

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE
USTHB/ALGER

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganique

Par

Mr. TERBOUCHE Achour

SUJET

**Stabilité en solution, modélisation, synthèse
et caractérisation des complexes de zinc(II),
nickel(II) et cobalt(II) avec un ligand polydentate**

Soutenu publiquement le 11/10/2004, Devant le jury composé de:

Mme A. GUEHRIA-LAÏDOUDI	Professeur	U.S.T.H.B	Présidente
Mme S. DJEBBAR	Professeur	U.S.T.H.B	Directrice de thèse
Mr H. KERDJOU DJ	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
Mme C. RABIA	Professeur	U.S.T.H.B	Examinatrice
Mr M. BRAHIMI	Maître de conférences	U.S.T.H.B	Examineur

A la mémoire de mon père
A ma mère
A ma femme
A toute ma famille
A mes amis

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire (Chimie de Coordination) de l'institut de chimie de l'U.S.T.H.B sous la direction de Mme S. DJEBBAR, professeur à l'U.S.T.H.B. Qu'elle veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'attention qu'elle m'a toujours portée, l'intérêt et l'encouragement qu'elle a constamment manifesté pour mes recherches.

Monsieur le professeur O. Benali-Baitich directeur du laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire (Chimie de Coordination), m'a toujours conseillé. Je lui exprime ma profonde reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame A. GUEHRIA-LAÏDOUDI, professeur à l'U.S.T.H.B qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J' exprime ma vive reconnaissance à Madame C. RABIA, professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie chaleureusement le professeur Monsieur H. KERDJOUDJ d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur M. BRAHIMI, Maître de conférence à l'Université l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu' il me fait en acceptant de juger ce travail.

Que tous ceux qui m'ont aidé et soutenu, trouvent ici les témoignages de ma sympathie, ma reconnaissance et mes sincères remerciements.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	01
--------------------------	-----------

CHAPITRE I : Procédures expérimentales

I. 1. Méthodes utilisées pour l'étude en solution.....	06
I. 2. Méthodes utilisées pour l'étude à l'état solide.....	16

CHAPITRE II : Synthèse, analyse et caractérisation du ligand H₃L

II. 1. Synthèse et analyse du ligand.....	19
II. 2. Caractérisation du ligand H ₃ L.....	20

CHAPITRE III : Etude en solution des complexes de Zinc(II), Nickel(II) et Cobalt(II)

III. 1. Mesure de pH-métrie.....	34
III. 2. Interprétation des courbes de titrage.....	49
III. 3. Calcul des constantes de protonation du ligand par la méthode d'Irving et Rossotti.....	40
III. 4. Calcul des constantes de protonation du ligand et constantes de stabilité des complexes par le programme de calcul Sirko.....	43
III. 5. Discussion des résultats obtenus.....	48
III. 6. Répartition des espèces en fonction de pH.....	49
III. 7. Etude par spectrophotométrie électronique d'absorption des complexes Zn-H ₃ L, Ni-H ₃ L et Co-H ₃ L formés en solution.....	52
III. 8. Conclusion.....	55

CHAPITRE IV : Modélisation moléculaire des complexes

IV. 1. Modélisation des complexes Ni-H ₃ L et Co-H ₃ L.....	60
---	----

IV. 2. Conclusion.....	74
------------------------	----

CHAPITRE V : Synthèse et caractérisation des complexes à l'état solide

V. 1. Synthèse, propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de Zn(II), Ni(II) et Co(II)	75
--	----

V. 2. Caractérisation des complexes.....	76
--	----

V. 3. Conclusion.....	91
-----------------------	----

CONCLUSION GENERALE.....	92
---------------------------------	-----------

BIBLIOGRAPHIE.....	94
---------------------------	-----------

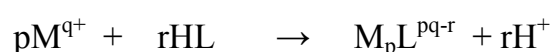
INTRODUCTION

La plus grande partie des fonctions biologiques des ions métalliques se manifeste par l'intermédiaire des complexes formés avec des ligands présents dans le milieu étudié [1].

Les ions métalliques comme ceux des métaux de transition sont alors indispensables dans les différents mécanismes du métabolisme des êtres vivants [2]. En effet, le corps humain contient environ 3 % en masse d'ions métalliques.

Ainsi, le corps humain est le siège de divers mécanismes enzymatiques dont les ions métalliques ont un rôle majeur. Ceci a fait l'objet de discussion dans de nombreux travaux [3,4].

Les complexes sont formés par l'association d'un ou plusieurs ions métalliques appelés centres coordinateurs (ions centraux) et des ligands nommés coordinats suivant la réaction :



Dans le cas général, les réactions de formation des complexes sont réalisées par échange de particules. Lorsque l'ion métallique peut se lier au ligand par une seule liaison de coordinence ; on dit que le ligand est lié d'une manière monodentate. Lorsque le métal échange au moins deux liaisons avec le même ligand, le complexe formé est un chélate.

Un complexe peut être neutre, chargé négativement ou positivement. Les liaisons échangées entre le centre métallique et le coordinat sont généralement des liaisons dantes selon la théorie du champ cristallin.

Parmi les plus importants ligands, nous pouvons citer les bases de Schiff qui constituent une classe intéressante d'agents chélatants. Elles ont des activités physiologiques et pharmacologiques. Ces coordinats peuvent se lier aux ions métalliques en donnant des complexes nécessaires pour mimer les systèmes biologiques [5-7].

Dans les systèmes biologiques naturels, les réactions catalytiques telles que l'échange d'hydrogène, décarboxylation, carboxylation, transport d'oxygène et d'azote se manifestent par la présence des métalloenzymes et métalloprotéines qui sont considérés comme des complexes catalyseurs [8].

Zinc

Le zinc est de loin l'élément le plus abondant du groupe douze. Il est au vingt-troisième rang d'abondance dans la croûte terrestre, juste devant le cuivre.

Les sulfures sont les principaux minerais de l'élément zinc, celui-ci est beaucoup plus oxydable que ses voisins, le cuivre et l'argent. Cette oxydation est due au faible potentiel redox standard du couple Zn^{2+}/Zn qui est de -0.76V .

Le zinc est présent dans tous les organes et les tissus musculaires et osseux contiennent 80% du zinc total ($\pm 2,5$ g chez l'adulte). Cependant à la naissance, le foie en contient plus de 25% et les os plus de 40% [9].

Les interventions du zinc sont multiples : métabolisme hormonal, protéique, glucidique, lipidique, acide nucléique, équilibre acide-base et détoxification des radicaux libres.

Une découverte récente a permis de comprendre l'action du zinc sur l'expression des gènes : une structure originale impliquant le zinc, appelée "doigt de zinc" a été identifiée. Cette dernière interviendrait de façon active dans la régulation des gènes [10].

De nombreuses études ont montré un effet bénéfique du zinc sur la croissance, la concentration de testostérone et la sécrétion d'hormone de croissance [11]. Pour cet effet, le besoin quotidien en zinc est estimé à 2 mg/jour chez les grands enfants et les adultes [12].

La carence en zinc dans les protéines entraîne une perturbation du métabolisme des acides nucléiques et diminution de l'activité des enzymes impliquées dans les synthèses protéiques (protéases, peptidases, carboxypeptidases...) et un déséquilibre apparaîtra en cas de maladies qui entraînent un déficit d'absorption intestinale (malabsorption, diarrhées prolongées...) [13].

Selon GMELINS [14], le zinc peut former des complexes aminés, cyanés, thiocyanés, oxaliques, chlorhydriques ainsi que des complexes avec l'éthylène diamine, la pyridine, l'aniline et l'hydrazine.

Nickel

Le nickel est connu comme oligo-élément essentiel alors que son rôle exact, sur le plan métabolique, n'est pas encore connu avec précision. Mais, en tant que oligo-élément,

il interfère avec le métabolisme et fait preuve d'ambivalence: il est tout à la fois bénéfique et potentiellement toxique [15,16].

L'un des principaux problèmes rencontrés avec le nickel est lié à son caractère allergisant. Contrairement à beaucoup d'autres métaux, le nickel, en temps que métal, est lui-même allergénique [17,18].

Aussi au niveau cellulaire, le nickel peut se lier aux enzymes de réparation de l'ADN, générer des radicaux libres oxygénés et dégrader localement les protéines impliquées dans les processus de recombinaison de l'ADN [18,19].

Cet élément sert d'activateur catalytique dans les systèmes biologiques. Pour cet effet, beaucoup de travaux ont été développés [20].

Le nickel joue un rôle très important dans la formation de sites actifs dans différentes métalloprotéines [21-23] et la constitution de nombreuses enzymes [24]. Il assume une fonction dans la résorption du fer, et sa déficience entraîne une perturbation du métabolisme de l'urée.

L'environnement électronique du ligand et la structure de la sphère de coordination dans le complexe influe sur l'activité biologique de l'ion nickel [25]. Alors, pour mimer les systèmes biologiques nous pouvons utiliser les complexes de nickel avec les bases de Schiff [26,27].

Cobalt

Le cobalt se présente sous forme d'une poudre grise. A la température ordinaire, il se cristallise dans le système hexagonal, très stable et pratiquement inoxydable [28].

Cet élément est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants usuels.

Les valences fondamentales du cobalt sont (II) et (III). Les sels simples de ce dernier ne sont vraiment stables que lorsque ce métal a la valence (II) comme dans le cas de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [28,29].

Plusieurs publications rapportent des cas cliniques démontrant le rôle du cobalt grâce à des expositions réalistes entraînant des réactions asthmatiques. Les composés suivants étaient en cause : poudre de cobalt, sels de cobalt [30-33].

L'ion Co^{2+} interfère avec les protéines et la synthèse des acides nucléiques. Il se fixe irréversiblement à l'histidine des protéines et peut former un complexe avec l'adénine des acides nucléiques.

Le cobalt métal en poudre réagit lentement avec les protéines sériques pour former des complexes solubles qui, pourraient ensuite pénétrer dans les cellules par endocytose en provoquant la croissance des tumeurs chez l'être humain [34].

Les complexes de Co(II) apparaissent dans une grande variété d'environnement structural, il peut donner lieu à des configurations à haut spin et à bas spin dans des champs octaédriques [35].

Aujourd'hui la chimie de coordination a une importance considérable dans l'industrie pharmaceutique, biologie humaine [36], agriculture (transport des métaux à travers le sol, formation des complexes nécessaires pour les plantes) [37] et dans l'environnement (séparation et purification des métaux radioactifs) [38]. Antérieurement dans notre laboratoire, l'étude de l'aptitude des bases de Schiff tétradentate de types N_2O_2 (H_2BS) et leurs formes réduites (H_2BSR) à complexer certains éléments de la première et deuxième séries de transition a donné lieu à plusieurs travaux [39-46]. Nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'étude en solution et à l'état solide des chélates de zinc(II), de nickel(II) et de cobalt(II) formés avec une base de Schiff polydentate H_3L (**Fig. 1**). Ceci dans le but :

- faire correspondre certaines caractéristiques avec le comportement du produit naturel.
- Avoir ultérieurement un intérêt éventuel dans l'un de ces domaines.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, ce travail est représenté par cinq chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons défini les différentes méthodes utilisées dans l'étude en solution et à l'état solide de nos complexes.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse, analyse et caractérisation du ligand par la diffraction aux rayons X, les spectrométries IR et RMN- ^1H et la spectrophotométrie UV-Visible.

Le troisième chapitre concerne l'étude en solution par potentiométrie et la formation des complexes ainsi que l'évaluation de leurs constantes de stabilité et leur étude par la spectrophotométrie électronique d'absorption.

Le quatrième chapitre traite la modélisation par mécanique moléculaire des complexes de Ni(II) de Co(II) mis en évidence dans l'étude en solution.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons développé la synthèse, l'analyse élémentaire et la caractérisation des complexes isolés à l'état solide par les spectrométries infrarouge et résonance magnétique nucléaire du proton, la conductimétrie et la spectrophotométrie électronique d'absorption. Sur la base de ces données, des modèles structuraux ont été proposés pour tous les complexes isolés.

