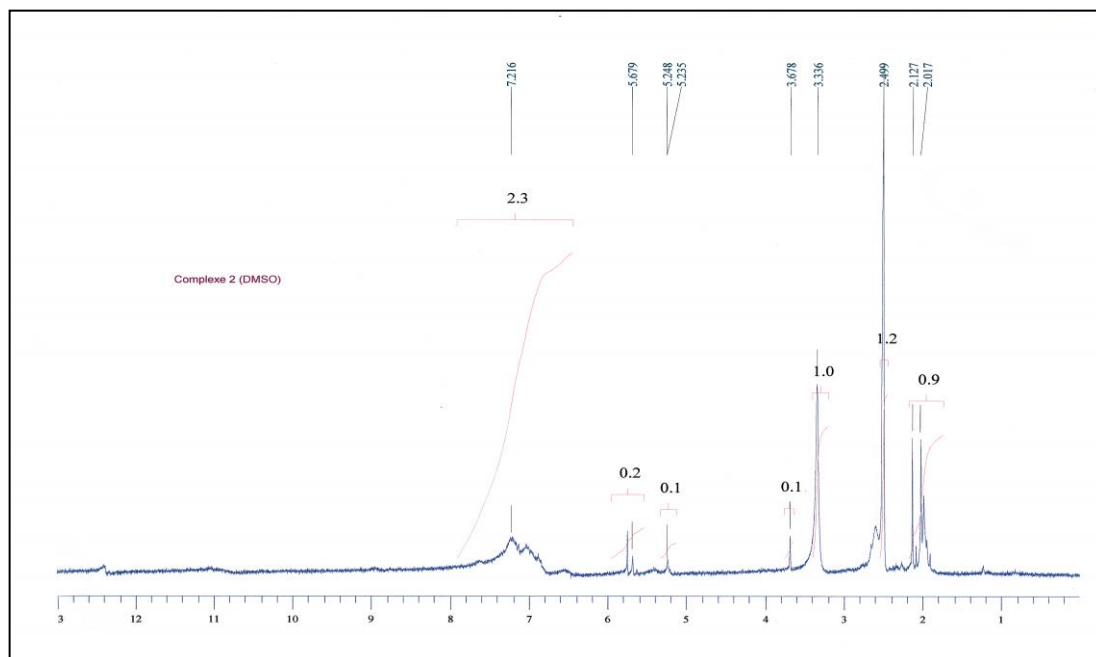


Figure III-9: Spectre RMN ^1H du complexe de Cu (II).

e) ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Éléments	C %	H %	N %
Valeurs trouvées	53,32 %	4,53 %	6,81 %
Valeurs calculées	52,95 %	4,81 %	5,82 %

Tableau (III-1) : Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H, N) du complexe de Cu (II).

III.3.2. CARACTÉRISATION DU COMPLEXE DE COBALT

Le complexe de Co (II) de couleur marron est obtenu avec un rendement de 51,34 %. Son point de fusion est supérieur à 260°C (banc de Kofler) (dégradation).

a) IR (KBr)

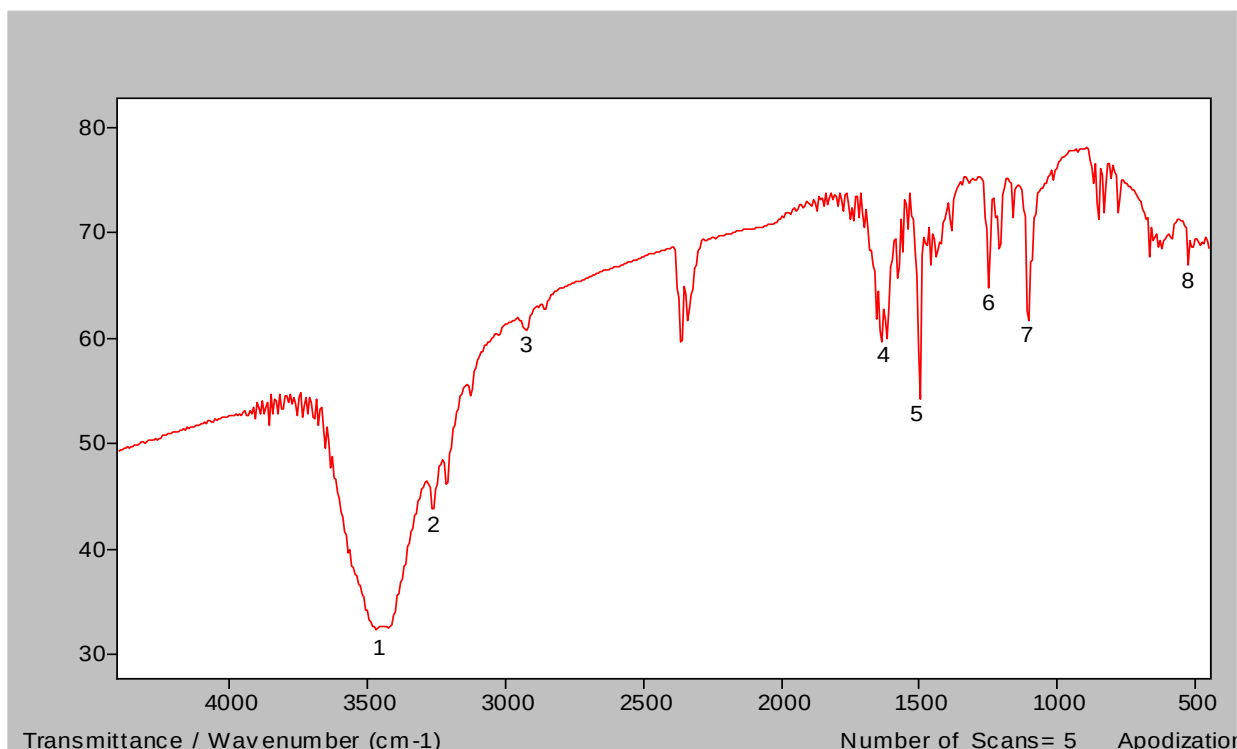


Figure III-10: Spectre d'absorption infrarouge du complexe de Co (II) en pastille dans KBr.

D'après le spectre IR enregistré on remarque :

- (1) $\nu = 3433 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation O-H.
- (2) $\nu = 3255 - 3211 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aromatique.
- (3) $\nu = 2926 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aliphatique.
- (4) $\nu = 1626 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=O.
- (5) $\nu = 1499 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=N.
- (6) $\nu = 1251 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation symétrique des groupement éthers R-O-R.
- (7) $\nu = 1105 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-N.
- (8) $\nu = 535 - 450 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation (Co - O, Co - N) respectivement.

b) UV-vis (DMF)

La spectroscopie ultraviolet visible du complexe de Co (II) présente un maxima d'absorption à $\lambda = 310 \text{ nm}$ ($\epsilon = 549,2$).

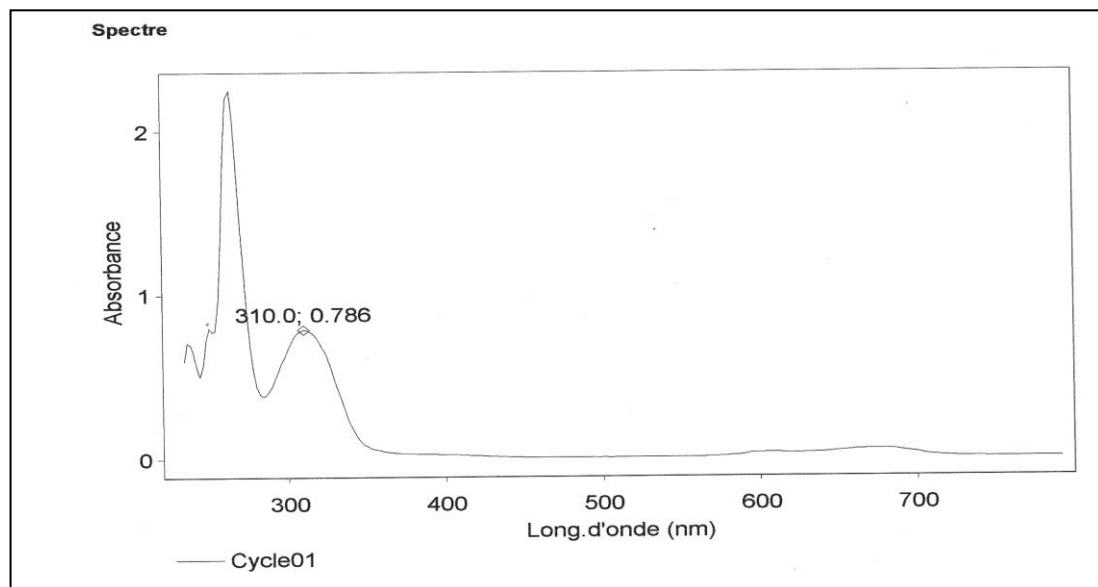


Figure III-11: Spectre d'UV-vis du complexe de Co (II).

d) DSC

T (fusion) = 362,03 °C.

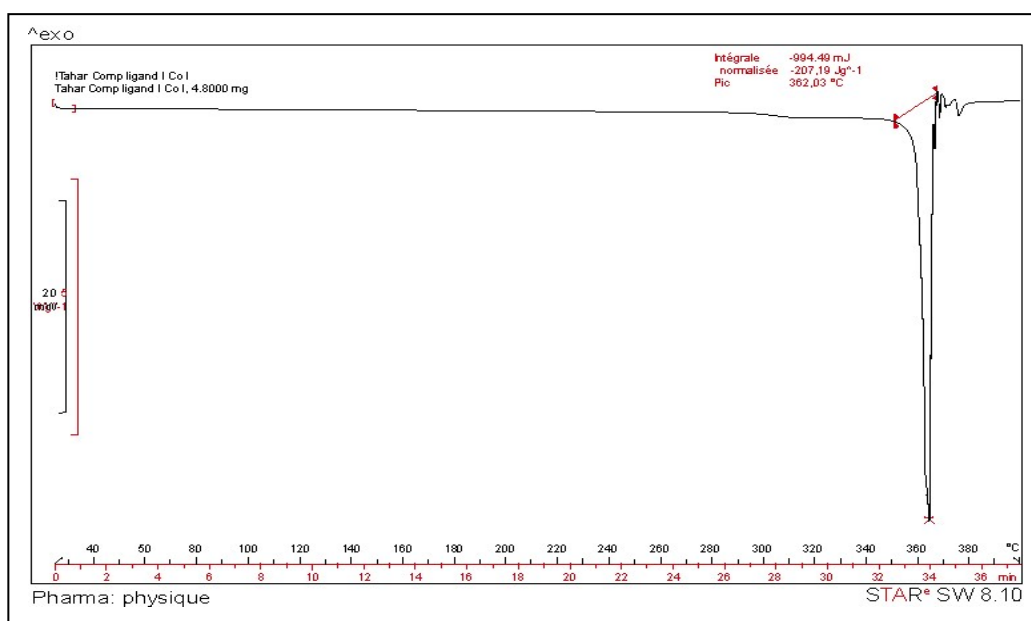


Figure III-12: Thermogramme de DSC du complexe de Co (II).

d) ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Éléments	C %	H %	N %
Valeurs trouvées	43,58%	3,69%	8,22%
Valeurs calculées	42,31%	3,84%	4,48%

Tableau (III-2) : Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H, N) du complexe de Co (II).

III.3.3. CARACTÉRISATION DU COMPLEXE DE CADMIUM

Le complexe de Cd (II) de couleur jaune pâle est obtenu avec un rendement de 32.22%. Son point de fusion est supérieur à 260°C (banc de kofler).

a) IR (KBr)

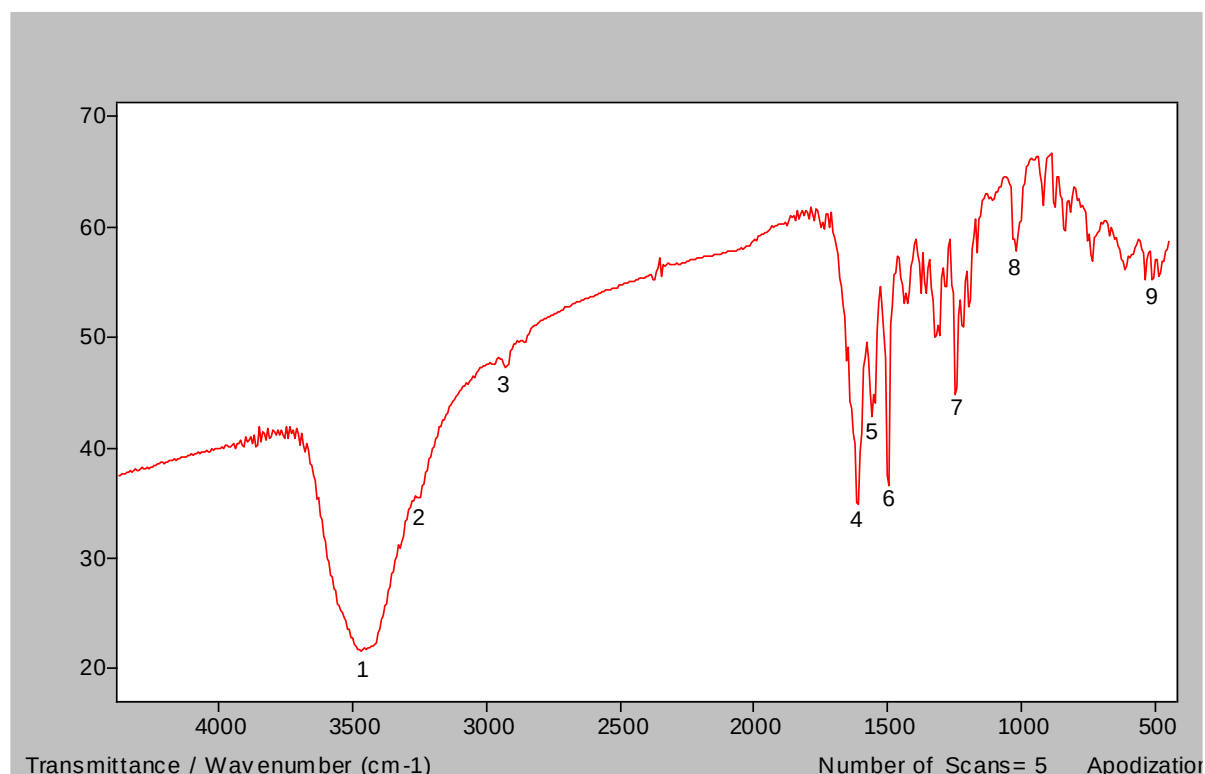


Figure III-13: Spectre d'absorption infrarouge du complexe de Cd (II) en pastille dans KBr.