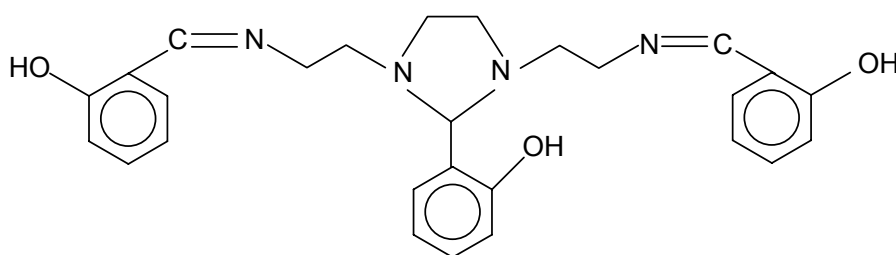


Fig. 1. Structure du ligand H₃L dans le plan

H₃L: N-[(1E)-phenylmethylene]-N-{2-[2-(2-{hydroxyphenylmethylene} amino) ethyl] imidazolidin -1-yl} ethylamine.

CHAPITRE I

Procédures expérimentales

I. 1. Méthodes utilisées pour l'étude en solution

I. 1. 1. Méthode de pH-métrie

I. 1. 1. 1. Description du montage expérimental

Pour effectuer les mesures potentiométriques du ligand seul et de ses complexes avec le zinc(II), nickel(II) et cobalt(II) nous avons utilisé une cellule en verre Pyrex à double paroi à travers laquelle circule de l'eau thermorégulée. A l'aide d'un bain thermostaté de type Tecam, nous avons maintenu la température très proche de la standard ($25 \pm 0,1^{\circ} \text{C}$).

La cellule utilisée est constituée d'orifices permettant l'introduction d'une électrode de verre combinée d'une burette graduée contenant la solution titrante (NaOH) et d'un système de barbotage d'azote.

En potentiométrie, l'homogénéité dans la solution de mesure est indispensable, pour cela nous avons utilisé un agitateur magnétique Gallenkamp.

Les valeurs de pH appréciables à 0,01 unité sont lues sur un pH-mètre de type Tacussel pHN81.

I. 1. 1. 2. Principe de la méthode

Cette méthode consiste à établir, lors de la formation de complexes entre l'ion métallique et le ligand, les constantes de leur stabilité. Et ce, en déterminant les concentrations de protons libérés ou consommés dans la solution et les degrés de formation de ces complexes.

Les solutions du ligand seul et du ligand complexé sont titrées par une base forte (NaOH) en présence d'un électrolyte support (NaCl) d'une concentration plus élevée que celles du ligand et de ses chélates.

Les courbes de titrage ont été tracées à partir des valeurs de pH mesurées en fonction des volumes de la solution titrante ajoutés.

I. 1. 1. 3. Préparation des solutions

Les solutions du ligand et des sels métalliques à 0,001M sont obtenues par dissolution du ligand et des sels métalliques à l'état solide dans l'eau bidistillée.

Les réactifs dont nous avons eu besoin sont des produits FLUKA de qualité purs pour analyse, utilisés sans purification préalable, sauf notre ligand qui est un produit synthétisé au laboratoire de chimie de coordination.

Le réactif acide chlorhydrique est un produit Merck.

a. Solution titrante (NaOH)

Pour chaque dosage potentiométrique, nous avons utilisé une solution titrante de soude 0,1M. Cette solution a été préparée par dissolution de pastilles de NaOH dans l'eau bidistillée.

La concentration exacte de NaOH utilisée dans les différents titrages a été déterminée par dosage de celle-ci avec de l'acide chlorhydrique.

Dosage de NaOH

Un volume $V=10$ ml d'une solution NaOH (0,1 M) a été préparé et dosé avec l'acide HCl de concentration 0,1 M. Après l'ajout de l'indicateur coloré du bleu de bromothymol, nous avons constaté un changement de couleur du jaune vers le bleu pour un volume de 10 ml de HCl. Théoriquement, au point équivalent nous avons :

$$N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \Leftrightarrow 0,1 \cdot 10 = 0,1 \cdot V_{\text{HCl}}$$

$V_{\text{HCl}} = 10 \text{ ml}$

Ceci est en accord avec le résultat expérimental. Alors, nous pouvons considérer que la concentration de la solution de NaOH utilisée est vérifiée.

b. Solution de ligand

La solution de ligand (10^{-3}M) a été préparée par dissolution d'une quantité adéquate de notre ligand dans l'éthanol.

La solubilité du ligand dans l'éthanol est plus importante que dans l'eau.

c. Solution de sel de fond

La solution mère de l'électrolyte support (0,5M) de chlorure de sodium a été obtenue par dissolution d'une quantité adéquate de NaCl dans l'eau bidistillée. Cette solution nous permet de maintenir la force ionique à 0,2M et les coefficients d'activités des espèces participant à la réaction constants .

Pour assurer une bonne conductivité, l'électrolyte support doit être soluble et dissocié dans le solvant (eau) et présent en concentration prépondérante (50 à 100 fois plus) par rapport à celles des autres réactifs.

Le chlorure de sodium (NaCl) a été utilisé comme électrolyte support dans l'étude par potentiométrie des complexes de zinc(II), nickel(II) et cobalt(II) parce qu'il a le même contre-ion que les sels ZnCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

d. Solution d'acide chlorhydrique (HCl)

Pour réaliser une étude dans un large domaine de pH la solution de mesure a été acidifiée par l'acide chlorhydrique.

Dans une fiole jaugée de 200 ml et par dilution d'un volume adéquat d'acide chlorhydrique concentré (35%) une solution acide de 0,1 M a été préparée.

e. Solutions métalliques

Les solutions à 0,001M des sels de zinc(II), nickel(II) et cobalt(II) ont été préparées en dissolvant les quantités appropriées des sels de ZnCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau bidistillée.

Le tableau suivant rassemble certaines caractéristiques des solutions métalliques.

Tableau 1. Caractéristiques des sels métalliques utilisés

Sel métallique	M(g /mol)	Couleur	Solution mère C(mol /l)	Solution mère pH
ZnCl ₂	136,28	transparent	10 ⁻³	5,90
NiCl ₂ .6H ₂ O	237,71	vert	10 ⁻³	6,15
CoCl ₂ .6H ₂ O	237,93	violet	10 ⁻³	6,00

Pour vérifier que les concentrations des solutions des sels métalliques utilisés sont exactes, nous les avons dosé par l'E.D.T.A [47,48].

- Dosage de la solution du sel métallique ZnCl₂

Une solution mère de chlorure de zinc 0,01M a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée en ZnCl₂ dans de l'eau bidistillée.

Nous avons ajouté à la solution de ZnCl₂ (0,01M) une solution de chlorure d'ammonium (0,01M) et de noir Eriochrome T (indicateur coloré). Afin d'atteindre pH=10 nous avons rajouté quelques gouttes d'ammoniaque concentré. La solution obtenue est titrée avec une solution d'E.D.T.A 10⁻¹M.

Au volume V=9,8ml de la solution d'E.D.T.A versée nous constatons que la solution est passée du rouge au bleu.

Théoriquement, au point équivalent nous avons :

$$10^{-2}\text{M} \cdot 100\text{ml} = 0,1 \cdot V_{\text{E.D.T.A}} \Rightarrow V_{\text{E.D.T.A}} = 10\text{ml}$$

d'après ce résultat, nous pouvons donc conclure que le sel ZnCl₂ est standard et que la concentration utilisée est vérifiée.

- Dosage de la solution de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10^{-3}M) utilisées dans notre étude de potentiometrie sont obtenues par dilution avec de l'eau bidistillée d'une solution mère de concentration 10^{-2}M . A un volume de 100 cm^3 de la solution de sel de nickel on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque concentrée pour atteindre la valeur $\text{pH}=10$, et de la murexide (indicateur) jusqu'à l'apparition d'une couleur jaune intense.

La solution obtenue est titrée avec une solution d'E.D.T.A $0,1\text{M}$. Le point équivalent est localisé lorsque la solution passe du jaune au violet.

Pour la valeur de 1ml de solution d'E.D.T.A $0,1\text{M}$, la concentration de la solution mère de Ni^{+2} déterminée est $C = 1,13 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

Donc, nous pouvons considérer que le sel de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est pur.

- Dosage de la solution de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Nous avons introduit $0,05\text{g}$ d'indicateur coloré obtenu en mélangeant $0,01\text{g}$ de murexide et 1g de nitrate de potassium dans un mélange d'une solution de chlorure d'ammonium (10^{-2}M) et d'une solution de cobalt ($25 \cdot 10^{-4}\text{M}$). Pour avoir un $\text{pH}=10$, nous avons rajouté deux gouttes d'ammoniaque concentrée (25%) ensuite la solution obtenue a été dosée par une solution d'E.D.T.A.

Au point équivalent, la relation donnée ci-après nous permet de calculer le volume de la solution d'E.D.T.A versé au cours du dosage.

$$V_{\text{Co}} \cdot C_{\text{Co}} = C_{\text{E.D.T.A}} \cdot V_{\text{E.D.T.A (versé)}}$$

V_{Co} : volume de la solution de cobalt.

C_{Co} : concentration de la solution de cobalt.

$V_{\text{E.D.T.A}}$: volume de la solution d'E.D.T.A.

$C_{\text{E.D.T.A}}$: concentration de la solution d'E.D.T.A.

En utilisant un volume de 100 ml de la solution de cobalt, le volume de la solution d'E.D.T.A trouvé théoriquement par la relation ci-dessus est de 25 ml. Cette valeur est en accord avec celle trouvée au point équivalent (changement de couleur à $V=24,75$ ml) lors du dosage.

En conclusion, nous pouvons dire que la pureté et la concentration du sel de cobalt utilisé sont vérifiées.

I. 1. 2. Méthode d'interprétation numérique (programme Sirko)

En 1994 Vetrogen a établi un programme qui est utilisé en spectrophotométrie et en potentiométrie pour permettre le calcul des constantes d'équilibres à partir des données expérimentales [49]. En potentiométrie les données sont représentées par les valeurs de pH mesurées et les volumes ajoutés de la solution titrante NaOH.

Les concentrations des espèces en solution (acide, métal et ligand) peuvent être calculées également par le programme Sirko dans des conditions précises telles que le coefficient d'activité du proton ($\gamma = 1$), le facteur massique pour les méthodes potentiométriques ($Y_1=1$). Ces conditions sont valables uniquement en potentiométrie.

Procédure d'optimisation

Pour étudier un équilibre chimique tel que la complexation, l'optimisation se fait en maintenant constant un groupe de variables indépendantes tandis que les variables dépendantes sont mesurées. Pour déterminer la relation entre les variables dépendantes et indépendantes, il est nécessaire de former un modèle mathématique du système chimique étudié en équilibre.

Les paramètres de ce système représentent les constantes de stabilité des complexes, qui sont déterminées par la méthode des moindres carrés. Le meilleur calcul correspond à la plus faible somme des déviations carrées entre les valeurs des variables dépendantes calculées et celles mesurées.

En pH-métrie, les volumes de la base ajoutée sont considérés comme des variables indépendantes alors que les valeurs de pH mesurées constituent les variables dépendantes.

$$U = \sum_i \sum_j W_{ij} (F_{ij}^{\text{mes}} - F_{ij}^{\text{cal}})^2$$

avec :

i : le nombre de séries d'expériences.

j : le nombre de points expérimentaux dans une série.

F_{ij} : la fonction des paramètres.

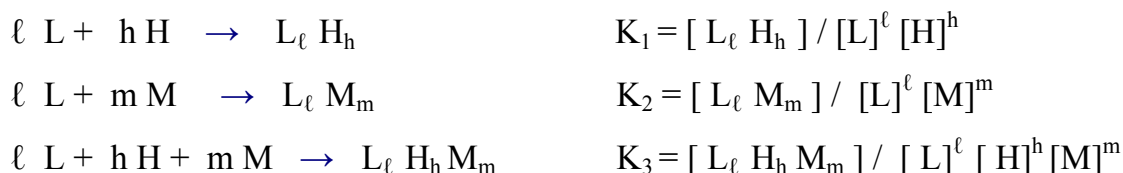
W_{ij} : le facteur massique.

a. Modèle mathématique

Le programme Sirko permet le calcul des constantes globales de formation des équilibres étudiés (en logarithme décimal).

La nécessité d'un modèle mathématique pour les équilibres chimiques, en représentant les réactions de complexation sous forme d'une matrice stœchiométrique A, permet d'établir la relation entre les variables indépendantes, les paramètres et les variables dépendantes.

En général, les équilibres sont représentés par les réactions suivantes :



Avec :

L : ligand

H : proton

M : cation métallique

ℓ , h et m : coefficients stœchiométriques (entiers)

La matrice stœchiométrique A correspondante est :

$$A = \begin{bmatrix} \ell & h & 0 \\ \ell & 0 & m \\ \ell & h & m \end{bmatrix}$$

Pour un système constitué d'un proton, d'un ligand et d'un métal, son modèle mathématique est défini par les trois équilibres suivants :



Ces équilibres sont représentés par la matrice stœchiométrique A_1 :

$$A_1 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

b. Fonction de réponse

Pour différentes techniques expérimentales, ce programme peut être utilisé grâce à l'introduction d'une fonction de réponse universelle notée F applicable pour de nombreuses méthodes physico-chimiques telles que la potentiométrie et la voltamétrie.

$$F = Y_0 + Y_e \cdot \sum_{k=1}^S E_k \cdot [C_k] \cdot Y_1 \cdot \log \left(\sum_{k=1}^S E_{h_k} \cdot [C_k] \right)$$

F : la valeur mesurée.

S : nombre de composés en solution.

$[C_k]$: concentration d'équilibre du k-ième composé.

Y_0 : constante pour une méthode donnée, souvent elle reflète les propriétés du solvant.

Y_1 : facteur massique pour les méthodes potentiométriques.

Y_e : facteur massique pour les méthodes additives.

E_k : paramètre physico-chimique du k-ième composé pour les méthodes additives.

E_{h_k} : paramètre du k-ième composé pour la méthode potentiométrique.

Pour les mesures de pH-métrie, nous avons :

$$Y_e = 0 ; Y_0 = 0 ; E_{h_k} = \gamma ; E_k = 0 ; Y_1 = 1 ;$$

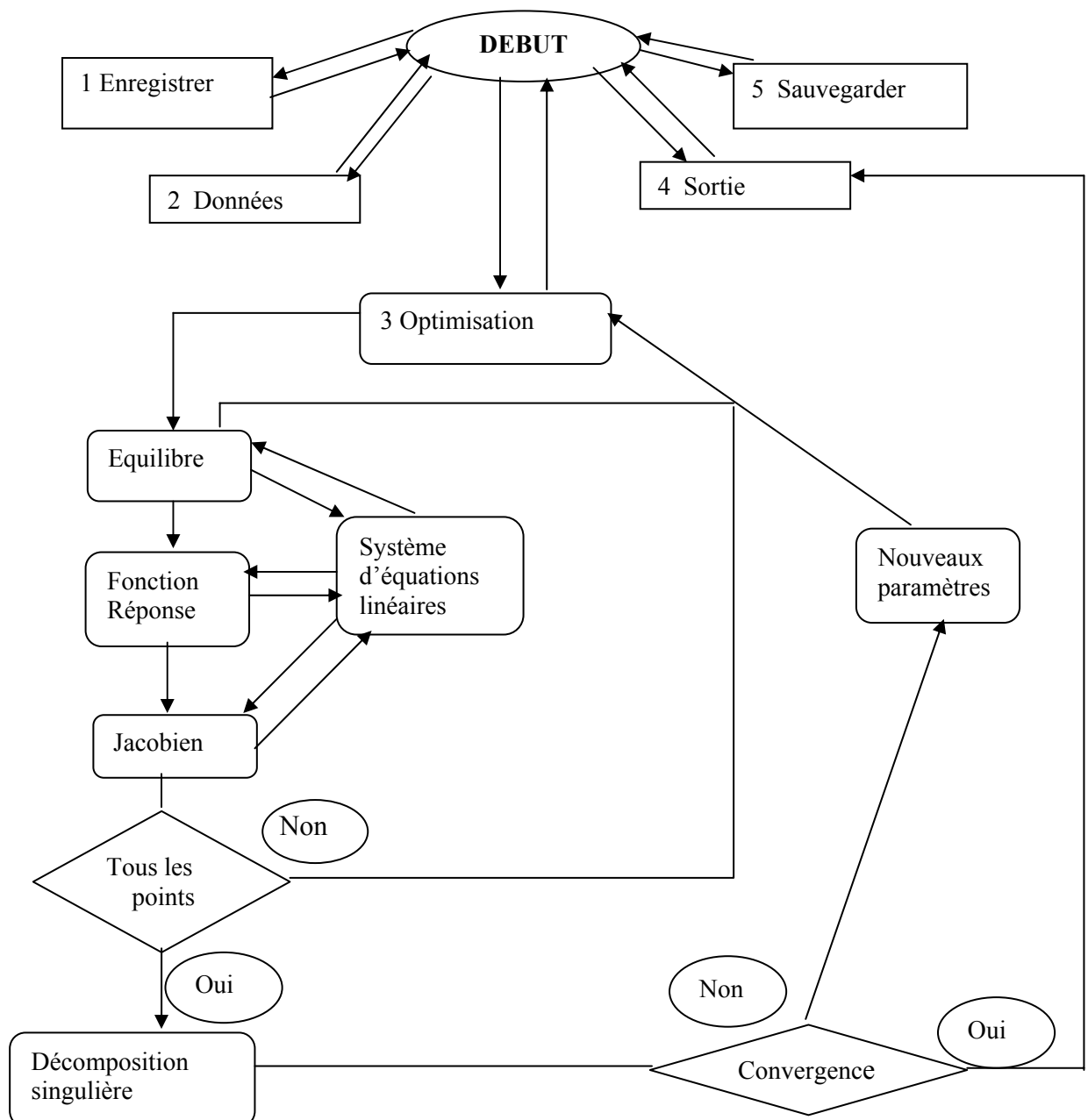
γ : coefficient d'activité du proton.

La convergence de la fonction F, qui représente le pH dans notre étude, est vérifiée lorsque la valeur du facteur de reliabilité R converge vers R_{lim} . Ce dernier doit être inférieur à 10%.

$$R = [U / \sum_i W_i \cdot (F_i^{mes})^2]^{1/2}$$

Après avoir introduire les valeurs mesurées dans le programme, nous estimons la valeur de R_{lim} en affinant les paramètres Y_1 , Eh_k et les concentrations initiales des espèces en solution.

Pour accéder au programme Sirko on peut utiliser l'organigramme suivant :



I. 1. 3. Modélisation moléculaire - programme EMO

L'étude en solution par potentiométrie ne peut estimer l'énergie minimale et la structure d'un complexe. Afin d'obtenir cette structure dans laquelle se stabilise le chélate étudié, en 1995 le professeur Blaive [50-52] a développé un programme (EMO) pour l'étude de la modélisation moléculaire des complexes. Ce programme nous permet d'évaluer une minimisation de l'énergie et une optimisation de géométrie d'une molécule donnée.

a. Minimisation de l'énergie

Une molécule est dite stable lorsque son énergie stérique qui représente toutes les contributions énergétiques soit la plus faible. Donc, pour vérifier la stabilité relative des molécules nous devons minimiser cette énergie. En effet, la minimisation d'un ou de plusieurs gradients s'effectue par la méthode de pas à pas.

b. Optimisation de géométrie

Le programme EMO est basé sur la mécanique moléculaire (MM2). Il nous donne la géométrie optimale qui correspond à un minimum d'énergie et ce, après avoir étudié plusieurs configurations de la molécule en modifiant la position des atomes, les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles de torsion.

Le programme EMO contient trois menus :

Menu 1 : Par toutes les commandes nécessaires, le menu 1 nous permet de dessiner une nouvelle molécule. Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé les codes d'Alinger de chaque atome existant dans ce menu. Cependant, les liaisons entre atomes sont considérées comme des ressorts.

Menu 2 : Ce menu est réservé aux manipulations géométriques. Ses options nous permettent de dessiner une molécule, de modifier, d'initialiser et d'optimiser une géométrie. Le menu 2 nous permet également de voir les coordonnées internes, de mesurer une distance entre deux atomes, d'un angle de valence, angle de torsion ou d'un angle dièdre.

Menu 3 : Ce menu nous permet de lancer la minimisation et le calcul de l'énergie stérique des molécules par la méthode pas à pas, où les coordonnées internes des atomes sont déplacés cycliquement les uns après les autres. Ainsi, il nous détermine les contributions énergétiques telles que l'énergie électrostatique, de Van Der Waal, d'élongation, de formation et de torsion.

I. 2. Méthodes utilisées pour l'étude à l'état solide

I. 2. 1. Analyse élémentaire

La microanalyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène et de l'azote a été effectuée au service central d'analyse au centre national de la recherche scientifique CNRS (France).

Le pourcentage en élément métallique (zinc, nickel ou cobalt) existant dans la molécule du complexe a été déterminé par le dosage du métal.

- Dosage du zinc, nickel et cobalt

Pour chaque complexe, une masse de 0,01g est attaquée par une quantité adéquate de l'acide chlorhydrique concentré. Les sels obtenus sont dissous dans de l'eau bidistillée et dosés par l'E.D.T.A. Suivant les mêmes méthodes décrites pour les dosages des chlorures de zinc, nickel et cobalt [47,48].

- Dosage de l'eau

A 120⁰ C le pourcentage de l'eau d'hydratation existant dans les complexes formés à l'état solide a été déterminé par la méthode de différence de masse (gravimétrie) [53].

I. 2. 2. Diffraction aux rayons X

Les mesures des intensités diffractées par le monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre à quatre cercles CAD4 Enraf-Nonius à l'université d'Angers, France.

I. 2. 3. Analyse conductimétrique

La conductimétrie est une méthode par laquelle on mesure la conductivité molaire des complexes solides dans des solvants adéquats à température ambiante. Cette conductivité molaire nous renseigne sur la nature des complexes (cationique, anionique ou neutre). Elle est calculée par la relation suivante :

$$\Lambda_M = \delta / C_M$$

Λ_M : conductivité molaire exprimée en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$;

δ : conductivité spécifique exprimée en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;

C_M : concentration molaire exprimée en $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3}$;

Les mesures conductimétriques ont été effectuées avec un conductimètre type Tacussel CD 810 à $T = 25^\circ\text{C}$, la constante de cellule K est égale à 0,98.

I. 2. 4. Spectrométrie infrarouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans le domaine infrarouge est lié aux vibrations internes de la molécule. Les transitions énergétiques se font entre les niveaux d'énergie de rotation des molécules qui apparaissent dans l'IR-lointain de 500 à 40 cm^{-1} ou entre les niveaux de vibration dans l'infrarouge de 10000 à 500 cm^{-1} [54].

La spectroscopie IR joue un rôle important dans la détermination des structures des complexes en identifiant les fonctions formelles par l'étude de modes de vibration de celles-ci [55].

La disparition, le déplacement des bandes des différents groupements du ligand dans le spectre IR du complexe et l'apparition de nouvelles bandes nous conduisent à la détermination de la structure du complexe.

Dans notre étude, les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier modèle Biorad FTS-7 dans le domaine allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

Le ligand et les complexes étudiés ont été analysés sous forme de pastilles de KBr ($\approx 5\%$). Le calibrage de l'appareil a été réalisé au moyen d'un film polystyrène.

I. 2. 5. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- ^1H)

La résonance magnétique nucléaire du proton est très utilisée dans l'étude des structures des molécules organiques. Elle permet la vérification du type et le nombre de protons existants dans les groupements qui forment la molécule ainsi elle confirme l'étude par IR.

Chaque type d'hydrogène est caractérisé par un déplacement chimique δ (en ppm). Ce dernier est provoqué par la variation de la densité électronique due à l'environnement du proton dans la molécule.

Dans notre étude de résonance magnétique nucléaire du proton, le TMS (tétraméthylsilane) est utilisé comme référence pour le calcul des déplacements chimiques δ .

Les spectres RMN- ^1H des complexes et du ligand dans le DMSO et CDCl_3 ont été enregistrés sur un spectromètre RMN Bruker AM 300.

I. 2. 6. Spectrophotométrie électronique d'absorption

La spectrophotométrie UV-Visible nous renseigne sur le mode de coordination de l'ion central avec le ligand. Cette spectroscopie est liée à l'excitation des électrons d'un niveau énergétique à un autre. Par conséquent, chaque composé de structure électronique particulière présente une absorption caractéristique qui nous conduit éventuellement à la structure recherchée.

Les spectres UV-Visibles ont été enregistrés en solution à l'aide d'un spectromètre UV-Visible 1601-Shimadzu dans le CHCl_3 , DMSO ou l'acétonitrile.

I. 2. 7. Points de fusion

Les points de fusion du ligand et des complexes ont été mesurés en tubes capillaires au moyen d'un appareil digital de type Buchi 512 et de SM P3 respectivement.

Les spectres IR, RMN- ^1H et UV-Visible ont été réalisés au laboratoire de chimie de coordination, faculté de pharmacie, université d'Angers, France.