D'après le spectre IR enregistré on remarque :

- (1) $\nu = 3471\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation O-H.
- (2) $\nu = 3243\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aromatique.
- (3) $\nu = 2919\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aliphatique.
- (4) $\nu = 1613\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=O.
- (5) $\nu = 1556\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=N.
- (6) $\nu = 1492\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=C.
- (7) $\nu = 1245\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation symétrique des groupement éthers R-O-R.
- (8) $\nu = 1023\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-N.
- (9) $\nu = 535 - 450\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation (Cd - O, Cd - N) respectivement.

b) UV-vis (DMF)

La spectroscopie ultraviolet visible permet de constater que le complexe de Cd (II) présente un maxima d'absorption à $\lambda = 330\text{ nm}$ ($\epsilon = 13333,3$).

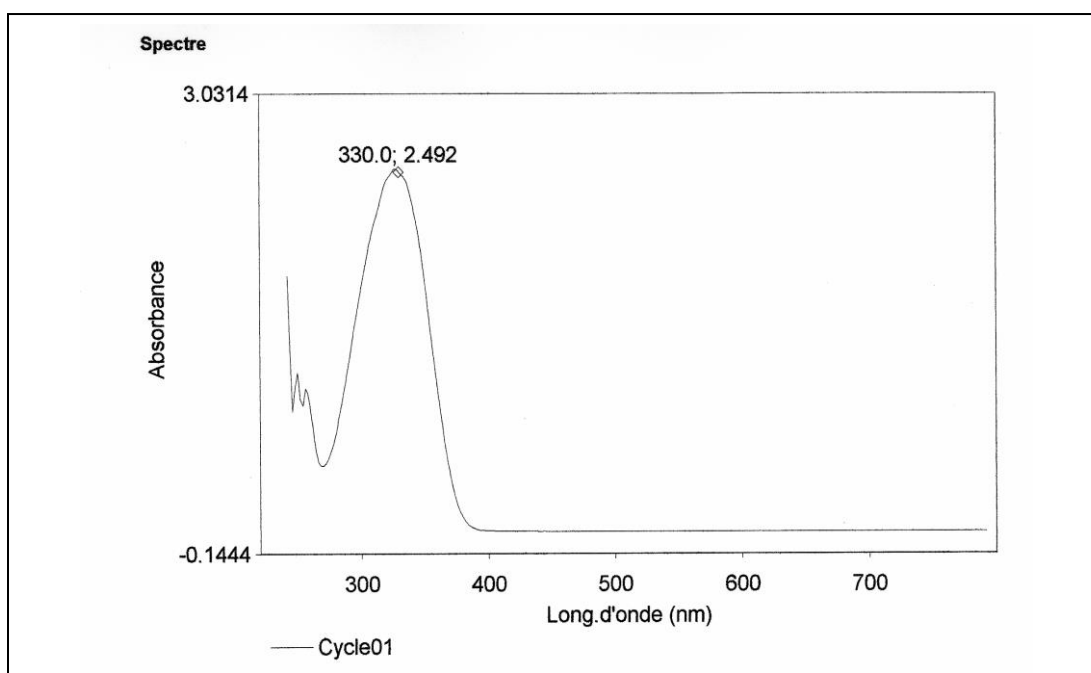


Figure III-14: Spectre d'UV-vis du complexe de Cd (II).

c) DSC

T (fusion) = 188,87 °C, 391,45 °C.

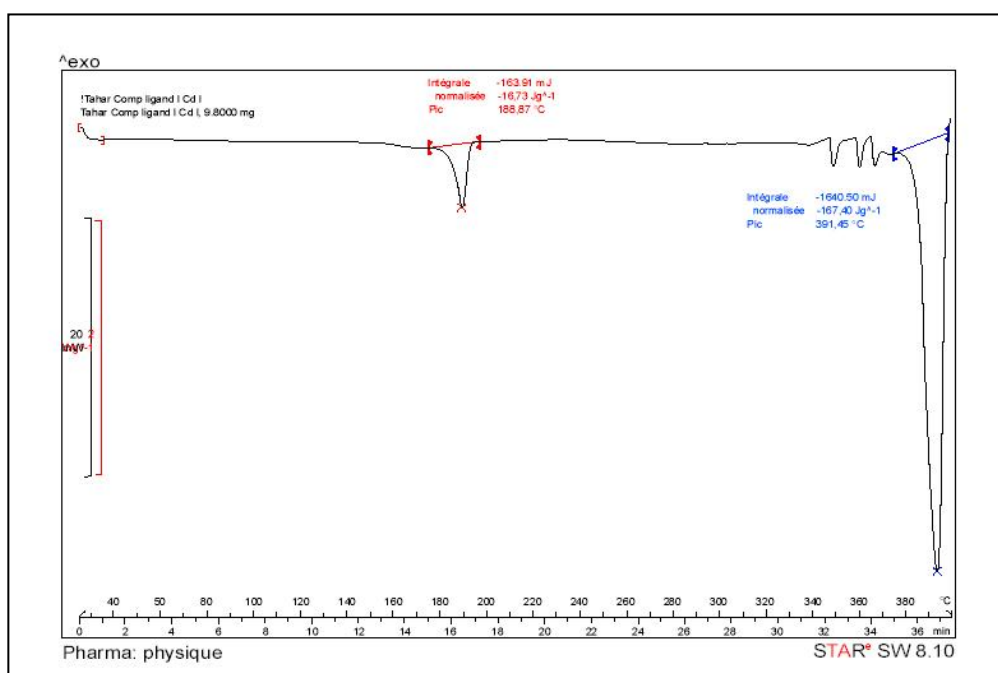


Figure III-15: Thermogramme de DSC du complexe de Cd (II).

d) RMN ¹H (DMSO)

δ (CH₃ en position 3, singulier, 2H) = 2,5 ppm.

δ (CH₃ en position 5, singulier, 2H) = 3,339 ppm.

δ (CH₂ en position 4, singulier, 2H) = 4,778 ppm.

δ (C₆H₄, multiple, 16 H) = 6,481 – 6,628 ppm.

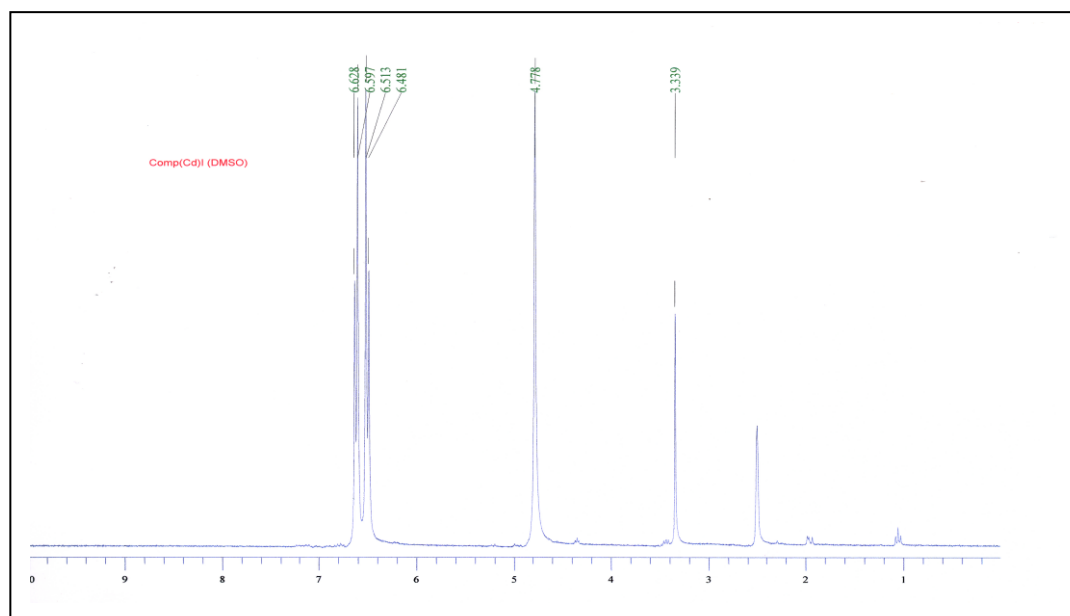


Figure III-16: Spectre RMN ¹H du complexe de Cd (II).

e) ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Éléments	C%	H%	N%
Valeurs trouvées	39,75%	3,67%	4,72%
Valeurs calculées	38,9%	3,54%	4,13%

Tableau (III-3) : Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H, N) du complexe de Cd (II).

III.3.4. CARACTÉRISATION DU COMPLEXE DE NICKEL

Le complexe de Ni (II) de couleur jaune est obtenu avec un rendement de 60,24%. Son point de fusion est supérieur à 260°C (banc de kofler) (dégradation).

a) IR (KBr)

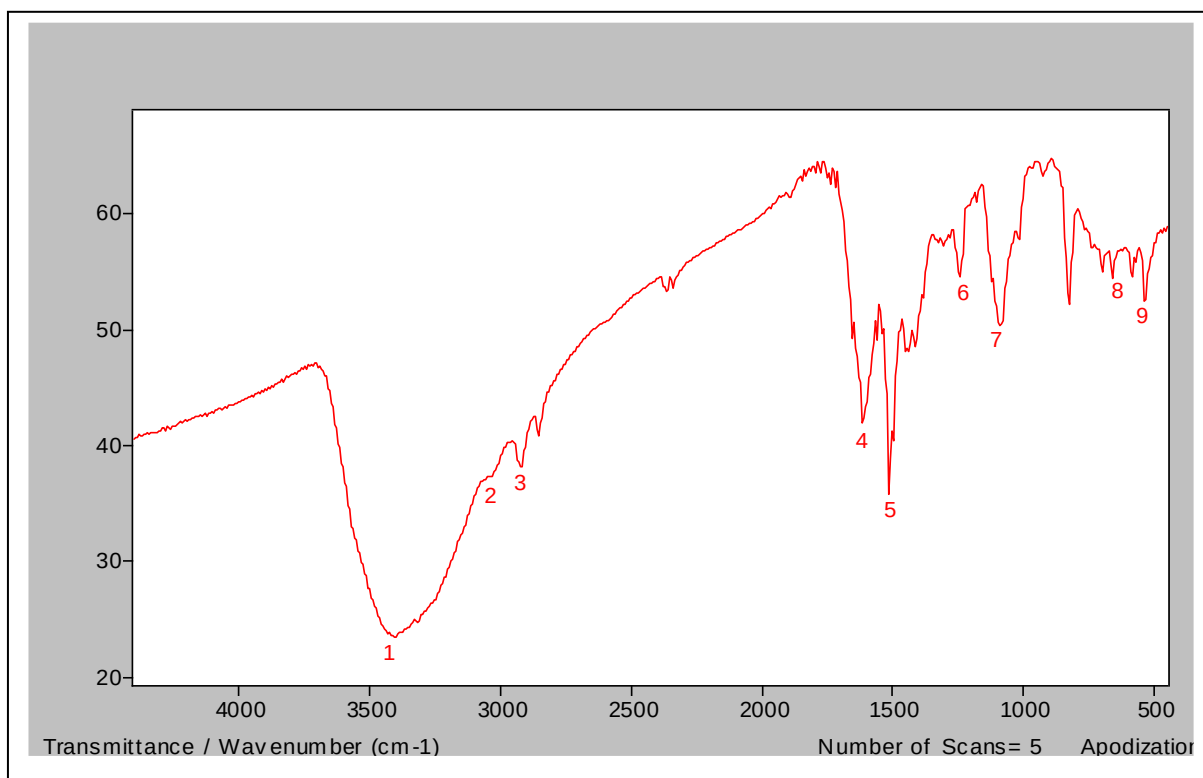


Figure III-17: Spectre d'absorption infrarouge du complexe de Ni (II) en pastille dans KBr.

D'après le spectre IR enregistré on remarque :

(1) $\nu = 3407 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation O-H.

CHAPITRE III ————— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

- (2) $\nu = 3040 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aromatique.
- (3) $\nu = 2919 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-H aliphatique.
- (4) $\nu = 1619 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=O.
- (5) $\nu = 1511 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=N.
- (6) $\nu = 1239 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation symétrique des groupement éthers R-O-R.
- (7) $\nu = 1086 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-N.
- (8) $\nu = 655 - 528 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation (Ni - O, Ni - N) respectivement.

b) UV-vis (DMF)

La spectroscopie ultraviolet visible permet de constater que le complexe de Ni (II) présente un maxima d'absorption à $\lambda = 328 \text{ nm}$ ($\epsilon = 19220$).

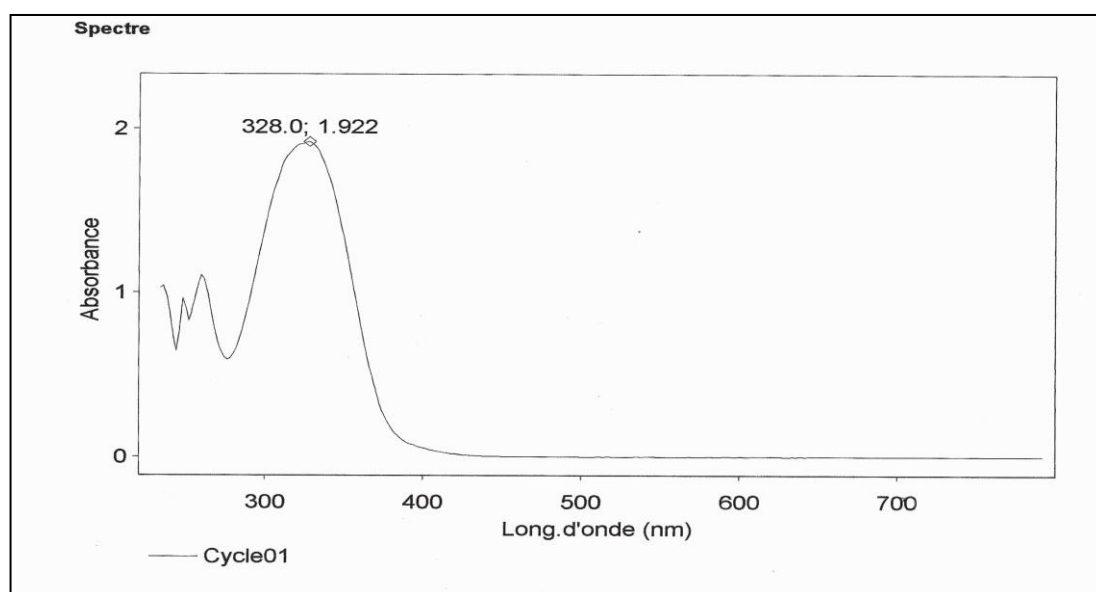


Figure III-18: Spectre d'UV-vis du complexe de Ni (II).

c) ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Éléments	C %	H %	N %
Valeurs trouvées	42,21%	5,51%	5,15%
Valeurs calculées	42,34%	3,84%	4,49%

Tableau (III-4) : Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H, N) du complexe de Ni (II).

III.4. DISCUSSION DES RESULTATS

III.4.1. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE (IR)

Les spectres IR du ligand (figure III.1) et ses complexes de Cu (II) (figure III.6), Co(II) (figure III.10), Cd (II) (figure III.13) et Ni (II) (figure III.17), montrent une absorption de vibration située entre 3407– 3471 cm^{-1} , caractéristique du groupement OH cela est dû à la présence des traces d'eau de coordination dans le complexe de cobalt et de cadmium [4-42-43] et une bande observée à 3040 – 3255 cm^{-1} caractéristique de la vibration des C-H aromatique. Ces résultats sont en parfait accord avec la littérature. La bande intense située à 1571 cm^{-1} assignée à la fonction imine (C=N) [4-18-20] subit un déplacement de 10 cm^{-1} vers les fréquences plus élevées pour le complexe de Cu (II), et un déplacement vers les fréquences plus basse pour les complexes de Cd (II), Ni (II) et Co (II) de 15 cm^{-1} , 60 cm^{-1} et 72 cm^{-1} respectivement a cause de la coordination des cations métalliques avec la fonction imine (C=N) (c'est-à-dire qu'il y a une conjugaison). En revanche, les bandes assignées au groupement C-N et R-O-R subit un faible changement dans les spectres des complexes. Cependant la bande observée à 1606 cm^{-1} attribuée à la fonction C=O dans le ligand ne subit qu'un léger déplacement après complexation en plus la coordination des ions de métal avec les sites donneurs du ligand est confirmé par l'apparition de bandes d'absorption de faible intensité entre 600 – 400 cm^{-1} attribuées aux fréquences de (M-O) et (M-N) respectivement dans les complexes [4-12].

	ν (OH)	ν (C=N)	ν (C=O)	ν (R-O-R)	ν (M-O)	ν (M-N)
Ligand : C₂₂H₂₄N₂O₃	3450	1571	1610	1247	-	-
Complexe de Cu (II)	3420	1582	-	1246,6	606	490
Complexe de Co (II)	3433	1499	1626	1251	535	450
Complexe de Cd (II)	3471	1556	1613	1245	535	450
Complexe de Ni (II)	3407	1511	1619	1239	655	528

Tableau (III-5) : Valeurs des bandes d'absorption en cm^{-1} .

CHAPITRE III ————— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

III.4.2. SPECTROSCOPIE ULTRA VIOLETTE (UV-vis)

Les spectres d'absorption UV-vis du ligand et de ses complexes figure (III-2, III-7, III-11, III-14 III-18) enregistrés dans le domaine (200 – 800) nm en milieu DMF, présentent une bande d'absorption vers 332 nm qui attribuée au transition $n-\pi^*$ (C=N) du ligand [44]. Néanmoins, de légères modifications de l'allure des spectres des complexes ont été constatées par un déplacement hypsochrome de 22 nm, 20 nm, 4 nm et de 2 nm pour les complexes de Co (II), Cu (II), Ni (II) et Cd (II) respectivement par rapport au ligand [45].

Le tableau ci-dessous regroupe les bandes d'absorption du ligand et de ses complexes avec leurs sels qui lui correspondent.

	λ_{max} (nm)	A (DO)	ϵ (F/m)
Ligand C₂₂H₂₄N₂O₃	332	0,879	627,8
Acetyl acétone	276	1,637	-
Complexe de Cu(II)	312	0,611	1222
Sel de CuCl₂	438	1,436	1436
Complexe de Co(II)	310	0,786	549,2
Sel de CoCl₂	608 – 674	1,014 – 1,614	1014 - 1614
Complexe de Cd(II)	330	2,4	13333,3
Sel de CdCl₂	épaulement	-	-
Complexe de Ni (II)	328	1,922	19220
Sel de NiCl₂	416	0,073	73

Tableau (III-6) : Valeurs des bandes d'absorption à partir de UV- VIS.

III.4.3. ANALYSE CALOMETRIQUE DIFFÉRENTIELLE (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle du ligand et de ses complexes est réalisée à une vitesse de chauffage de 5 °C/min sous atmosphère d'azote.

Le thermogramme du ligand $C_{22}H_{24}N_2O_3$ (figure III-3) montre deux pics endothermique situés respectivement dans le domaine 80 à 92 °C et de 98 à 116 °C, dont les températures maximums égale à 85 °C et 114 °C correspondant à son point de fusion. Ceci indique que le ligand est un produit qui contient le caractère polymorphisme (constatation confirmée par RMN et la littérature).

D'autre part les thermogrammes des complexes synthétisés sont réalisés dans les mêmes conditions et sont illustrés dans les figures (III - 8, III - 12, III - 15).

Le thermogramme du complexe de Cu (II) (figure III-8) présente deux pics le premier exothermique situé à 135 °C qui peut être probablement attribué à une perte de l'eau et le deuxième endothermique situé dans le domaine entre 135 °C et 214 °C avec $T_{max} = 145,13$ °C qui peut être attribué à la fusion du ligand dans le complexe [46].

Le thermogramme du complexe de Co (II) (figure III-12) présente un pic endothermique de forte intensité dans le domaine de 344 °C à 370 °C avec $T_{max} = 362,03$ °C qui peut être attribué à la fusion du complexe de Co (II).

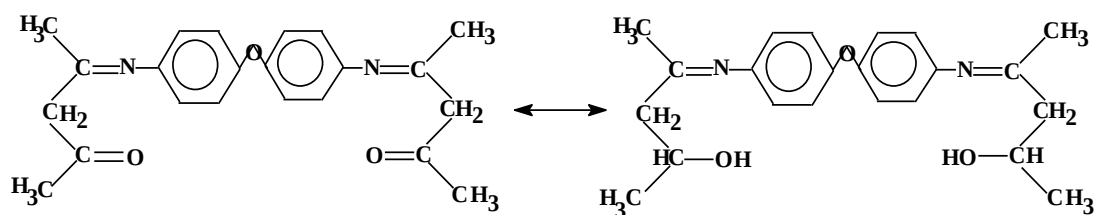
Le thermogramme du complexe de Cd (II) (figure III-15) présente deux pics endothermiques situés respectivement dans les domaines de température de 178 °C à 200 °C et de 376 °C à 400 °C, dont les maximums sont situés à 188,87 °C et 391,45 °C le premier peut être attribué à la fusion du ligand dans le complexe et le second attribué à la fusion du complexe.

III.4.4. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLEAIRE DU PROTON (RMN 1H)

Pour confirmer la structure des produits synthétisés, nous avons mise en œuvre l'RMN 1H . Les spectres obtenus de l'RMN 1H du ligand (figure III-4) et ses complexes de Cu (II) (figure III-9) et de Cd (II) (figure III-16) dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont presque similaires après complexation avec un léger déplacement de la fonction $-N=C-CH_3$ de 1,984 ppm vers 2,5 ppm après complexation, ce qui confirme la coordination de la fonction imine avec les cations métalliques. La présence d'un signal à 12,39 ppm dans le spectre RMN 1H du ligand nous montre clairement la fonction OH, on peut dire donc que notre

CHAPITRE III ————— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

ligand à l'état liquide peut être sous forme énone ce qui nous confirme la DSC du ligand (la présence de deux pics de fusion) [47].



IV. ÉTUDE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU LIGAND ET DE SES COMPLEXES MÉTALLIQUES EN MILIEU ORGANIQUE

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement électrochimique du ligand et de ses complexes de Cu (II), Co (II), Cd (II), et Ni (II) par voltampérométrie cyclique à concentration variant de $2.5 \cdot 10^{-3}$ M à $5 \cdot 10^{-3}$ M en milieu diméthyl formamide (DMF) en présence de tétra butyle ammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6 0.1 M) sur une électrode à disque de platine de 2 mm de diamètre, l'électrode de référence est au calomel saturé (ECS).

Avant d'aborder cette étude nous avons examinés le domaine d'électroactivité de l'électrolyte support le tétra butyle ammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) dans le DMF sur la plage de potentiel allant de -2200 à 2200 mV/ECS. Le domaine de potentiel dans lequel la solution organique (DMF- Bu_4NPF_6) ne présente aucune réponse voltampérométrique

IV.1 COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU LIGAND

On a effectué l'étude électrochimique du ligand en milieu organique (DMF, Bu_4NPF_6) 0.1M.

Le voltampérogramme cyclique de l'oxydation électrochimiques du ligand à une vitesse de balayage de 100 mV/s, enregistré à une concentration de 5.10^{-3} M entre 0 et 1800 mV/ECS, montre un pic anodique situé à 1320 mV/ECS attribué à l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) et un épaulement cathodique situé à 275 mV/ECS. Dès le deuxième balayage (Figure IV.1), on remarque la diminution de l'intensité du pic d'oxydation et leur déplacement vers des potentiels plus négatif et l'apparition d'un nouveau épaulement de réoxydation situé à 882 mV/ECS.

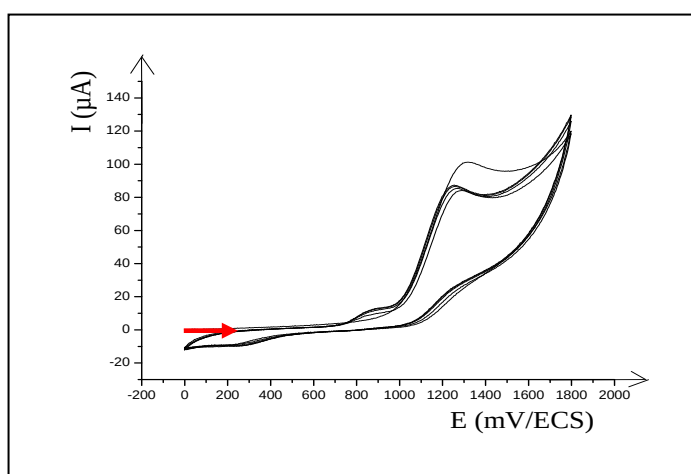


Figure IV.1: Voltampérogramme du ligand $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v= 100\text{mV/s}$, ET : Pt, 0 et +1800 mV/ECS.

Le voltampérogramme cyclique de réduction électrochimique présente un seul pic cathodique situé vers -1030 mV/ECS dû à la réduction du groupement imine ($\text{C}=\text{N}$) (Figure IV.2).

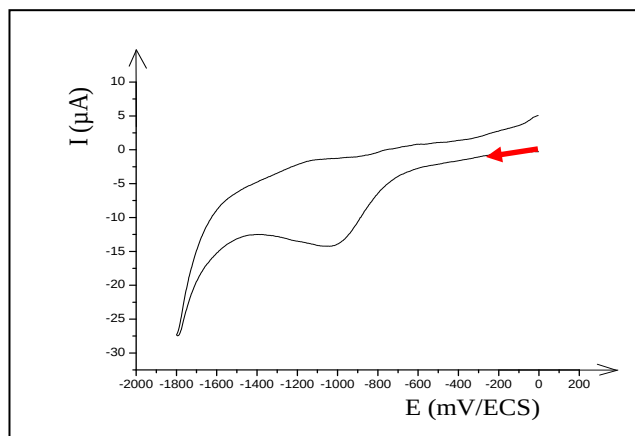


Figure IV.2: Voltampérogramme du ligand $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v= 100\text{mV/s}$, ET : Pt, entre 0 et -1800 mV/ECS.

CHAPITRE III ———— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

Le voltampérogramme d'oxydoréduction du ligand dans le domaine de balayage allant de 1800 à -1800 mV/ECS, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s (figure IV.3) présente un seul pic anodique situé à 1320 mV/ECS qui est dû à l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) et trois pics cathodiques situés respectivement à -1510, -903, -426 mV/ECS, ce dernier est dû à la réduction de l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) et un pic de réoxydation de la forme réduite (C=N) situé à -812 mV/ECS.