CHAPITRE II
Synthèse, analyse et caractérisation
du ligand H₃L

II. 1. Synthèse et analyse du ligand H₃L

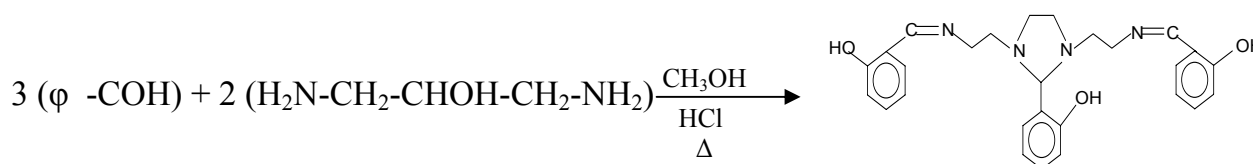
II. 1. 1. Synthèse du ligand

La base de Schiff H₃L a été synthétisée au laboratoire de chimie de coordination de la faculté de chimie, U.S.T.H.B selon la méthode suivante :

Dans le méthanol, une millimole de salicylaldehyde (2-hydroxybenzaldehyde) est mélangée à une millimole 1,3 diamino-2-propanol. Le mélange est chauffé pendant deux heures.

Afin de favoriser la précipitation, la solution a été acidifiée avec l'acide chlorhydrique dilué.

Un précipité jaune clair a été formé à froid, isolé par filtration, recristallisé dans l'éthanol et séché sous vide sur P₂O₅. Le rendement de ce produit est de 75%.



La pureté est vérifiée par l'analyse élémentaire, la diffraction aux rayons X, les spectroscopies IR et RMN-¹H et la spectrophotométrie UV-Visible.

II. 1. 2. Analyse du ligand

Le tableau 2 englobe les propriétés physiques (couleur, point de fusion), les valeurs expérimentales et calculées de l'analyse élémentaire du ligand. Ces résultats que nous pouvons interpréter par le rapprochement considérable des valeurs calculées et expérimentales, confirment la pureté de la base de Schiff.

Le ligand synthétisé est soluble dans les solvants organiques usuels tels que le DMSO, la DMF, le méthanol et le chloroforme, par contre il est peu soluble dans l'eau.

Tableau 2. Résultats analytiques et propriétés physiques du ligand H₃L

Composé	Couleur	P.F (°C)	Exp. (Cal.) (%)		
			C	H	N
H ₃ L	jaune	125	70,7 (69,9)	6,54 (6,64)	12,22 (12,31)

II. 2. Caractérisation du ligand H₃L

II. 2. 1. Etude du ligand par la diffraction aux rayons X

Les constantes radiocristallographiques et les conditions de mesure des intensités diffractées ainsi que les résultats de l'affinement de la structure sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 3. Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinements du ligand H₃L

Formule	: C ₂₇ H ₃₀ N ₄ O ₃
Masse moléculaire(g/mole)	: 458,57
Système cristallin	: monoclinique
Groupe spatial	: P2 ₁ /c
a (Å)	: 22,001 (6)
b (Å)	: 5,779 (2)
c (Å)	: 19,287 (4)
α (°)	: 90
β (°)	: 82,15 (3)
γ (°)	: 90
V(Å ³)	: 2429 (1)
Z	: 4
D (g/cm ³) calculée	: 1,25
F000	: 976
μ (mm ⁻¹)	: 0,083
Température (K)	: 294
Longueur d'onde λ (Å)	: 0,71073
Radiation	: MoKα graphite monochromatique
Diffractomètre	: CAD4 _Enraf_Nonius
Mode de balayage	: ω -2θ
Limites h, k, l	: -22,0 / 0,6 / -25,26
Limites en θ (°)	: 2,5 / 24,98
Réflexions mesurées	: 5084
Réflexions avec I ≥ 3σ (I)	: 2489
ω	: 4F ₀ ² / (σ ² (F ₀ ²) + 0,0064 F ₀ ⁴)
Parameters affinés	: 307
R	: 0,051
Rω	: 0,071
G.O.F	: 1,446
Δ ρ (eÅ ⁻³)	: 0,239

Avec: $G.O.F = [\sum \omega (|F_0| - |F_C|)^2 / (N_{obs} - N_{var})]^{1/2}$

Description générale de la structure cristalline

La description de la structure consiste à donner les coordonnées des atomes, les facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes autres que les hydrogènes et facteurs d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'hydrogène (**Tableau 4**), facteurs d'agitation thermique anisotrope (**Tableau 5**), les distances inter atomiques et les angles de liaisons (**Tableau 6**). Elle conduit ainsi aux projections qui permettent d'observer l'architecture de l'ensemble.

La numérotation et les structures de la molécule du ligand pour différentes orientations sont représentées dans la figure 2.

La structure cristalline du ligand H_3L représentée en empilement moléculaire (en projection dans le plan (010) (a c)) et en maille élémentaire est rapportée dans la figure 3.

La figure 3 montre que le ligand $C_{27}H_{30}N_4O_3$ de masse moléculaire 458,57g/mole et de masse volumique $D=1,25$ (g/cm³) cristallise dans le système monoclinique avec le groupe spatial $P 2_1 /c$. Les conditions d'extinction observées sont : $(0k0 \ k \neq 2n+1, h0l \ l \neq 2n+1 \text{ et } h+k+l \neq 2n)$.

La structure cristalline de ce composé contient quatre groupements formulaires par maille ($Z=4$).

A l'intérieur de chaque groupement, les atomes d'hydrogène établissent trois types de liaisons intra moléculaires qui assurent la cohésion de l'édifice cristallin (Fig. 3b) :

$O_1-H_{05} \dots N_1$, $O_3-H_{09} \dots N_3$, $O_2-H_{025} \dots N_4$. Ces liaisons forment trois pseudos cycles à six chaînons : $(O_1H_{05}N_1C_4C_5C_6)$, $(O_3H_{09}N_3C_1C_{20}C_{21})$ et $(O_2H_{025}N_4C_{13}C_{14}C_{15})$.

La structure cristalline est formée de molécules de $C_{27}H_{30}N_4O_3$ liées entre elles avec des liaisons hydrogène qui s'accompagnent d'une augmentation de la densité électronique des hétéroatomes concernés et d'une diminution de celles des hydrogènes. Par conséquent, la complexation de ce ligand avec les métaux utilisés se réalise par l'intermédiaire de ces hétéroatomes.

Tableau 4. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique
équivalents du chélatant H₃L

Atom	x	y	z	Ueqv	
O1	-0.0521 (1)	0.5026 (4)	-0.1107 (1)	0.072 (1)	
O2	0.38023 (9)	0.8215 (4)	0.1144 (1)	0.073 (1)	
O3	0.3092 (1)	0.7686 (4)	-0.0957 (1)	0.062 (1)	
N1	0.0190 (1)	0.1447 (5)	-0.1080 (1)	0.054 (1)	
N2	0.16845 (9)	0.0209 (4)	-0.0448 (1)	0.047 (1)	
N3	0.25700 (9)	0.0328 (4)	0.0084 (1)	0.046 (1)	
N4	0.3797 (1)	0.4439 (5)	0.0438 (1)	0.054 (1)	
C1	0.2267 (1)	1.1464 (5)	-0.0472 (1)	0.042 (1)	
C2	0.1230 (1)	0.1495 (6)	-0.0771 (1)	0.052 (2)	
C3	0.0654 (1)	0.0062 (7)	-0.0793 (2)	0.061 (2)	
C4	-0.0066 (1)	0.0575 (5)	-0.1567 (1)	0.049 (1)	
C5	-0.0556 (1)	0.1743 (5)	-0.1861 (1)	0.045 (1)	
C6	-0.0778 (1)	0.3916 (5)	-0.1610 (1)	0.052 (2)	
C7	-0.1276 (1)	0.4890 (6)	-0.1877 (2)	0.066 (2)	
C8	-0.1543 (1)	0.3768 (7)	-0.2380 (2)	0.071 (2)	
C9	-0.1327 (1)	0.1652 (7)	-0.2639 (2)	0.075 (2)	
C10	-0.0841 (1)	0.0662 (6)	-0.2376 (2)	0.061 (2)	
C11	0.2919 (1)	0.1934 (5)	0.0461 (1)	0.050 (2)	
C12	0.3494 (1)	0.2785 (6)	0.0024 (1)	0.057 (2)	
C13	0.4329 (1)	0.3966 (5)	0.0586 (1)	0.050 (1)	
C14	0.4645 (1)	0.5539 (5)	0.1015 (1)	0.048 (1)	
C15	0.4365 (1)	0.7585 (5)	0.1280 (1)	0.053 (2)	
C16	0.4670 (2)	0.9024 (6)	0.1687 (2)	0.068 (2)	
C17	0.5242 (1)	0.8487 (7)	0.1835 (2)	0.071 (2)	
C18	0.5533 (1)	0.6480 (7)	0.1572 (2)	0.066 (2)	
C19	0.5231 (1)	0.5006 (6)	0.1167 (1)	0.058 (2)	
C20	0.2636 (1)	1.1349 (5)	-0.1190 (1)	0.040 (1)	
C21	0.2996 (1)	0.9409 (5)	-0.1412 (1)	0.047 (1)	
C22	0.3274 (1)	-0.0745 (6)	-0.2100 (2)	0.059 (2)	
C23	0.3209 (1)	0.1004 (7)	-0.2564 (1)	0.062 (2)	
C24	0.2881 (1)	0.2963 (6)	-0.2352 (2)	0.058 (2)	
C25	0.2598 (1)	0.3108 (5)	-0.1665 (1)	0.047 (1)	
C26	0.1492 (1)	0.9788 (7)	0.0295 (1)	0.061 (2)	
C27	0.2079 (1)	0.9098 (6)	0.0549 (2)	0.063 (2)	
H01	-0.1968	0.4605	-0.2495	0.0507	*
H02	-0.1414	0.6572	-0.1715	0.0507	*
H03	0.0031	-0.1165	-0.1769	0.0507	*
H04	0.5564	0.9613	0.2060	0.0507	*
H05	-0.0093	0.4079	-0.1005	0.0507	*
H06	0.5396	0.3448	0.1013	0.0507	*
H07	0.3548	-0.2116	-0.2176	0.0507	*
H08	0.4522	0.2390	0.0458	0.0507	*
H09	0.2910	0.8421	-0.0437	0.0507	*
H010	0.1388	0.2026	-0.1244	0.0507	*
H011	0.1127	0.2959	-0.0531	0.0507	*
H012	0.2198	1.3246	-0.0326	0.0507	*
H013	0.5991	0.5836	0.1697	0.0507	*
H014	-0.1566	0.0700	-0.3029	0.0507	*
H015	0.4492	1.0648	0.1835	0.0507	*
H016	0.3801	0.1473	-0.0131	0.0507	*
H017	0.3356	0.3378	-0.0351	0.0507	*
H018	0.3066	0.1199	0.0855	0.0507	*
H019	0.2658	0.3290	0.0622	0.0507	*
H020	0.3403	0.0871	-0.3022	0.0507	*
H021	0.2795	0.4285	-0.2685	0.0507	*
H022	0.2341	0.4596	-0.1518	0.0507	*
H023	0.0744	-0.1650	-0.1098	0.0507	*
H024	0.0520	-0.0385	-0.0370	0.0507	*
H025	0.3689	0.7122	0.0780	0.0507	*
H026	0.2188	0.7136	0.0342	0.0507	*
H027	0.1160	-0.1537	0.0343	0.0507	*
H028	0.2076	0.9502	0.1061	0.0507	*
H029	0.1367	1.1552	0.0551	0.0507	*
H030	-0.0690	-0.1139	-0.2479	0.0507	*