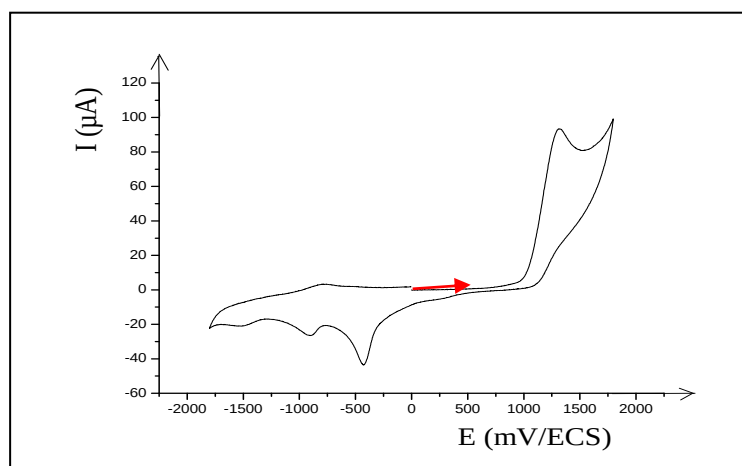


Figure IV.3 : Voltampérogramme du ligand ($C_{22}H_{24}N_2O_3$) enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt entre +1800 et -1800.

Pour mieux étudier les propriétés réductrices du ligand, nous avons limité le domaine d'exploitation du potentiel de 1800 à -710 mV/ECS à 100 mV/s (Figure IV.4), on observe un pic intense situé à 1370 mV/ECS représentant l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-), un pic de réduction situé à -414 mV/ECS qui est dû à la réduction du pic d'oxydation de groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) et un pic de réoxydation situé à -282 mV/ECS.

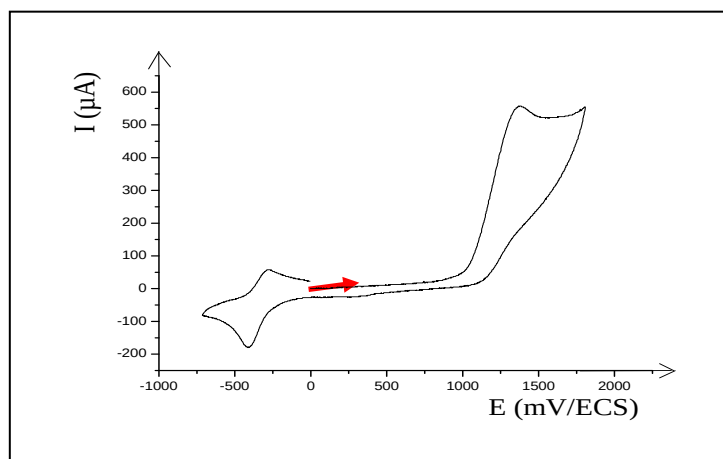


Figure IV.4 : Voltampérogramme du ligand $C_{22}H_{24}N_2O_3$ enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0.1 M. $v = 100 \text{ mV/s}$. ET : Pt. entre 1800 et -710 mV/ECS.

Pour le domaine de balayage allant de 1800 à -710 mV/ECS on fait l'étude du voltampérogramme cyclique en fonction de la vitesse, on remarque l'augmentation de l'intensité du pic en fonction de la vitesse de balayage (Figure IV.5).

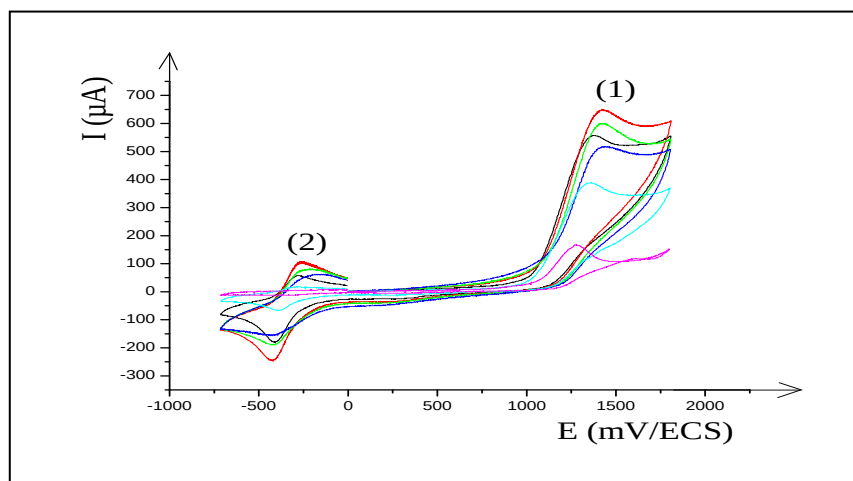


Figure IV.5: Evolution du Voltampérogramme de l'oxydation du ligand enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, ET : Pt entre 1800 et -710 en fonction de la vitesse de balayage (1) : 500, (2) : 300, (3) : 200, (4) : 100, (5) : 50, (6) : 25 mV/s.

L'étude cinétique du ligand

Pour ce ligand on a fait l'étude cinétique pour la partie (a) et (b) comme suit :

▪ Pour (1)

Le tableau ci-dessous présente l'évolution du courant et de potentiel en fonction de la vitesse de balayage :

v (mV/s)	500	300	200	100	25	10
$v^{1/2}$ (mV/s) ^{1/2}	22,3606	17,3205	14,1421	10	5	3,16227
Log (v)	2,6989	2,4771	2,3010	2	1,3979	1
Ip (mA)	0,19004	0,16684	0,13895	0,09351	0,060133	0,036941
Ep (mV/ECS)	1409,544	1346,935	1323,817	1295,884	1227,495	1198,598

Tableau IV.1 : Evolution du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage.

CHAPITRE III ———— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

Le tracé de la courbe $I_p = f(v^{1/2})$ permet d'obtenir une droite, ce qui nous permet de dire que le processus à l'électrode est purement diffusionnel et le tracé de la courbe $E_p = f(\log v)$ montre une variation linéaire, Ceci confirme que le système est irréversible (lent) (Figure IV.6).

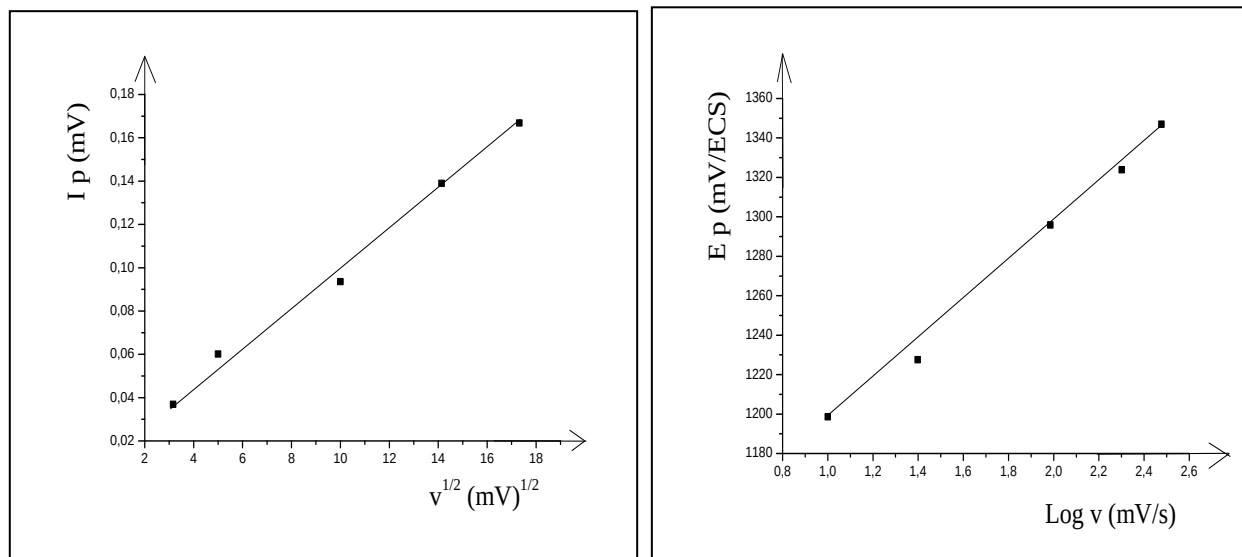


Figure IV.6 : représentation graphique des fonctions : $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log v)$ du ligand $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans le DMF- $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 (0,1\text{M})$.

▪ Pour (2)

Le tableau suivant regroupe les ΔE_p en fonction de la vitesse de balayage :

$v \text{ (mV/S)}$	50	100	200	300	500
$ \Delta E_p \text{ (mV/ECS)}$	110	127	141	211	278

Tableau IV.2 : les variations des potentiels en fonction de la vitesse de balayage.

A partir de ce tableau on constate que les ΔE_p sont supérieurs à 60 mV et ils augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage ; donc on peut dire que le système est quasiréversible.

IV.2. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES

Après étude du comportement électrochimique du ligand dans le DMF-Bu₄NPF₆ (0,1M) sur électrode de platine, nous avons procédé dans les mêmes conditions à l'étude du comportement électrochimique des complexes : [Cu (ligand) Cl₂], [Co (ligand) (CoCl₂)] Cl₂, [Cd (ligand) (H₂O) (Cd Cl₂)], [NiCl₂ (ligand) NiCl₂].

IV.2.1. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU COMPLEXE DE Cu (II) [Cu (LIGAND) Cl₂]

Le voltampérogramme cyclique d'oxydoréduction du complexe de Cu (II) dans un domaine de potentiel compris entre -1800 à 1800 mV/ECS (Figure IV.7) donne les pics d'oxydation et de réduction suivantes : trois pics cathodiques situés respectivement à -841 mV/ECS, -1450 mV/ECS et 224 mV/ECS et cinq pics anodiques situés respectivement à -288 mV/ECS, 48 mV/ECS, 540 mV/ECS, 841 mV/ECS et 1300 mV/ECS. Ce dernier pic dû à l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-). Les deux pics observés à 540 mV/ECS et 841 mV/ECS sont dus à l'oxydation du [Cu^{II} (ligand) Cl₂] en [Cu^{III} (ligand) Cl₂] [5, 48, 49]. Dès le deuxième balayage on remarque l'apparition d'un nouveau pic de réduction situé à -316 mV/ECS.

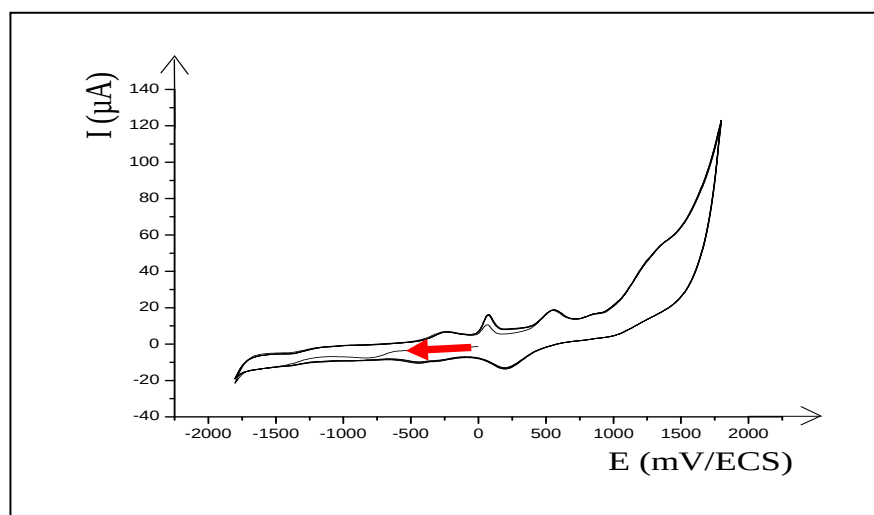


Figure IV.7: Voltampérogramme du complexe de Cu (II) enregistré dans le DMF- Bu₄NPF₆ 0,1 M, $v = 100$ mV/s, ET : Pt, entre -1800 et 1800 mV/ECS, 5 balayages

CHAPITRE III ——— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

Pour mieux étudier les propriétés réductrices du complexe de Cu (II), nous avons limité le domaine d'exploitation du potentiel entre -1800 à 300 mV/ECS à 25 mV/s (Figure IV.8), on observe deux pics anodiques situés à -281 mV/ECS qui dû a la réoxydation de la réduction du groupement imine qui situé à -858 mV/ECS et à 42 mV/ECS représentant l'oxydation du cuivre déposé du complexe à -1550 mV/ECS [50].

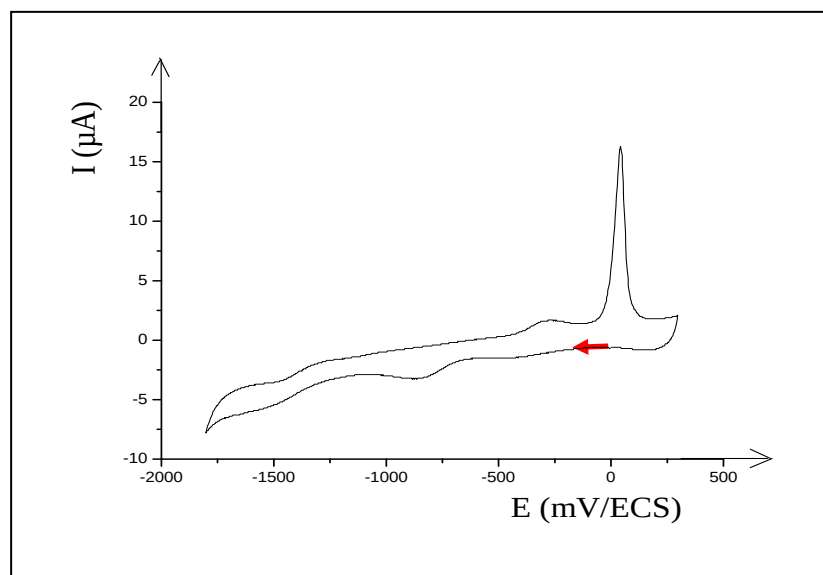


Figure IV.8: Voltampérogramme du complexe de Cu (II) enregistré dans le DMF-
 Bu_4NPF_6 0,1 M, $v= 25$ mV/s, ET : Pt, entre -1800 et 300 mV/ECS.

En limitant le balayage de -100 à 700 mV/ECS (Figure IV.9), on peut attribuer le pic situé à 302 mV/ECS à la réduction du complexe du Cu (III) en Cu (II) [51].

L'effet de la vitesse de balayage sur l'allure du voltampérogramme du complexe montre l'augmentation de l'intensité des pics en fonction de la vitesse de balayage (Figure IV.9).

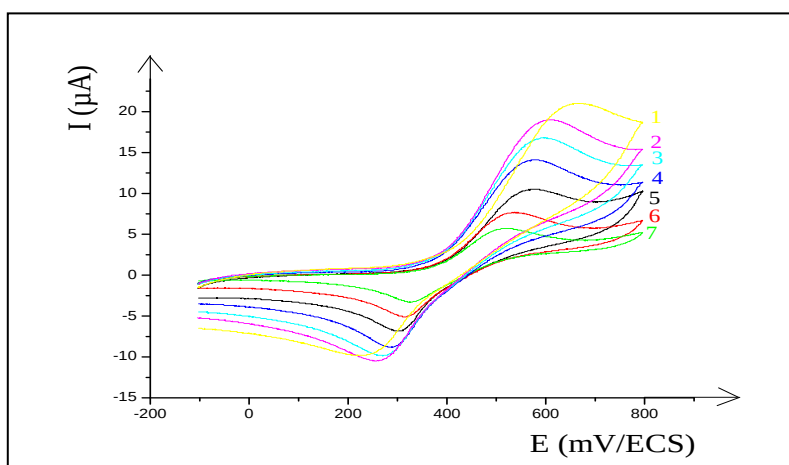


Figure IV.9 : Evolution du Voltampérogramme du complexe du Cu (II) enregistré dans le
DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, ET : Pt entre -100 et 800 mV/ECS en fonction de la vitesse de balayage
(1) : 500, (2) : 400, (3) : 300, (4) : 200, (5) : 100, (6) : 50, (7) : 25 mV/s.

CHAPITRE III ———— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

Le tableau suivant regroupe l'évolution du courant cathodique et anodique en fonction de la vitesse de balayage.

V (mV/s)	500	300	200	100	25
Ia (mA)	1,3	2,4	4,47	4,71	3,1
Ic (mA)	-1,39	-2,27	-2,97	-1,99	-1,4
Ic / Ia	0,93525	1,05726	1,50505	2,36683	2,2142

Tableau IV.3 : Evolution du courant cathodique et anodique en fonction de la vitesse de balayage.

A partir du tracé de la courbe $|I_c / I_a| = f(v)$ on peut distinguer que $|I_c / I_a|$ croît avec l'augmentation de la vitesse ; c'est à dire que la réaction du système est une étape chimique couplé au transfert de charge (CE) [52].

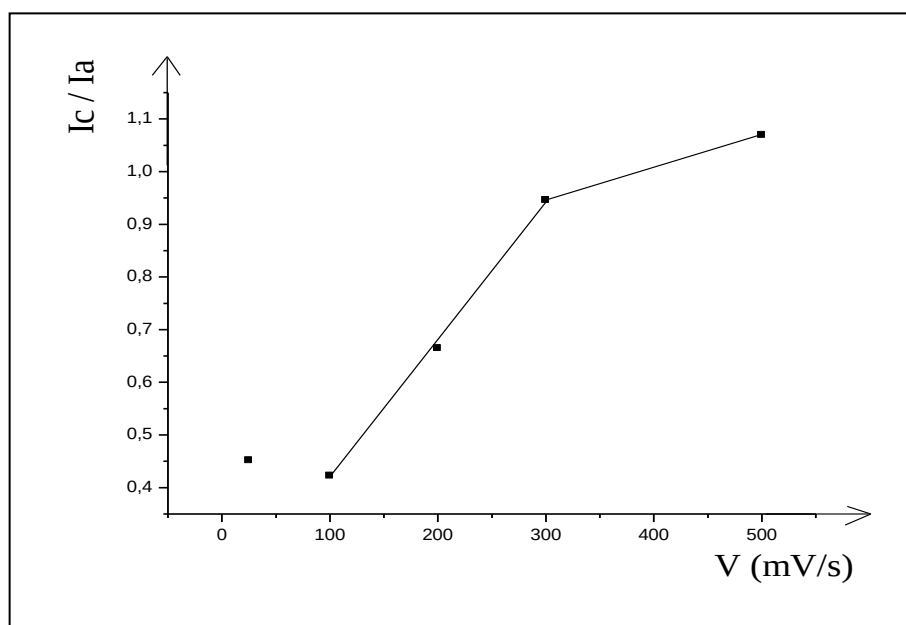


Figure IV.10: représentation graphique des fonctions : $I_c / I_a = f(v)$ du complexe de Cu (II) $2,5 \cdot 10^{-3}$ M dans le DMF- Bu_4NPF_6 (0,1M).

IV.2.2. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU COMPLEXE DE Co (II) [Co (LIGAND) (CoCl₂)] Cl₂

Le voltampérogramme cyclique de l'oxydation électrochimique enregistré entre 0 et +1800 mV/ECS (Figure VI.11-a) montre un palier anodique situé à 786 mV/ECS qui dû à l'oxydation du complexe de Co (II) et un pic anodique situé à 1330 mV/ECS qui dû à l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-).

Le voltampérogramme cyclique de la réduction électrochimique enregistré entre 0 et -2000 mV/ECS (Figure VI.11-b) montre un pic cathodique situé à -1680 mV/ECS qui est dû à la réduction du complexe de Co (II) et un pic anodique situé à -183 mV/ECS qui est dû à la réoxydation de la réduction du complexe de Co (II).

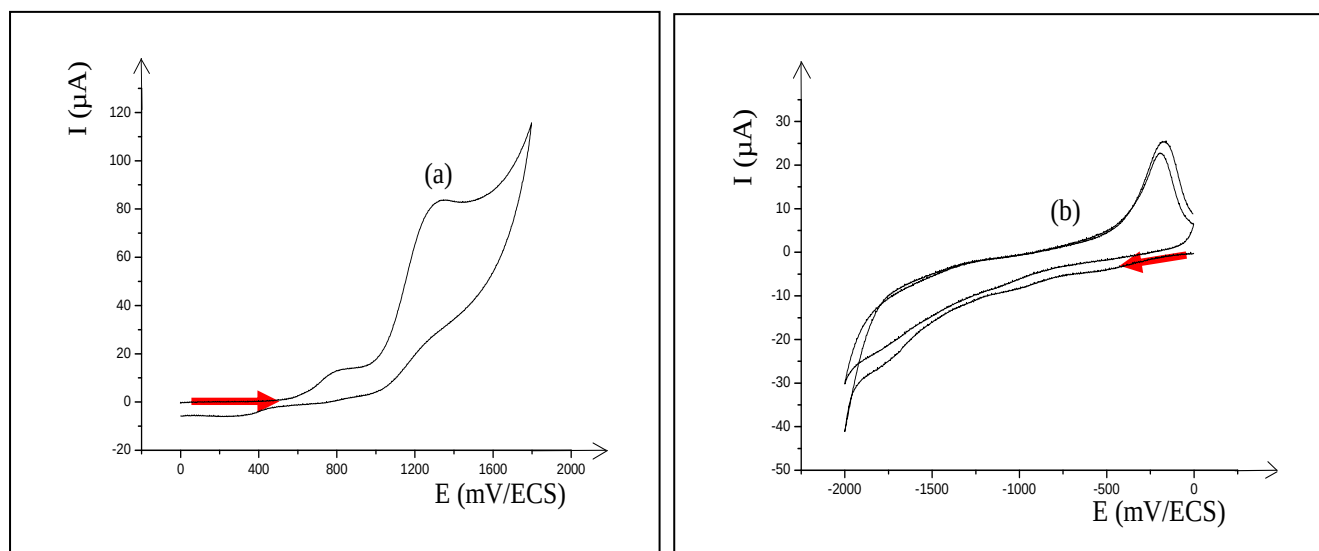


Figure IV.11 : Voltampérogramme du complexe de Co (II) enregistré dans le DMF- Bu₄NPF₆ 0,1

M, $v = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt : a) 0 et 1800 mV/ECS.

b) -2000 et 0 mV/ECS avec 2 balayages.

Le voltampérogramme enregistré entre 1800 et -1800 mV/ECS du complexe de Co (II) (Figure IV.12) présente les mêmes pics observés dans la figure VI.11 avec la présence des autres pics cathodiques situés à -420 mV/ECS qui sont dû à la réduction du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) et à -1040 qui sont dû à la réduction du groupement imine (C=N).

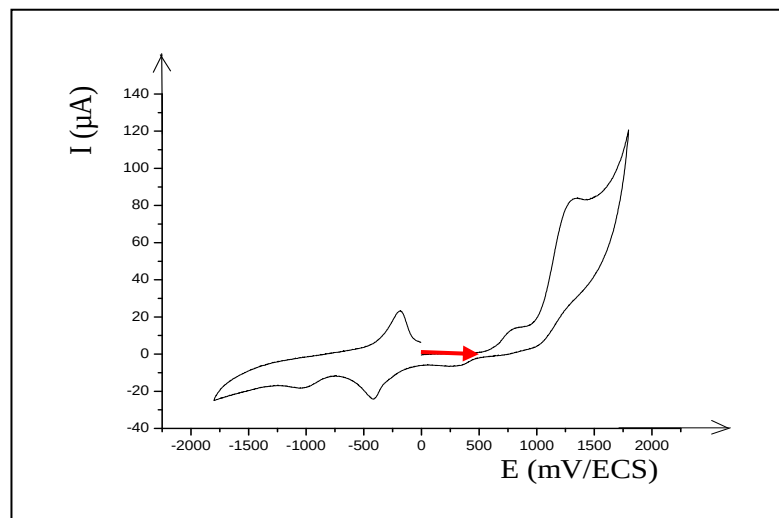


Figure IV.12 : Voltampérogramme du complexe de Co (II) enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, ET : Pt, entre 1800 et -1800 mV/ECS.

Lorsque on limite le domaine de potentiel entre 0 et -800 mV/ECS, on constate la disparition du pic de réoxydation observé à -183 mV/ECS. Ce résultats montre clairement que ce dernier pic (-183 mV/ECS) est attribué à la réoxydation du Co (II) lors de sa réduction à -1770 mV/ECS [4, 53].

IV.2.3. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU COMPLEXE DE Cd (II) [Cd (LIGAND) (H_2O) (Cd Cl_2)]

Les voltampérogrammes cycliques d'oxydoréduction électrochimiques enregistré respectivement entre 0 et +1800 mV/ECS et 0 et -1800 mV/ECS (Figure VI.13) et à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-3}$ M en milieu organique (DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M) montre les pics anodiques et cathodiques suivants : deux épaulements anodiques situés à 673 mV/ECS et à 827 mV/ECS qui sont dus à l'oxydation du complexe de Cd (II) et un pic anodique situé à 1180 mV/ECS qui dû à l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-). Dans le coté cathodique on observe un seul pic cathodique situé à -933 mV/ECS qui dû à la réduction du fonction imine ($\text{C}=\text{N}$).

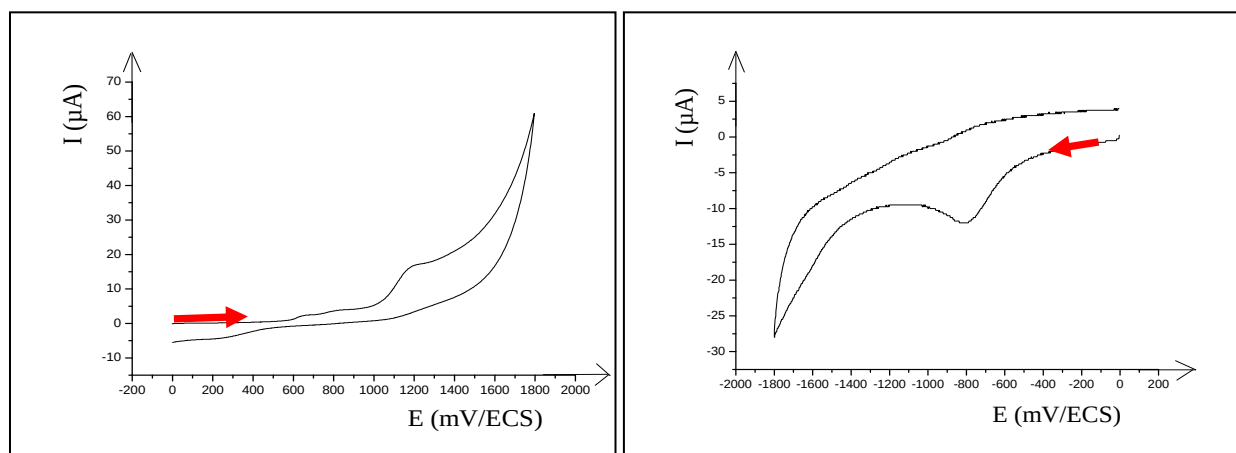


Figure IV.13: Voltampérogramme du complexe de Cd (II) enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $\nu = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, a): 0 et +1800 mV/ECS.
b) : 0 et -1800 mV/ECS avec 5 balayages

Le voltamogramme cyclique de ce complexe enregistré dans un domaine de potentiel allant de 1800 à -1800 mV/ECS (Figure VI.14) présente les mêmes pics anodiques et cathodique avec la présence des autres pics, deux de réductions situés à -323 mV/ECS qui dû à la réduction de l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) et à -1560 mV/ECS qui dû à la réduction du complexe de Cd (II) et un pic anodique situé à -204 mV/ECS qui dû à la réoxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-).