Tableau 5. Facteurs d'agitation thermique anisotrope

	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
O1	.077(1)	.056(1)	.086(1)	.004(1)	-.019(1)	-.018(1)
O2	.069(1)	.062(1)	.091(1)	.007(1)	-.038(1)	-.008(1)
O3	.086(1)	.041(1)	.069(1)	.015(1)	-.013(1)	-.005(1)
N1	.039(1)	.065(2)	.063(1)	.000(1)	-.007(1)	.002(1)
N2	.039(1)	.057(1)	.046(1)	-.003(1)	-.0071(9)	.004(1)
N3	.050(1)	.046(1)	.042(1)	-.000(1)	-.0139(9)	.004(1)
N4	.056(1)	.057(1)	.051(1)	-.009(1)	-.017(1)	-.001(1)
C1	.045(1)	.039(1)	.043(1)	-.000(1)	-.011(1)	-.001(1)
C2	.044(1)	.061(2)	.053(1)	.004(1)	-.007(1)	.003(2)
C3	.042(1)	.084(2)	.063(2)	-.001(2)	-.008(1)	.017(2)
C4	.040(1)	.046(2)	.063(2)	-.005(1)	-.000(1)	.005(1)
C5	.038(1)	.044(2)	.053(1)	-.006(1)	-.002(1)	.007(1)
C6	.052(1)	.045(2)	.060(2)	-.006(1)	-.002(1)	.006(2)
C7	.065(2)	.052(2)	.085(2)	.011(2)	-.001(2)	.016(2)
C8	.051(2)	.088(2)	.081(2)	-.001(2)	-.014(1)	.027(2)
C9	.061(2)	.085(2)	.080(2)	-.011(2)	-.027(1)	.002(2)
C10	.059(2)	.053(2)	.072(2)	-.010(2)	-.012(1)	.001(2)
C11	.053(1)	.051(2)	.045(1)	.003(1)	-.016(1)	-.001(1)
C12	.059(2)	.062(2)	.050(1)	-.007(2)	-.016(1)	-.006(2)
C13	.054(1)	.054(2)	.043(1)	-.007(1)	-.006(1)	.006(1)
C14	.046(1)	.056(2)	.043(1)	-.009(1)	-.009(1)	.011(1)
C15	.055(1)	.052(2)	.053(1)	-.009(1)	-.018(1)	.009(1)
C16	.080(2)	.058(2)	.069(2)	-.013(2)	-.021(2)	.003(2)
C17	.064(2)	.080(2)	.071(2)	-.023(2)	-.022(1)	.005(2)
C18	.049(1)	.096(2)	.062(2)	-.021(2)	-.019(1)	.017(2)
C19	.051(2)	.071(2)	.054(2)	-.004(2)	-.007(1)	.010(2)
C20	.037(1)	.040(1)	.044(1)	-.008(1)	-.011(1)	-.002(1)
C21	.049(1)	.043(2)	.051(1)	-.004(1)	-.012(1)	-.007(1)
C22	.052(2)	.064(2)	.061(2)	-.001(2)	-.006(1)	-.016(2)
C23	.056(2)	.091(2)	.047(1)	-.018(2)	.001(1)	-.005(2)
C24	.057(2)	.066(2)	.053(1)	-.014(2)	-.012(1)	.011(2)
C25	.044(1)	.048(2)	.048(1)	-.009(1)	-.014(1)	.005(1)
C26	.059(2)	.080(2)	.049(1)	-.011(2)	-.005(1)	.014(2)
C27	.065(2)	.072(2)	.053(2)	-.013(2)	-.012(1)	.016(2)

L'examen des longueurs de liaisons et des distances inter atomiques (**Tableau 6**) est révélateur de l'état d'hybridation de tous les atomes de la molécule.

L'analyse des résultats montre que les trois phényles composant la molécule ne présentent aucune anomalie : Les valeurs moyennes des distances inter atomiques (C=C) et angles de valence (C=C-C) sont respectivement 1,384 Å et 120°. Ces angles de liaison trouvés sont les mêmes que ceux d'un hexagone plan. Ceci confirme la planéité des cycles du ligand.

Les distances de liaisons de types C-O trouvées pour notre ligand concordent généralement avec celles admises pour des liaisons simples C-O dans les alcools.

Tableau 6. Les distances inter atomiques et les angles de liaisons du ligand

Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance
O1	C6	1.348(4)	C8	H01	1.103(3)
O1	H05	1.131(2)	C9	C10	1.368(5)
O2	C15	1.350(4)	C9	H014	1.120(4)
O2	H025	1.001(2)	C10	H030	1.102(3)
O3	C21	1.363(3)	C11	C12	1.503(4)
O3	H09	1.111(2)	C11	H018	0.964(3)
N1	C3	1.464(4)	C11	H019	0.995(3)
N1	C4	1.266(4)	C12	H016	1.033(3)
N2	C2	1.454(4)	C12	H017	0.891(3)
N3	C11	1.460(4)	C13	C14	1.465(4)
N4	C12	1.464(4)	C13	H08	1.021(3)
N4	C13	1.271(4)	C14	C15	1.397(4)
C1	C20	1.509(3)	C14	C19	1.395(4)
C1	H012	1.073(3)	C15	C16	1.380(5)
C2	C3	1.518(4)	C16	C17	1.363(5)
C2	H010	0.980(3)	C16	H015	1.042(3)
C2	H011	0.976(3)	C17	C18	1.387(5)
C3	H023	1.154(4)	C17	H04	1.093(4)
C3	H024	0.868(3)	C18	C19	1.385(5)
C4	C5	1.451(4)	C18	H013	1.130(3)
C4	H03	1.089(3)	C19	H06	1.001(3)
C5	C6	1.409(4)	C20	C21	1.406(4)
C5	C10	1.393(4)	C22	C23	1.370(5)
C6	C7	1.393(5)	C22	H07	0.995(3)
C7	C8	1.364(5)	C23	C24	1.375(5)
C7	H02	1.053(3)	C23	H020	0.931(3)
C8	C9	1.380(5)	C24	C25	1.387(4)
C24	H021	1.032(3)	C26	H029	1.149(4)
C25	H022	1.047(3)	C27	H026	1.215(4)
C26	C27	1.496(4)	C27	H028	1.015(3)

At 1	At 2	At 3	Angle	At 1	At 2	At 3	Angle
C6	O1	H05	109.6(2)	C4	C5	C10	120.0(3)
C15	O2	H025	106.8(2)	C5	C5	C6	.
C21	O3	H09	103.5(2)	C5	C5	C10	.
C3	N1	C4	117.9(3)	C6	C5	C10	118.5(3)
C12	N4	C13	119.0(3)	O1	C6	C5	120.8(3)
C20	C1	H012	108.8(2)	O1	C6	C6	.
N2	C2	C3	111.0(3)	O1	C6	C7	120.1(3)
N2	C2	H010	112.5(2)	C5	C6	C6	.
N2	C2	H011	111.5(3)	C5	C6	C7	119.0(3)
C3	C2	H010	109.6(3)	C6	C6	C7	.
C3	C2	H011	110.3(2)	C6	C7	C7	.
H010	C2	H011	101.5(3)	C6	C7	C8	120.5(3)
N1	C3	C2	109.8(3)	C6	C7	H02	118.2(3)
N1	C3	C3	.	C7	C7	C8	.
N1	C3	H023	110.9(2)	C7	C7	H02	.
N1	C3	H024	110.6(3)	C8	C7	H02	121.1(3)
C2	C3	C3	.	C7	C8	C8	.
C2	C3	H023	113.3(2)	C7	C8	C9	121.2(3)
C2	C3	H024	108.3(3)	C7	C8	H01	113.2(3)
C3	C3	H023	.	C8	C8	C9	.
C3	C3	H024	.	C8	C8	H01	.

At 1	At 2	At 3	Angle	At 1	At 2	At 3	Angle
C4	C5	C5	.	C9	C9	C10	.
C4	C5	C6	121.4(3)	C9	C9	H014	.
C10	C9	H014	120.4(3)	C13	C14	C15	120.8(2)
C5	C10	C9	121.7(3)	C13	C14	C19	120.3(3)
C5	C10	C10	.	C14	C14	C15	.
C5	C10	H030	113.5(3)	C14	C14	C19	.
C9	C10	C10	.	C15	C14	C19	118.9(3)
C9	C10	H030	124.0(3)	O2	C15	C14	121.8(3)
C10	C10	H030	.	O2	C15	C15	.
N3	C11	C12	112.9(2)	O2	C15	C16	118.6(3)
N3	C11	H018	111.6(3)	C14	C15	C15	.
N3	C11	H019	109.6(2)	C14	C15	C16	119.6(3)
C12	C11	H018	103.8(2)	C15	C15	C16	.
C12	C11	H019	108.8(3)	C15	C16	C16	.
H018	C11	H019	110.0(2)	C15	C16	C17	121.1(3)
N4	C12	C11	108.7(2)	C15	C16	H015	120.3(3)
N4	C12	C12	.	C16	C16	C17	.
N4	C12	H016	108.0(3)	C16	C16	H015	.
N4	C12	H017	115.0(3)	C17	C16	H015	118.1(3)
C11	C12	C12	.	C16	C17	C17	.
C11	C12	H016	113.0(3)	C16	C17	C18	120.4(3)
C11	C12	H017	103.3(3)	C16	C17	H04	127.8(3)
C12	C12	H016	.	C17	C17	C18	.
C12	C12	H017	.	C17	C17	H04	.
H016	C12	H017	109.1(3)	C18	C17	H04	110.6(3)
N4	C13	C14	121.0(3)	C17	C18	C18	.
N4	C13	H08	120.2(3)	C17	C18	C19	119.2(3)
C14	C13	H08	118.4(3)	C17	C18	H013	125.2(3)
C13	C14	C14	.	C18	C18	C19	.
C18	C18	H013	.	C24	C23	H020	120.3(3)
C19	C18	H013	115.4(3)	C23	C24	C24	.
C14	C19	C18	120.8(3)	C23	C24	C25	118.8(3)
C14	C19	C19	.	C23	C24	H021	123.9(3)
C14	C19	H06	116.4(3)	C24	C24	C25	.
C18	C19	C19	.	C24	C24	H021	.
C18	C19	H06	122.5(3)	C25	C24	H021	117.0(3)
C19	C19	H06	.	C24	C25	C25	.
C1	C20	C21	121.7(2)	C24	C25	H022	117.7(3)
O3	C21	C20	121.1(2)	C25	C25	H022	.
O3	C21	C21	.	C27	C26	H029	105.2(3)
C20	C21	C21	.	C26	C27	C27	.
C23	C22	H07	127.3(3)	C26	C27	H026	106.3(3)
C22	C23	C23	.	C26	C27	H028	111.6(3)
C22	C23	C24	120.7(3)	C27	C27	H026	.
C22	C23	H020	119.0(3)	C27	C27	H028	.
C23	C23	C24	.	H026	C27	H028	120.6(3)
C23	C23	H020	.				