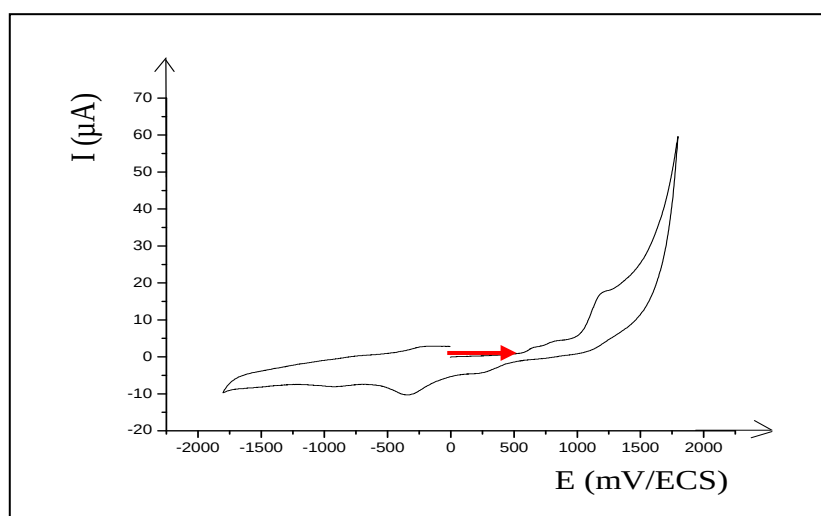


Figure IV.14 : Voltampérogramme du complexe de Cd (II) de concentration = 5.10^{-3} M enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $\nu = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre +1800 et -1800 mV/ECS.

IV.2.4. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU COMPLEXE DE Ni (II)
[NiCl₂ (LIGAND) NiCl₂]:

Le voltampérogramme cyclique de complexe de Ni (II) enregistré dans un domaine de potentiel allant de -2000 à 1900 mV/ECS et à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-3}$ M en milieu DMF présente un pic cathodique situé à -1690 mV/ECS qui correspond à la réduction du complexe de Ni (II) et un pic anodique situé à 1280 mV/ECS qui correspond à l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) avec un épaulement situé à 882 mV/ECS qui du à l'oxydation du complexe de Ni (II) et deux paliers cathodiques situés à 950 mV/ECS et à 722 mV/ECS qui sont dus à la réduction du complexe de Ni (II) et un pic situé à 305 mV/ECS. Dès le deuxième balayage on observe d'un coté la disparition du pic qui situé à -1690 mV/ECS et d'autre part l'apparition de trois pics cathodiques situés à -423 mV/ECS qui dû à la réduction du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-), à -925 mV/ECS et à -1370 mV/ECS qui dû à la réduction du groupement imine (C=N), ainsi l'apparition d'un pic anodique situé à 62 mV/ECS qui dû à la réoxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) et deux épaulements anodique situés à 639 mV/ECS et 783 mV/ECS qui sont dus aussi à l'oxydation du complexe de Ni (II) et le déplacement du pic de l'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) vers des potentiel plus négatif (1190 mV/ECS). (Figure IV.15).

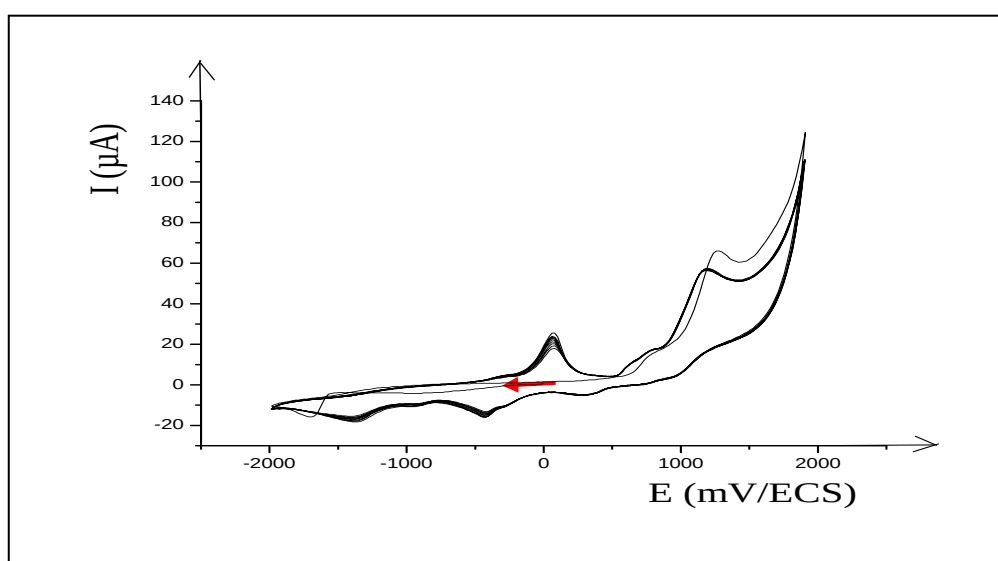


Figure IV.15 : Voltampérogramme du complexe de Ni (II) de $C = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, ET : Pt, entre -2000 et 1900 mV/ECS, 10 balayages.

En limitant le domaine de balayage, le voltampérogramme du complexe de Ni (II) enregistré entre 400 et -2000 mV/ECS (dix balayages successifs) (figure IV.16) montre un pic de réduction situé à -1450 mV/ECS qui est dû à la réduction du fonction imine (C=N) et un pic de réoxydation de la forme réduite situé à -47 mV/ECS, ainsi que l'intensité du courant augmente avec l'augmentation du nombre de balayage, cela indique la formation d'un dépôt sur la surface de l'électrode [54].

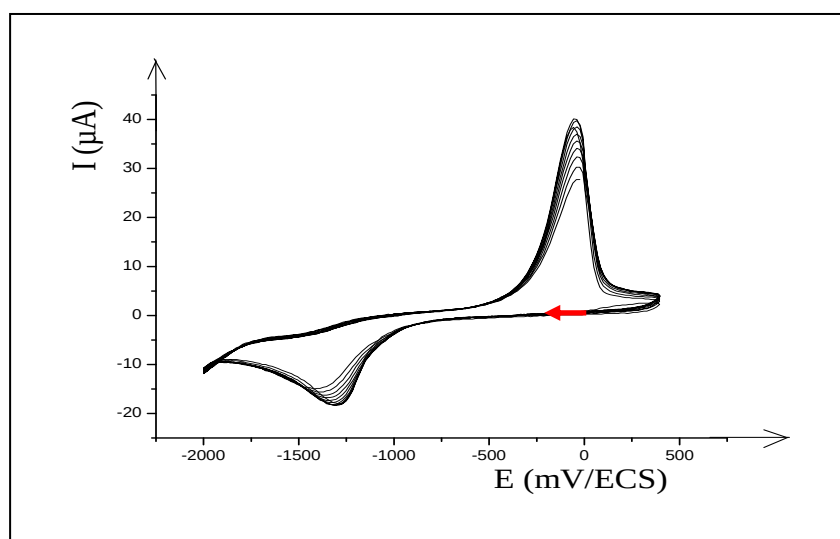


Figure IV.16: Voltampérogramme du complexe de Ni (II) de $C = 2,5 \cdot 10^{-3} M$ enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $\nu = 100$ mV/s, ET : Pt, entre 400 et -2000 mV/ECS, 10 balayages.

IV.3. DISCUSSION DES RESULTATS :

L'ensemble des résultats obtenus pour l'oxydoréduction du ligand $C_{22}H_{24}O_3N_2$ et de ses complexes de Cu (II), Co (II), Cd (II) et Ni (II) en milieu organique DMF sont regroupés dans le tableau (IV.3) :

**CHAPITRE III ———— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION
D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.**

Composés	Oxydation		Réduction	
	Epa(mV/ECS)	Epc(mV/ECS)	Epa(mV/ECS)	Epc(mV/ECS)
Ligand : C₂₂H₂₄O₃N₂	1320	-	-	-1030
Acetyl acétone	283	-	-791	-1667
Complexe de Cu (II)	540	143	-232	-443
	841			-902
	1270			-1450
				-1670
Sel de CuCl₂	49	857 191	-382	-
	539			
	1300			
Complexe de Co (II)	786	-	-183	-1680
	1330			
Sel de CoCl₂	1265	740	-159	-440
				-1200
Complexe de Cd (II)	827	-	-	-1020
	673			-1560
	1180			
Sel de CdCl₂	1427	-	-265	-441
				-1188
Complexe de Ni (II)	639	-	-	-1370
	882			-1690
	1280			
Sel de NiCl₂	1313	639	-35	-1409

Tableau IV.5 : Valeurs des potentiels des pics d'oxydation et de réduction

L'observation de ce tableau permis de constater d'une part le déplacement des potentiels des pics cathodiques et anodiques et d'autre part l'apparition de nouveaux pics pour

CHAPITRE III ————— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

les complexes. Citons à titre d'exemples, la variation du potentiel d'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) du ligand non complexé de 1320 mV/ECS à une valeur comprise entre 1180 mV/ECS et 1330 mV/ECS après complexation. Donc, il y'a probablement une réaction de complexation entre le cation métallique et les sites donneurs du ligand. L'oxydation anodique de ces complexes ne fait apparaître que le pic d'oxydation du groupement (-N-Ar-O-Ar-N-) du ligand complexé pour les complexes de Co (II), Cd (II) et Ni (II), ceci est dû probablement à la diminution de la densité électronique au tour de métal. Donc nous pouvons conclure que le ligand stabilise l'état du métal [4].

En revanche le complexe de Cu (II) présente deux pics d'oxydation, le premier quasiréversible et le deuxième est irréversible correspondant respectivement au couple redox suivant selon [5] :



Ceci implique que le métal de Cu (II) n'est pas sensible à l'effet électrique et au volume du ligand [4].

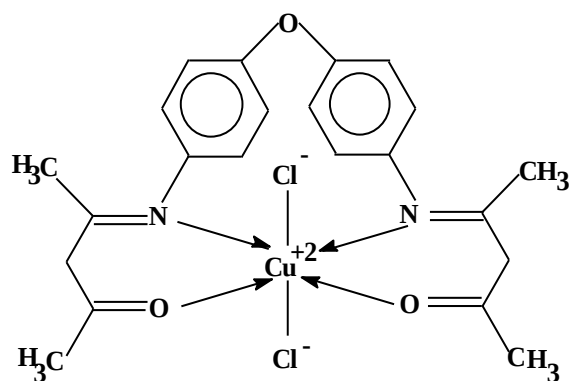
La réduction électrochimique du complexes de Co (II), Cd (II) et de Ni (II) s'effectuent en une seule étape à -1680 mV/ECS, à -1560 mV/ECS et à -1690 mV/ECS respectivement.

On a fait aussi la superposition de l'acétylène acétone avec le ligand ainsi les complexes avec les sels qui lui correspondent pour la comparaison et la vérification de la complexation à partir du pic (voir annexe).

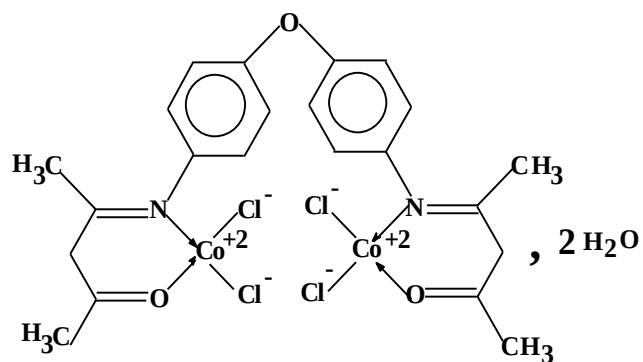
IV.3.5. LES STRUCTURES PROPOSÉES POUR LES COMPLEXES :

D'après les résultats obtenus spectroscopiques et électrochimiques nous pouvons proposer une structure mononucléaire pour le complexe de Cu (II) : $[\text{Cu} (\text{ligand}) \text{Cl}_2]$ [19], et dimérique pour les complexes de Co (II) : $[[\text{Co} (\text{ligand}) (\text{CoCl}_2)] \text{CL}_2]$, Cd (II) : $[\text{Cd} (\text{ligand}) (\text{H}_2\text{O}) (\text{Cd Cl}_2)]$ [19] et de Ni (II) : $[\text{NiCl}_2 (\text{ligand}) \text{NiCl}_2]$.

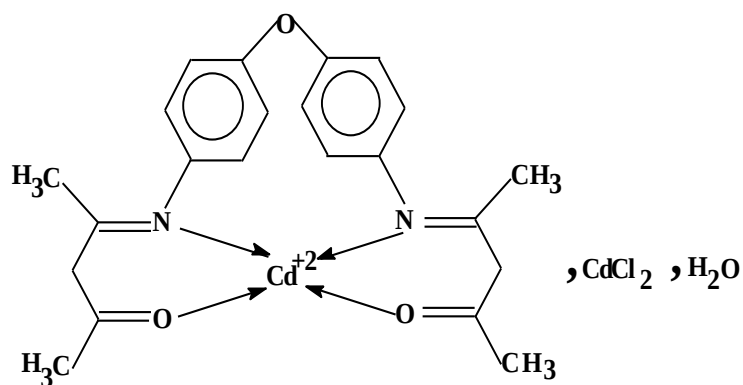
A) LE COMPLEXES DE CUIVRE :



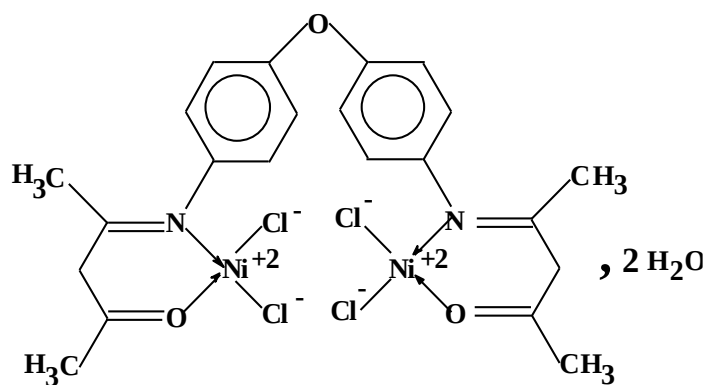
B) LE COMPLEXES DE COBALT :



C) LE COMPLEXES DE CADMIUM :



D) LE COMPLEXES DE NICKEL :



IV.3.6. ESSAIS DE COMPLEXATION DU LIGAND ($C_{22}H_{24}O_3N_2$) AVEC LE CHLORURE DE CUIVRE ($CuCl_2$) :

Dans cette étape, on a fait en premier lieu l'étude électrochimique du sel de chlorure de cuivre seul dans un milieu organique le DMF en présence du sel support le Bu_4NPF_6 (figure VI.2.a), et en deuxième lieu on a fait l'étude électrochimique du ligand ($C_{22}H_{24}O_3N_2$) dans les mêmes conditions que le chlorure de cuivre (figure VI.2.b), mais cette fois on a ajouté le sel ($CuCl_2$) avec une concentration de $5.10^{-3}M$ (figure VI.2.c).