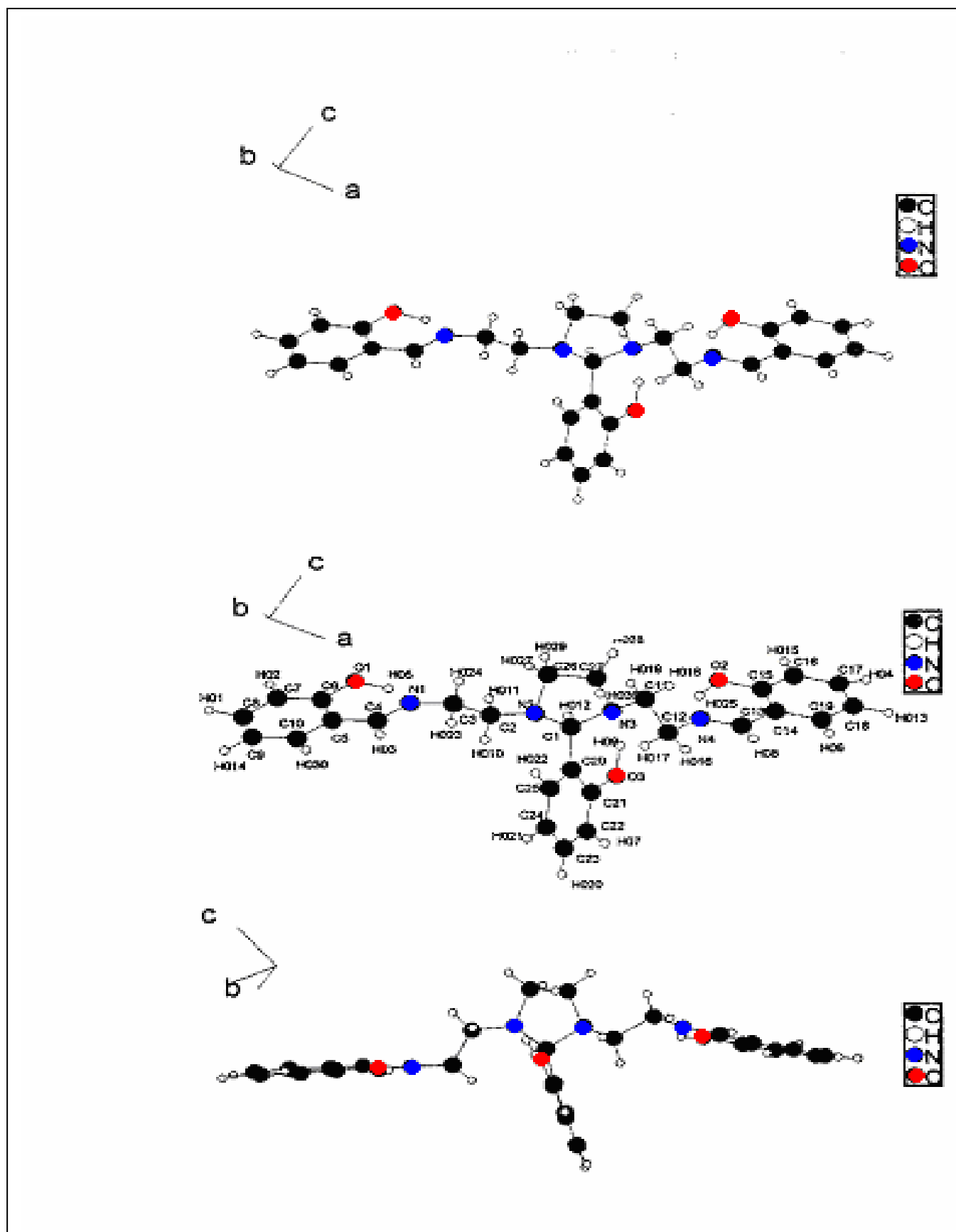


Fig. 2. Numérotation et orientation du ligand par Diffraction aux Rayon X

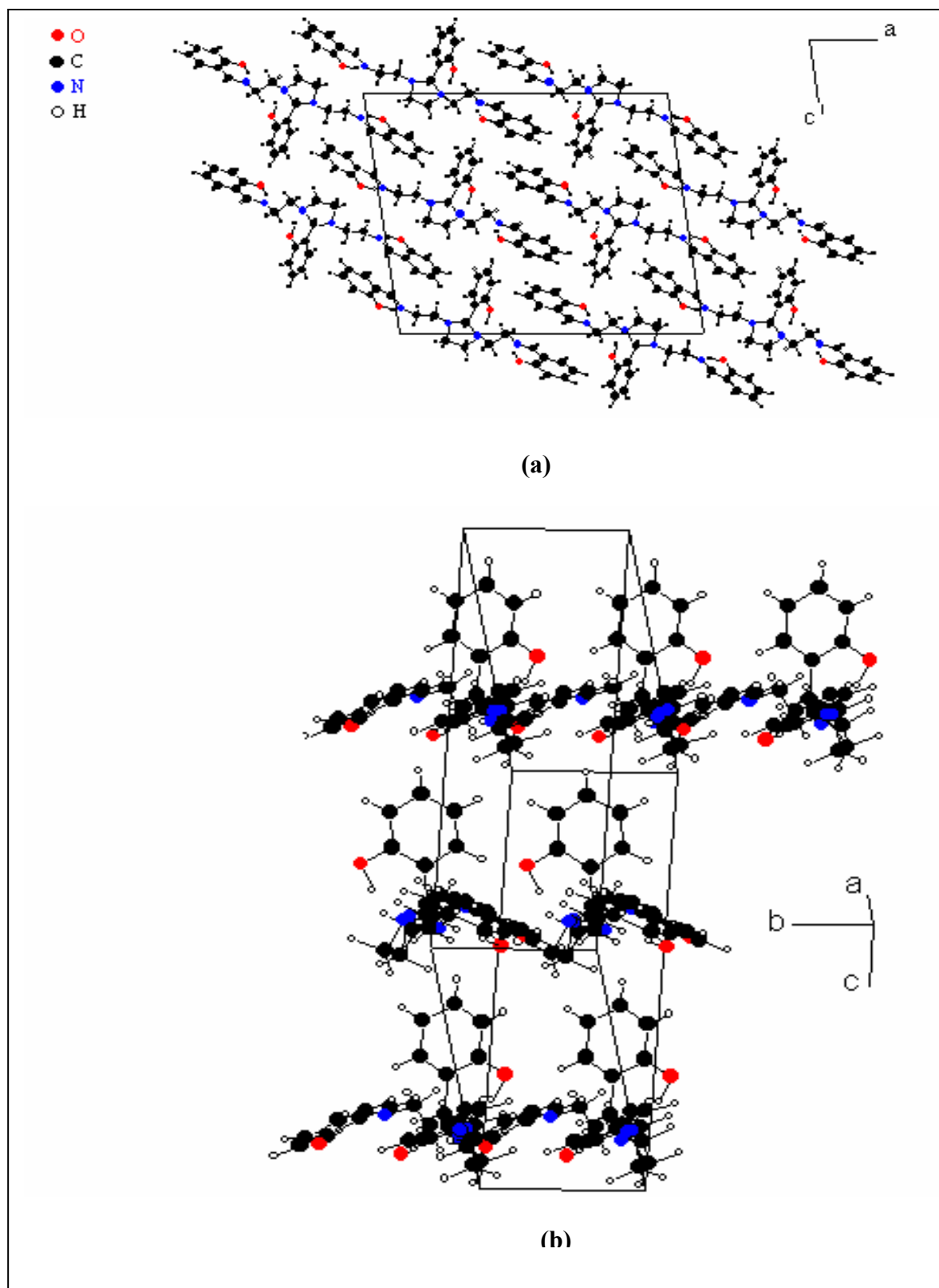


Fig. 3. Structure cristalline du ligand H_3L

- a. Chaîne de molécules organiques (H_3L), projection dans le plan (a, c)
b. Vue stéréoscopique, contenu de la maille élémentaire

II. 2. 2. Spectroscopie infrarouge

La figure 4 représente le spectre infrarouge du ligand H₃L qui est caractérisé par les importantes vibrations suivantes :

Une bande large rapportée aux vibrations d'élongation des groupements OH phénolique apparaît entre 3500 et 3200 cm⁻¹.

Dans la zone 3000-2500 cm⁻¹ apparaissent des bandes de faibles intensités dues aux vibrations de la liaison C-H dans les groupements CH₂ de la molécule H₃L [56,57].

Une bande large observée dans la région 2900-2700 cm⁻¹ est associée à la vibration de la liaison hydrogène phénolique intramoléculaire (N...H-O) [58].

Les vibrations de déformation de la liaison O-H, d'élongation du groupement C=N et de la liaison C=C dans le noyau benzénique apparaissent dans la région 1700-1500 cm⁻¹ [59-61].

Les bandes observées dans l'intervalle 1300-1000 cm⁻¹ sont dues aux vibrations d'élongation des liaisons C-N, C-O et aux vibrations dans le plan pour un cycle aromatique disubstitué (4 H adjacents) [62-64].

Pour un cyclobenzénique ortho disubstitué, les vibrations des hydrogènes en phase hors du plan sont localisées entre 770-735 cm⁻¹.

Le tableau qui suit rapporte les principales bandes de vibration IR du ligand H₃L.

Tableau 7. Principales bandes IR (cm⁻¹) du ligand H₃L

$\bar{\nu}$ (OH)	$\bar{\nu}$ (C=N)	$\bar{\nu}$ (C-N) _a	$\bar{\nu}$ (C-N) _b	$\bar{\nu}$ (C-N) _c	$\bar{\nu}$ (C-N) _d	$\bar{\nu}$ (C-O)
3400 ℓ	1635,12 i	1207,06 m	1156,24 m	1110,00m	1049,04 m	1277,36 i

ℓ = large ; i = intense ; m = moyenne ; $\bar{\nu}$ = nombre d'onde (cm⁻¹)

a: N-CH-N; b: N-CH₂-CH₂-N; c: N-CH₂-CH₂-N=CH; d: CH=N-CH₂-CH₂-N;

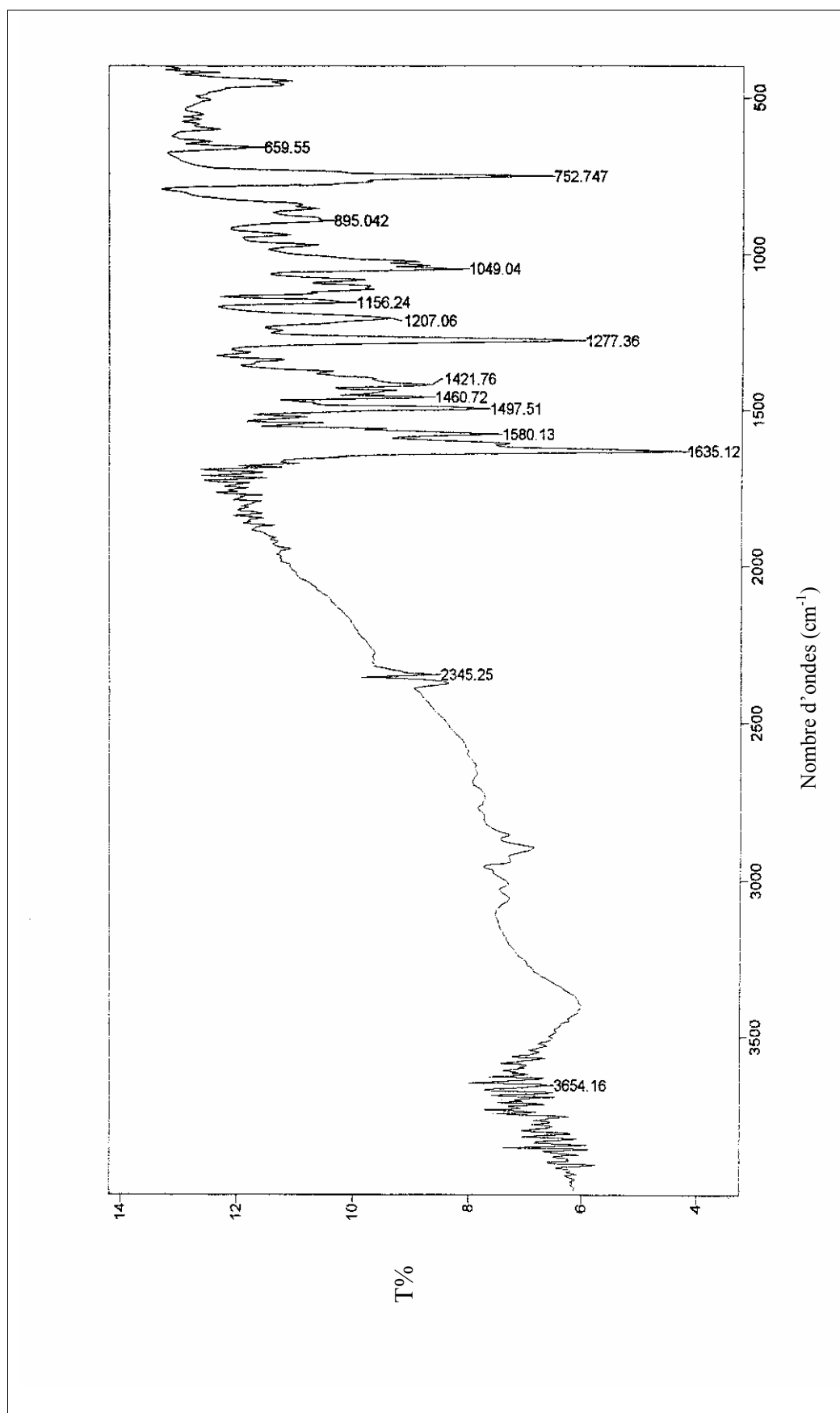


Fig. 4. Spectre IR du ligand H₃L

II. 2. 3. Spectroscopie RMN-¹H

Pour connaître la structure de la molécule H₃L, en déterminant les différents groupements existants, nous faisons appel à la spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire du proton.

L'identification des constituants de la molécule du ligand est réalisée par l'étude des déplacements chimiques (δ en ppm) des différents types de protons donnés par le spectre RMN-¹H de la base de schiff dans le CDCl₃ (**Fig. 5**).

Le pic caractéristique des protons des groupements OH phénoliques se situe entre 9,4 et 9,6 ppm [65,66].

Le pic assigné au proton de la fonction imine (-CH=N) est situé vers 8,2-8,4 ppm [67].

Les signaux dus à la résonance du proton dans le noyau aromatique apparaissent dans la zone 7,8-8,4 ppm sous forme de massif [68,69].

La résonance du proton dans les groupements CH₂ et CH est observée entre 2,4 et 5,4 ppm.

Tableau 8. Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons dans la molécule du ligand

Type de proton	CH		CH ₂			C ₆ H ₄	OH
	1	2	1	2	3		
δ (ppm)	2,6	8,4	4,6-4,8	4,8-5	5,2-5,4	7,8-8,4	9,4-9,6

-N-CH(**1**)-N- ; -CH(**2**)=N- ; -N-CH₂(**1**)-CH₂(**1**)-N- ; -CH=N-CH₂(**3**)-CH₂(**2**)-N-

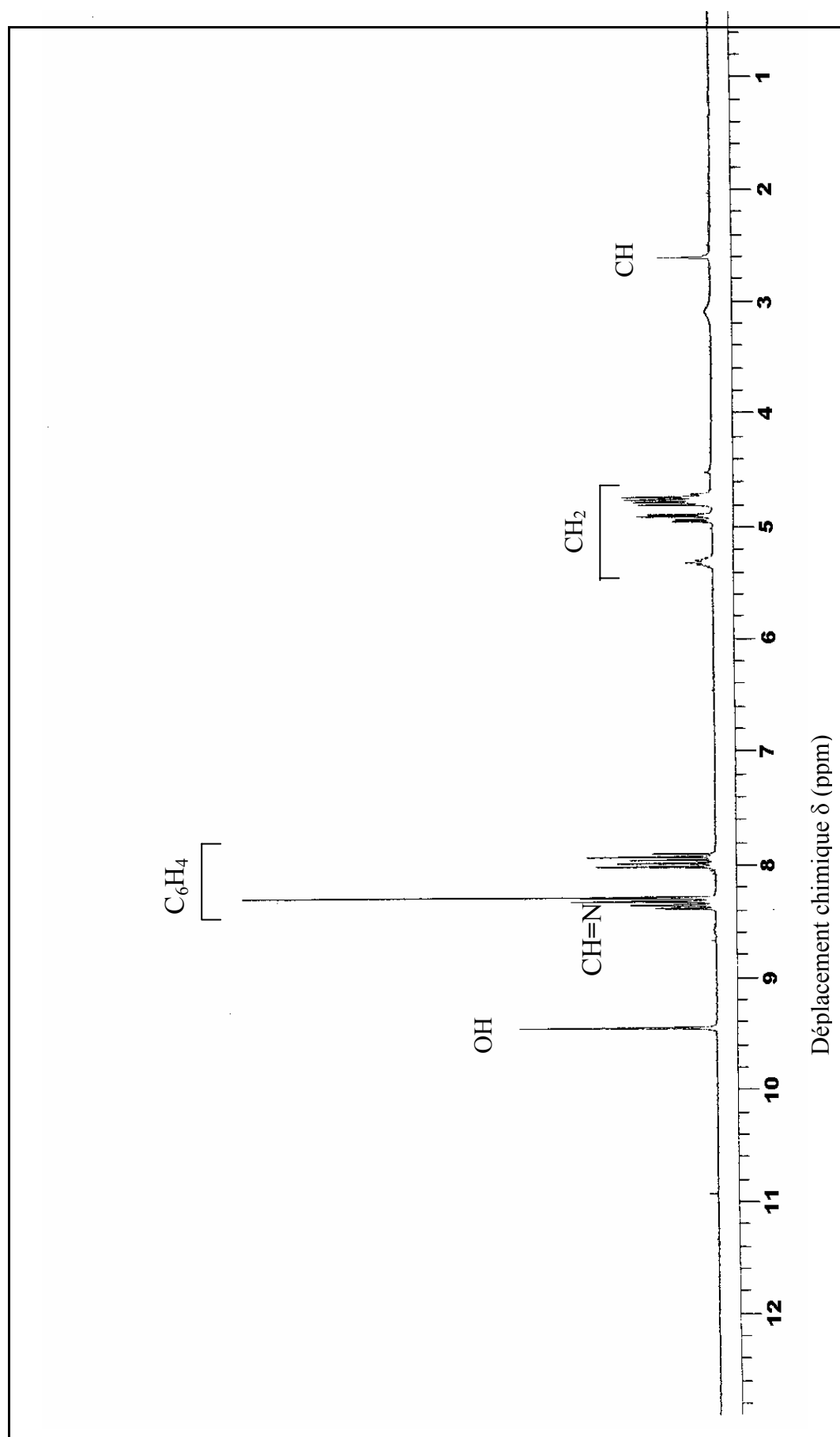


Fig. 5. Spectre RMN-¹H du ligand H₃L dans CDCl₃

II. 2. 4. Spectrophotométrie électronique d'absorption

Les figures 6 et 7 représentent les spectres électroniques d'absorption du ligand H₃L de concentrations $C=10^{-4}$ M et $C=10^{-3}$ M respectivement dans le chloroforme (CHCl₃).

Le premier spectre (**Fig. 6**) fait apparaître une bande près de 31250 cm^{-1} (320 nm) suivie d'une autre bande autour de 27027 cm^{-1} (370 nm). Ces dernières sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ [70,71].

Le second spectre UV-Visible (**Fig. 7**) montre l'existence d'une bande large située autour de 24390 cm^{-1} (410 nm) due à la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$.

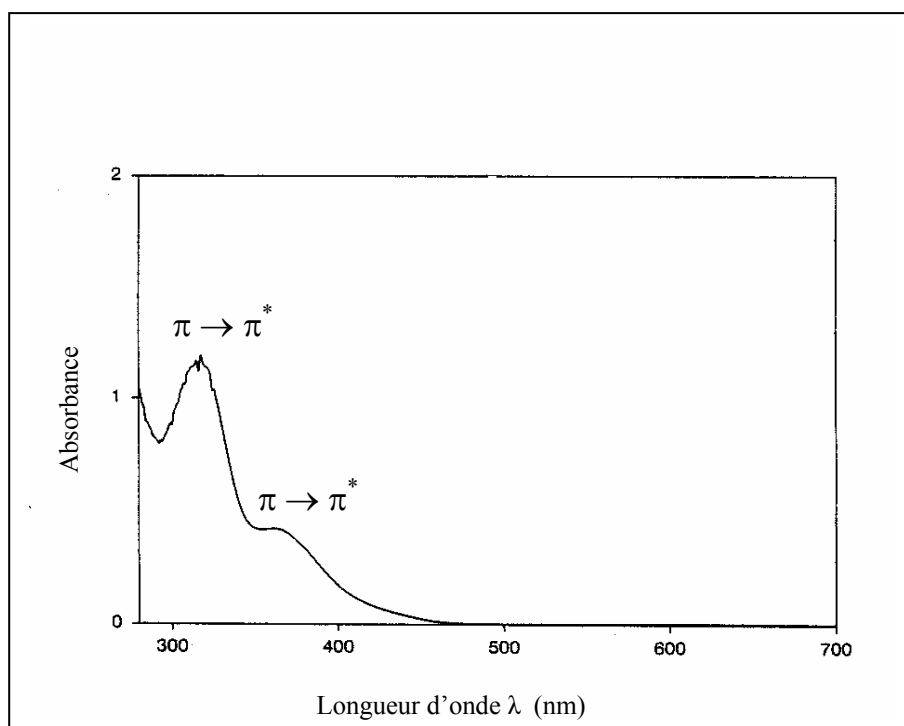


Fig. 6. Spectre UV-Visible du ligand H_3L dans $CHCl_3$
(Cuve = 1cm, $C = 10^{-4}M$)

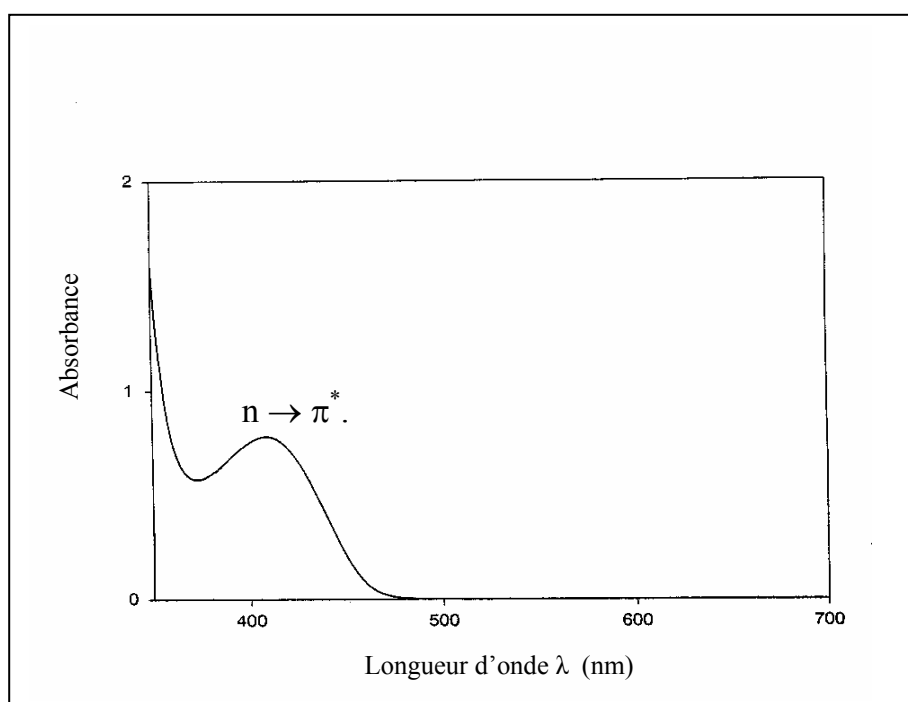


Fig. 7. Spectre UV-Visible du ligand H_3L dans $CHCl_3$
(Cuve = 1cm, $C = 10^{-3}M$)

CHAPITRE III
Etude en solution des complexes de
Zinc(II), Nickel(II) et Cobalt(II)

III. 1. Mesure de pH-métrie

III. 1. 1. Etalonnage du pH-mètre

L'étalonnage du pH-mètre a été effectué au moyen de trois solutions tampons 4, 7 et 10. Notre étude a été réalisée dans un mélange eau-éthanol (90/10%.vol./vol.). Pour cela il était nécessaire de tenir compte de l'effet du milieu sur le pH en introduisant une correction sur les valeurs de pH mesurées. Douheret [72] a déterminé les variations de ce terme correctif dans quelques milieux et selon les résultats, ce terme est de l'ordre de 0,001 unité de pH pour notre milieu, ce qui a permis de négliger cette correction.

III. 1. 2. Conditions opératoires

Le volume initial V_0 de chaque solution mesuré est de 50 ml et sa force ionique (I) fixée par le chlorure de sodium (NaCl) est de 0,2 M.

Les titrages ont été effectués par une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M à l'aide d'une burette permettant des ajouts de 0,05 ml et à température constante ($25 \pm 0,1$ °C).

Les valeurs de pH mesurées sont situées dans le domaine allant de 2 à 11.

Pour travailler sous atmosphère inerte et pour éliminer l'oxygène (O_2) et les bactéries nous avons fait barboter attentivement de l'azote dans la solution mesurée avant et pendant le dosage.

III. 1. 3. Mode opératoire

a. Titrage du ligand

Nous avons introduit dans la cellule de mesure 20 ml de l'électrolyte support (sel de fond 0,5 M), 5 ml de la solution du ligand (10^{-3} M), 5 ml de l'acide chlorhydrique (10^{-1} M) et nous avons complété avec de l'eau bidistillée jusqu'au trait de jauge d'une fiole de 50 ml.

Dans la solution de mesure ($V=50$ ml), nous avons noté que la concentration du ligand est égale à 10^{-4} M.

La courbe du titrage de la solution du ligand par NaOH (0,1 M) est représentées dans la figure 8.