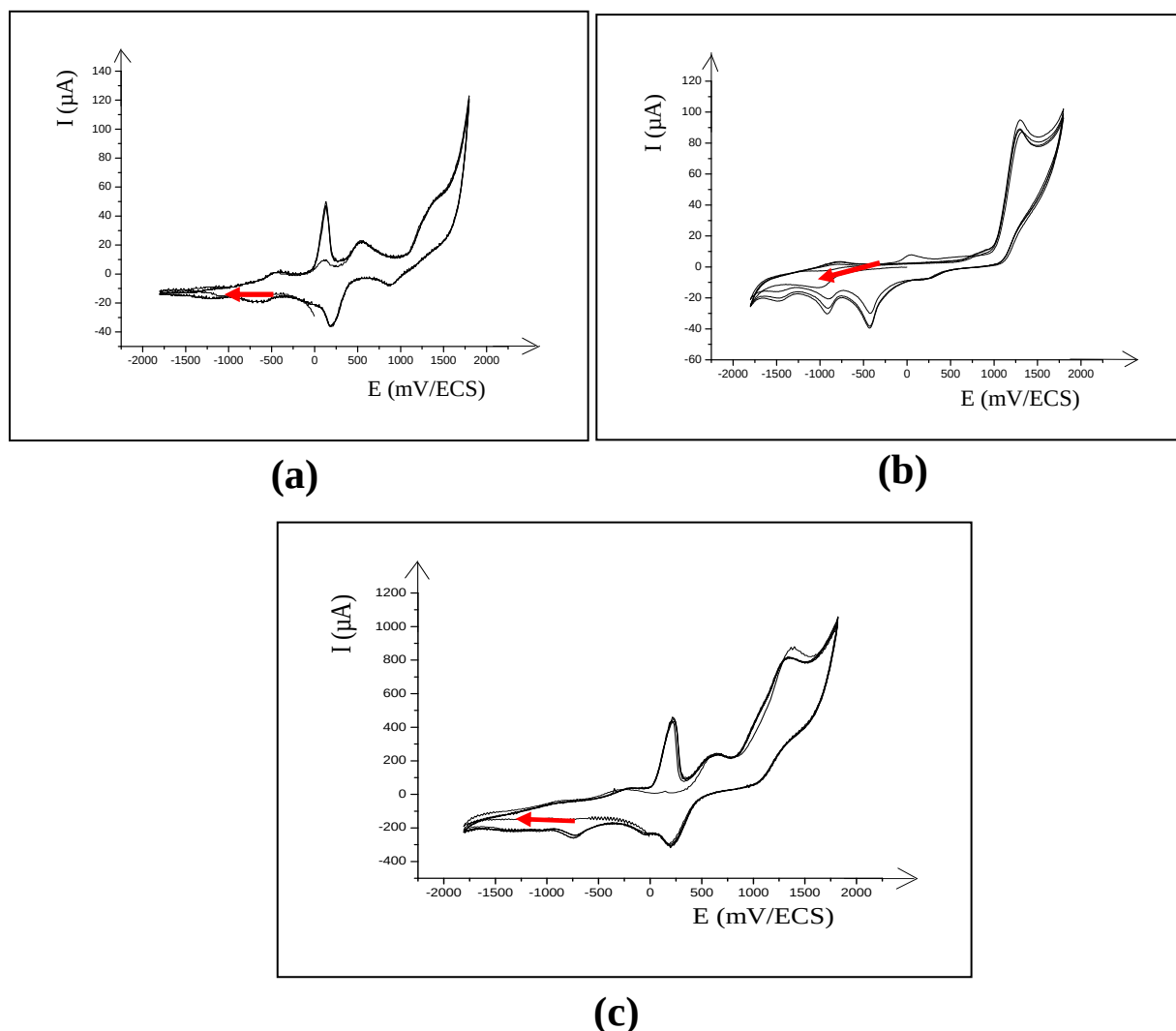


Figure IV.2: Voltampérogramme enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1M,
 $v = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, -1800 et +1800 mV/ECS :

(a) : de $CuCl_2$ avec 4 balayages

(b) : du ligand ($C_{22}H_{24}O_3N_2$) avec 5 balayages.

(c) : de $CuCl_2$ + ligand ($C_{22}H_{24}O_3N_2$) avec 5 balayages.

CHAPITRE III ————— SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU LIGAND ET SES COMPLEXES.

Le tableau suivant regroupe les potentiels des pics d'oxydation du sel de Cu (II), du ligand et du mélange réactionnelle (ligand + Cu (II)).

Potentiels (mV/ECS)	Epa1	Epa2	Epa3	Epa4	Epa5	Epc1	Epc2	Epc3	Epc4
Sel de CuCl ₂	-435	126	526	1280	-	883	189	-659	-1280
Ligand (C ₂₂ H ₂₄ O ₃ N ₂)	-812	36	1320	-	-	-1510	-903	-426	212
Sel de Cu Cl ₂ + Ligand (C ₂₂ H ₂₄ O ₃ N ₂)	-231	236	604	1310	-	208	-33	-712	-1339

Tableau IV.6: Potentiels des pics d'oxydoréduction du ligand, du Cu (II) et du mélange réactionnel (Cu (II) + Ligand (C₂₂H₂₄O₃N₂)) dans le DMF- Bu₄NPF₆ 0,1M sur électrode de platine.

L'observation de ce tableau permet de constater que l'addition de Cu (II) à une solution électrolytique contenant du ligand (C₂₂H₂₄O₃N₂), se traduit par deux couples redox l'un est irréversible situé à 604 mV/ECS et l'autre irréversible situé à 236 mV/ECS (figure VI.2.c). Ces profondes modifications de la réponse électrochimique du ligand en présence de CuCl₂ laissent entrevoir la possibilité de complexation.

CONCLUSION GENERALE :

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé un nouveau composé organique base de schiff tétradenté le 4,4'-bis (Acetylacétonediphényléthère diimine) et ses complexes de Cu (II), Co (II), Cd (II) et Ni (II), suivie de l'étude de leur comportement électrochimique.

Pour identifier ces composés, nous avons fait appel aux méthodes physico chimiques d'analyse : l'IR, l'UV-Vis, l'RMN ¹ H, la DSC, l'analyse élémentaire, les rayons X (RX) et la voltampérométrie cyclique en milieu organique (DMF–Bu₄NPF₆ 0.1 M) sur électrode de platine. Cette étude nous a permis de conclure :

-L'analyse par les RX ; nous a permis de confirmer la structure du ligand synthétisé qui est le 4,4'-bis (acetylacetone diphenyle éther) diimine (C₂₂H₂₄O₃N₂).

-Les données physico-chimiques montrent une différence des propriétés spectroscopiques et électrochimiques entre le ligand et ses complexes métalliques due à la formation des nouvelles liaisons entre le ligand et le cation métallique.

-L'analyse thermique par la DSC du ligand et de ses complexes montre que ces complexes sont stables, car ils ne présentent aucun pic exothermique (décomposition) avant leurs points de fusion.

- D'après les résultats obtenus nous pouvons proposer une structure mononucléaire pour le complexe de Cu (II) [Cu (ligand) Cl₂] [23], et dimérique pour les complexes de Co (II) [Co (ligand) (CoCl₂) Cl₂], Cd (II) [Cd (ligand) (H₂O) (Cd Cl₂)] [34] et de Ni (II) [NiCl₂ (ligand) NiCl₂].

-L'application de ce nouveau ligand synthétisé et de ses complexes dans la vie quotidienne, notamment en médecine, en industrie pour la lutte contre la corrosion et pour la récupération des déchets métalliques et nucléaires et surtout dans la catalyse est à envisager.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] D. R. WILLIAMS.
Chem. Rev, 72 (3), (1972), 203 - 213.
- [2] G. WILKINSON.
Comprehensive Coordination Chemistry. Pergamon Press. Oxford, 6, (1987), 494 – 495.
- [3] S. KAMMAN, M. R. A. PILLARI, P.A. DROGE, S. JURISSON, C. L. BORNE;
Inorg. Chem. Acta, 254, (1997), 397 – 400.S.
- [4] DJEBBAR-SID, O. BENALI-BAITICH, J.P. DELOUME,
Polyhedron.16, (1997), 2175 - 2182.
- [5] M. GULLOTTI, A. PAZINI.
Chem. Ital. 102, (1972), 855.
- [6] C. OUAHAES.
Chimie Organique, OPU, (1988), 307 – 309.
- [7] H.S SCHIFF.
Ann. Him. Paris. 131, (1864), 118.
- [8] JEAN-CLAUDE BUZLI,
« chimie de coordination », Ch. 1, P1, Lausanne, ed 2004.
- [9] E. FLORENTIN, ANDRE CASALOT, ANDRE DURUPHTY,
Chimie inorganique, les composés de coordination « les complexes », Hachette supérieur, Paris 2004.
- [10] R. PRUNET,
«réaction chimique», *Théorie et application*, (1986).Maison d'édition (France).
- [11] D.F. SELVER, W.P. ATKINS,
Chimie innorganique, De Boeck Université, Paris, (2001).
- [12] K. HUSSAIN REDDY, M. RADHAKRISHNA REDDY, K. MOHANA RAJU,
Polyhedron, Vol 16, N° 15, (1997), 2673 – 2679.
- [13] ANTONY F. MARINOVICH, R. SHANE O' MAHONY, JOYCE M. WATERS,
T. NEIL M. WATERS.
Croatica Chemica Acta, 72, (23), (1999), 685 – 703.

- [14] EVA- FRANCO, ELENA LOPEZ- TORRES, M ANTONIA MENDIALO, M. TERESA SEVELA.
Polyhedron 19, (2000), 441-451.
- [15] I.C. SANTOS, M. VILAS-BOAS, M. F. M. PIEDADE, C.FREIRE, M.T. DUARTE, B. DE CASTRO.
Polyhedron. 19, (2000), 655 - 664.
- [16] NIJHUMA MONDAL, SAMIRAN MITRA, VOLKER GRAMILICH, S. OZRA GHODSI, K. M. ABDUL. MALIK.
Polyhedron, 20, (2001), 135 – 141.
- [17] Y. ZHANG, Z.LEI, L. JIANMIN, M. NISHIURA, T. IMAMOTO,
Journal of Molécular Struture, 559, (2001), 55 – 58.
- [18] YUE - PENG CAI, CHENG- YONG SU, AN – WU XU, BEI – SHENG KANG, YE – XIANG TONG, HAN – QUIN LIU, SUN JIE.
Polyhedron, 20, (2001), 657 – 662.
- [19] JOSE SANCHEZ – PISO, JOSE A. GARCIA – VASQUEZ, JAIME ROMERO, MARIA L. DURAN, ANTONIO SOUSA- PEDRARES, ELENA LABISBAL, OTACIRO R. NASCIMENTO.
Inorganica Chemica Acta, 328, (2002), 111 – 122.
- [20] HASSAN KAYPOUR, SADEGH SALEHZADEH, R. V. PARISH.
Molecules. 7, (2002), 140-144.
- [21] HASSAN KAYPOUR, SADEGH SALEHZADEH, PRITCHARD R.G, R.V.PARISH.
Transition. Met. Chem, 23, (1998), 605 – 607.
- [22] STEVEN A. SCHUETZ, VICTOR W. DAY, ARNOLD L. RHEINGOKL, JOHN A. BELOT.
Dalton transactions, 22, (2003), 4303 – 4306.
- [23] KAISA KERVININ, HEIKKI KORPI, MARKKU LESKELA, TIMO REPO.
Journal of molecular catalysis, A. Chemical, 203, (2003), 9 – 19.
- [24] LAWRENCE C. NATHAN, CHRISTOPHER A. TRAINA.
Polyhedron, 22, (2003), 3213 – 3221.
- [25] M. SALAVATI- NIASARI, S. H. BANITABA.
Journal of molecular catalysis, A. Chemical, 201, (2003), 43 – 54.

- [26] D. HAFFAR, T. DOUADI, S. CHAFAA, M. A. KHAN, G. BOUET.
Transition Metal Chemistry. 29, (2004), 245 – 250.
- [27] T. YAMAMURA, K. SHIRASAKI, Y. SHIOKAWA, Y. NAKAMURA, S- Y. KIM.
Journal of Alloys and Compounds, 374, (2004), 349 – 353.
- [28] ABHIK MUKHOPADHYAY, SAMUDRANIL PAL.
Polyhedron, 23, (2004), 1997 – 2004.
- [29] SAIM OZKAR, DINÇULKU, LEYLA TATAR YILDIRIM, NERMIN BIRICIK, BAHATTIN GUMGUM.
Journal of molecular Structure 688, (2004), 207 – 211.
- [30] AUDREY MARTINENT.
Thèse de doctorat de l'université de Grenoble, (2001) France.
- [31] C. HERMAN.
Chimie organique, Edition dunode, Paris,(1997).
- [32] D. R. BROWNING.
Méthodes spectroscopiques, Edition Masson et Cie, Paris, 1974.
- [33] M. CHAVANNE, G. J. BEAUDOIN, A. JULLIEN, FLAMAND.
Chimie organique expérimentale, Edition Modulo Belin.
- [34] BERNARD TREMILLON.
Electrochimie Analytique et réaction en solution. Masson, 2, (1993), 83 - 130.
- [35] R. SERCEK, C. Z.
Chem, 13, (1948), 349.
- [36] H. MATSUDA, Y. AYABE. Z.
Electrochem., 59, (1955), 494.
- [37] P. DELAHAY.
J. AM. Chem. Soc. 75, (1953), 1190.
- [38] B.V. RONTNENWEG.
Crystal Structure Analysis, Molecular Enraf-Nonius (MolEN), Delft Instruments X-ray Diffraction, 1 2624 BD Delft, The Netherlands, 1990.
- [39] JEAN BESSON et JACUES GUTTAN
Manipulation d'Electrochimie. Masson, 19, (1975) France.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [40] ABDIRISAK. A, ARMANDO GENNARO, KELIO VIANELLO
Electro. Chemica Acta, 42, (1997), 13 – 14, 2065.
- [41] P. J, MC. CARTHY, R. J. HOVEY, K. VENNO, A. E. MARTLL.
J.AM.Chem. Soc. 77, (1955), 5820.
- [42] NATRAJAN – RAMAN, NYAMY – KULANDAISAMY, ARUNACHALAM – SHUNMUGASUNDARMA, KADARKARI THANGAM – JEYASUBRAMAIAAN.
Transition Métal Chemistry, 26, (2001), 131 – 135.
- [43] S. DJEBBAR-SID, O.BENALI-BAITICH et J.P.DELOUME,
Journal of Molecular structure.569, (2001), 121-128.
- [44] VELIT. KASUMOV.
Spectrochimic Acta Part. 157, (2001), 451-460.
- [45] J. LOSADA, I. DEL PESO et L. BEYER.
Inorganic Chimica Acta. 321, (2001), 107-115.
- [46] JESUS SMMARTIN, MANUEL R. BERMEJO, ANA M. GARIA-DEIBE, MARCELINO MANEIR CARMEN LAGE, ANTONIO J. COSTA-FILHO.
Polyhedron. 19, (2000), 185-192.
- [47] ADALGIZA CIOBANU, FLORICIA ZALARU, CHRISTINA ZALARU, FLOREA DUMITRASCU, CONSTANTIN DRAGHICI.
Acta Chim, Solv, 50, (2003), 441 – 450.
- [48] JUAN M. FERNANDEZ – G, FRED A. LOPEZ –DURAN, SIMON HERNANDEZ – ORTEGA, VIRGINIA GOMEZ – VIDALES, NORMA – MACIAS – RUVALCABA, MARTHA AGUILAR – MARTINEZ.
Journal of Molecular structure.612, (2002), 69 – 79.
- [49] EULÀLIA PERÉIRA, LIGIA GOMES, BALTAZAR DECASTRO
Inorganica Chimica Acta. 271, (1998), 83-92.
- [50] C. WANDERSON, K.R. LUNG.
Inorganica Chimica Acta, 85, (1984), 33- 36.
- [51] P. GILI, M.G. MARTIN REYES, P.MARTIN ZARA, I.L.F.MACHADO, M.F.C. GUEDES DA SILVAM.A.N.D. LEMOS, A.J.L. POMBEIRO.
Inorganique Chimica Acta, 244, (1996), 25-36.
- [52] MEHMET KANDEZ, MERYEM N.U. YARASIR, ATIF KOCA, OZER BEKAROGLU.
Polyhedron, 21, (2002), 255 – 263.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [53] ARND. BOTTCHER, TOSHIHIKO TAKEUCHI, I. KENNETH HARDCASTLE,
THOMAS J. MEADE et HARRY B. GRAY.

Inorg. Chem. 36, (1997), 2498-2504.

- [54] FERNANDO AZEVADO, CRISTINA FREIRE, BALTAZAR DE CASTRO.

Polyhedron, 00, (2002), 1- 11.

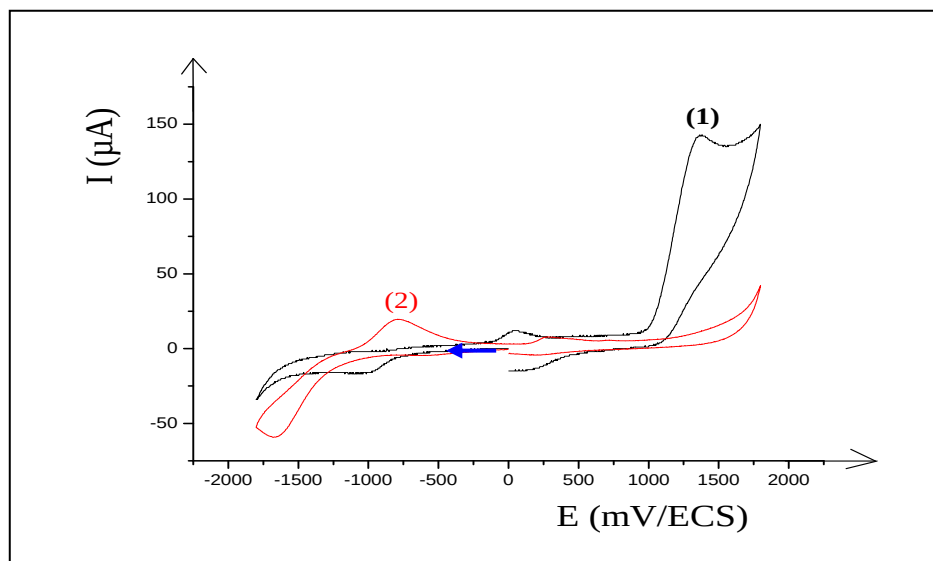


Figure 1 : Voltampérogramme enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre -1800 et 1800 mV/ECS : (1) : du ligand $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$.
(2) : de l'acétyle acétone.

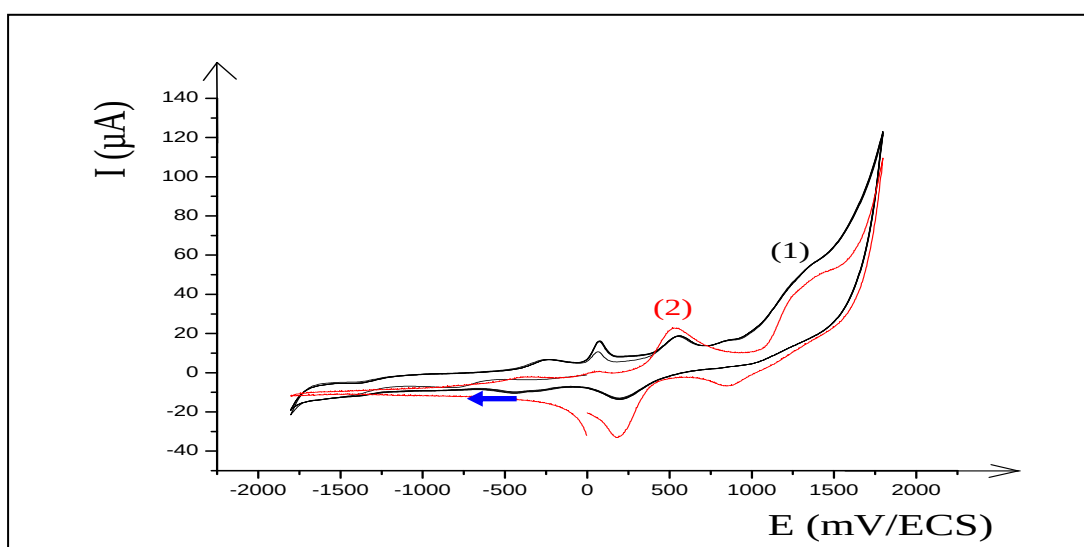


Figure IV.2 : Voltampérogramme enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 25 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre -1800 et 1800 mV/ECS : (1) : du complexe de Cu (II)
(2) : du sel CuCl_2 .

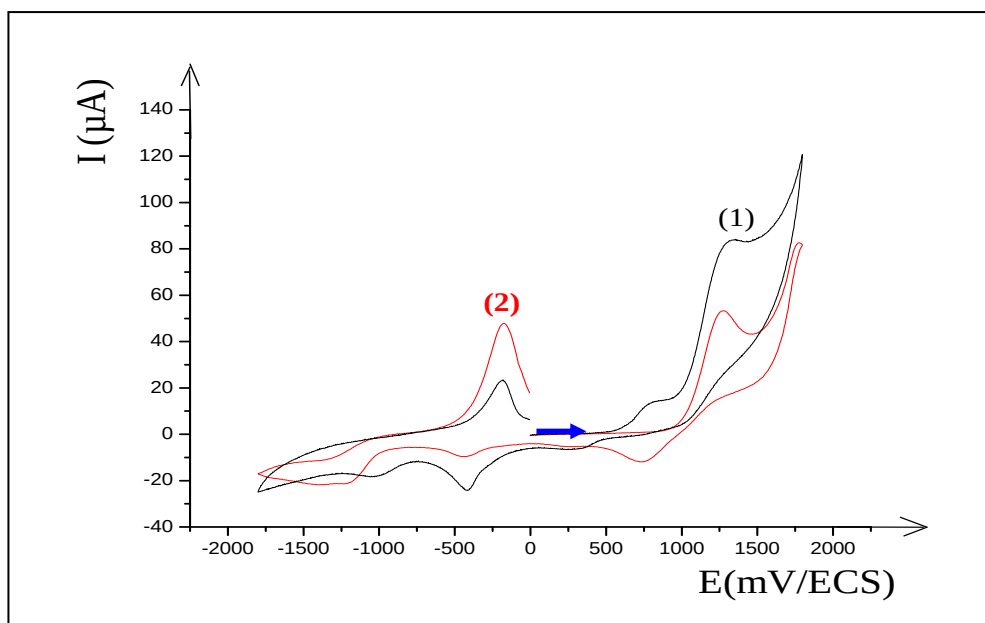


Figure 3: Voltampérogramme enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre 1800 et -1800 mV/ECS. (1) : du complexe de Co (II).
(2) : du sel CoCl_2 .

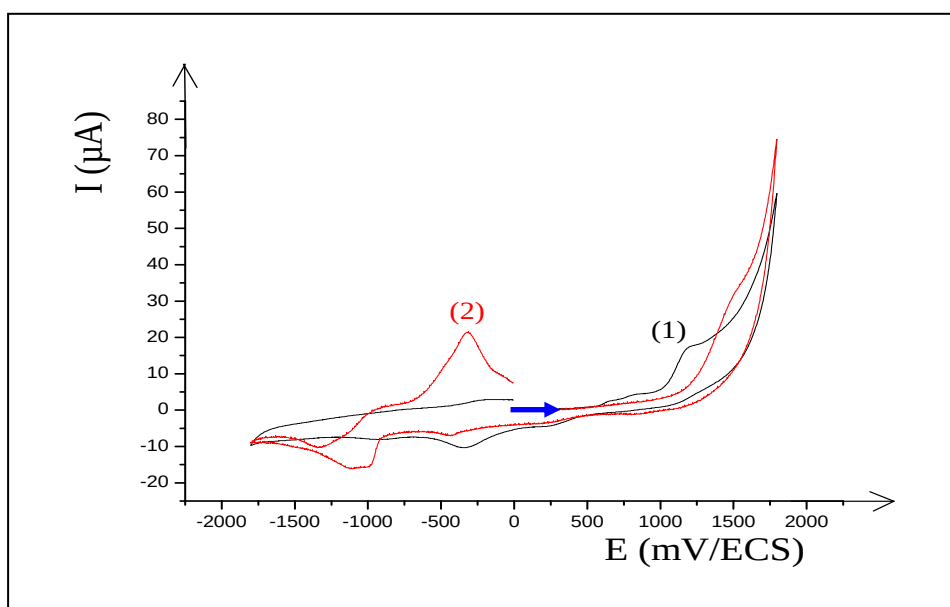


Figure 4: Voltampérogramme enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100 \text{ mV/s}$, ET : Pt, entre 1800 et -1800 mV/ECS : (1) : du complexe de Cd (II).
(2) : du sel CdCl_2 .

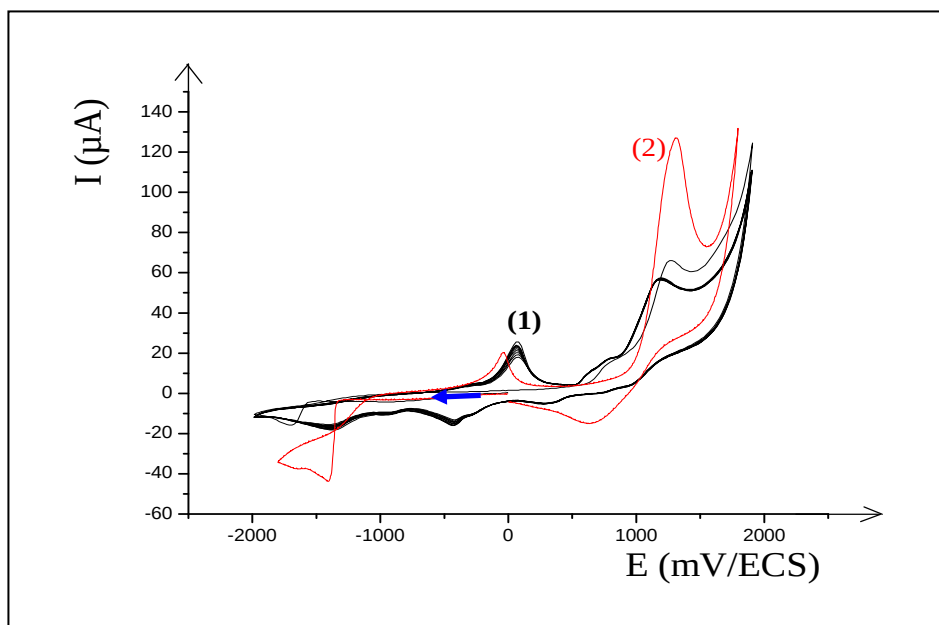


Figure 5 : Voltampérogramme de $C = 2,5 \cdot 10^{-3} M$ enregistré dans le DMF- Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV/s, ET : Pt : (1) : du complexe de Ni (II) entre -2000 et 1900 mV/ECS, 10 balayages.
(2) : du sel de $NiCl_2$ entre -1800 et 1800 mV/ECS.