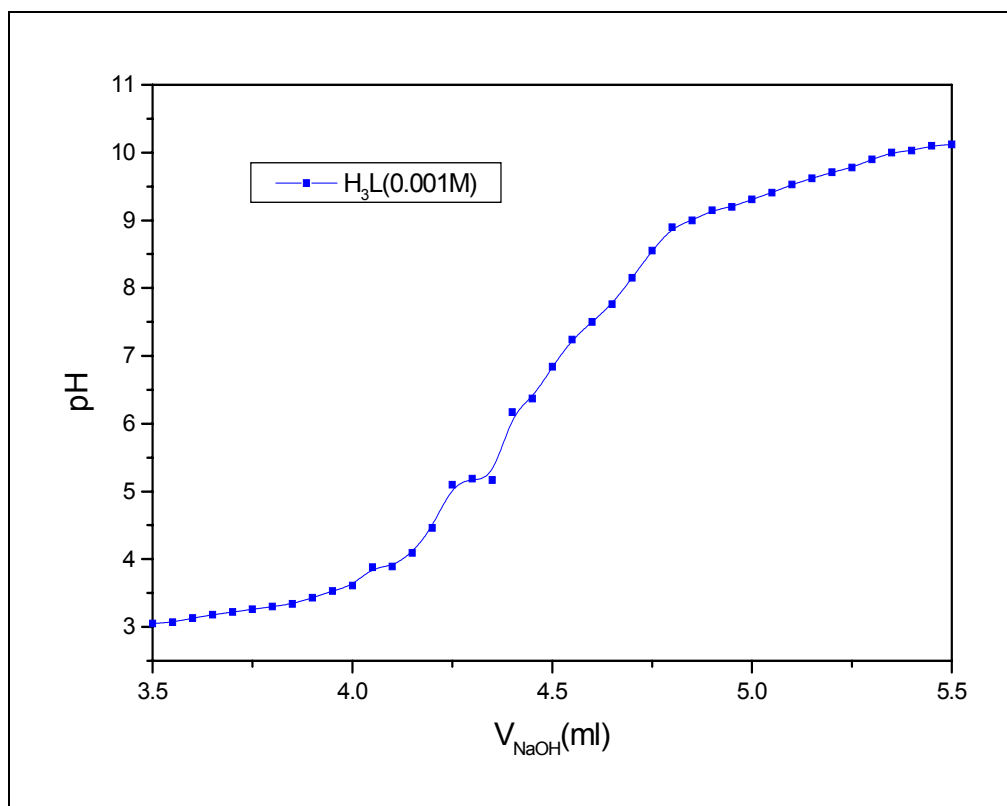


Fig. 8. Courbe de titrage du ligand H_3L
 Dans eau-éthanol (90/10%.vol./vol.)
 $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,2 \text{ M}$ dans NaCl
 $[\text{NaOH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$

b. Titrage de l'acide HCl

Pour pouvoir calculer les constantes de protonation du ligand (H_3L) par la méthode d'Irving et Rossotti [73], il est nécessaire de doser l'acide chlorhydrique seul.

Dans la cellule de mesure, nous avons versé 20 cm^3 de NaCl (0,5 M), 5 cm^3 de l'acide HCl (10^{-1} M) et nous avons jaugé jusqu'à 50 cm^3 avec de l'eau bidistillée.

La concentration de l'acide chlorhydrique dans la solution est de 10^{-2} M .

La figure 9 représente la courbe de titrage de HCl par NaOH (0,1 M) en superposition avec la courbe de dosage du ligand.

c. Titrage des complexes de Zn(II), Ni(II) et Co(II)

Dans l'étude de la complexation du zinc(II), nickel(II) et cobalt(II), les concentrations du ligand et des cations métalliques sont égales à 10^{-4} M, tandis que le rapport molaire métal/ligand est égale à 1.

Principe du dosage:

Nous mettons dans la cellule de mesure 20 cm³ de NaCl (0,5 M), 5 cm³ de solution du ligand (10^{-3} M), 5 cm³ d'acide HCl (0,1 M), 15 cm³ d'eau bidistillée.

Pour avoir 50 cm³ de la solution dans la cellule de mesure, nous rajoutons alors 5 cm³ de la solution de sel métallique. Enfin, nous dosons cette solution par NaOH (0,1 M).

Au cours du dosage aucun précipité n'a été observé, mais nous remarquons un changement de couleur pour les trois solutions de mesure :

- Du transparent au jaune verdâtre pour la solution de Ni(II) à partir de pH = 4,4 .
- Du transparent au jaune pâle et marron pour les solutions de Zn(II) et Co(II) à partir des pH = 4,5 et 4,7 respectivement.

Les courbes de titrage sont représentées par les figures (10-12).

Les valeurs de pH mesurées et volumes de la solution titrante permettent le calcul des constantes de formation des complexes de Zn(II), Ni(II) et Co(II) par le programme Sirko.

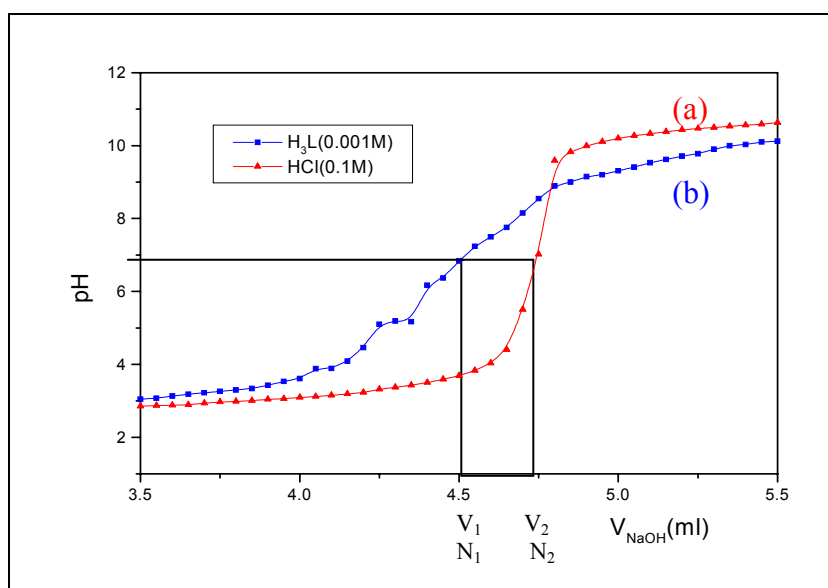


Fig. 9. Courbe de titrage du système H_3L -HCl
 Dans eau-éthanol (90/10%.vol./vol.)
 $T = 25^{\circ}C$, $I = 0,2$ M dans NaCl
 $[NaOH]_{\text{Titrante}} = 0,1$ M

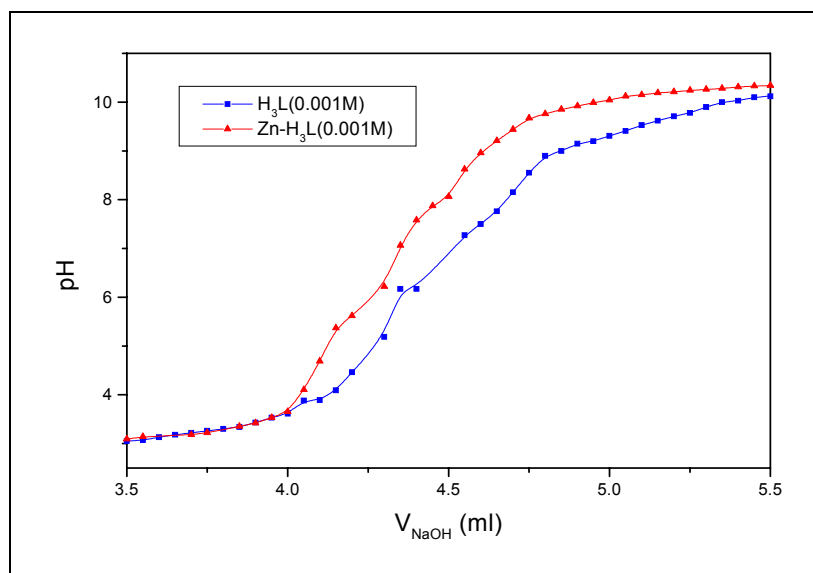


Fig. 10. Courbe de titrage du système Zn- H_3L
 Dans eau-éthanol (90/10%.vol./vol.)
 $T = 25^{\circ}C$, $I = 0,2$ M dans NaCl
 $[NaOH]_{\text{Titrante}} = 0,1$ M

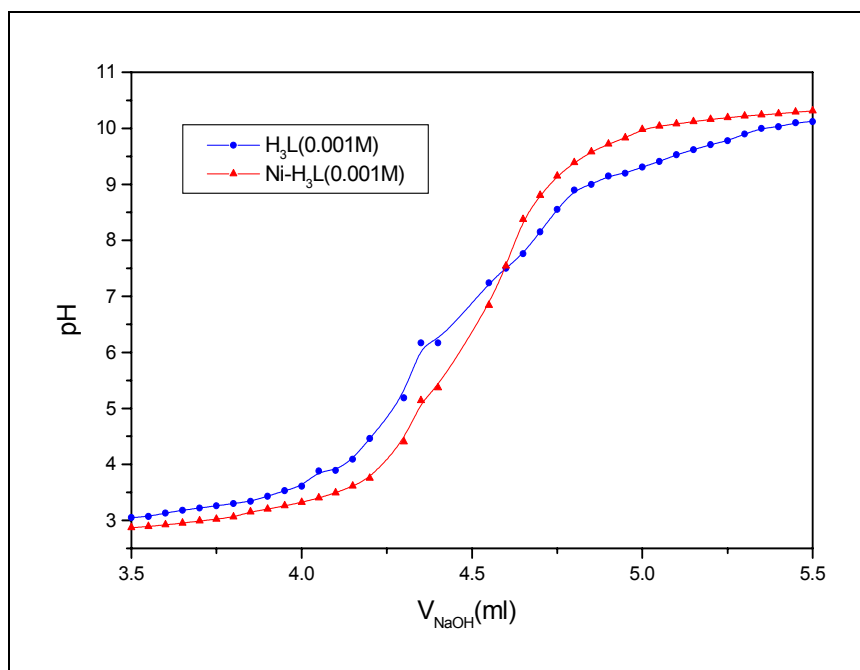


Fig. 11. Courbe de titrage du système Ni-H₃L
 Dans eau-éthanol (90/10%.vol./vol.)
 T = 25⁰C, I = 0,2M dans NaCl
 [NaOH]_{Titrate} = 0,1M

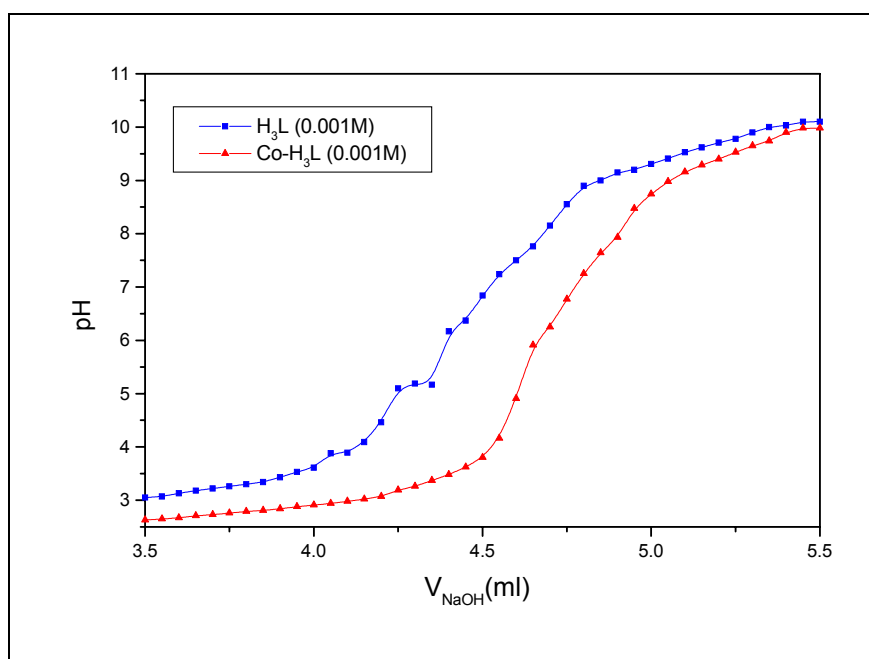


Fig. 12. Courbe de titrage du système Co-H₃L
 Dans eau-éthanol (90/10% vol./vol.)
 T = 25⁰C, I = 0,2 M dans NaCl
 [NaOH]_{Titrate} = 0,1M

III. 2. Interprétation des courbes de titrage

Dans le milieu acide, le ligand H_3L devient H_3L^{+2} après protonation, cette dernière est faite sur les deux atomes d'azote de la fonction imine.

La courbe de titrage $pH = f(V_{NaOH})$ (**Fig. 8**) du ligand en absence du métal contient cinq points d'inflexion bien distincts, ce qui explique la formation de cinq espèces dans des domaines de pH différents [74].

Les points situés à $pH \approx 3,7$ et $pH \approx 4,6$ correspondent à la neutralisation des groupements imines protonés. Par contre, les trois derniers points ($pH \approx 5,8$, $pH \approx 6,9$ et $pH \approx 8,4$) sont attribués à la déprotonation des groupements OH phénoliques d'acidités différentes dues à des environnements différents autour des fonctions dans la molécule du ligand.

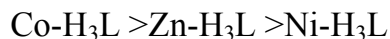
En rapportant la courbe du ligand et celle du complexe (zinc(II), nickel(II) et cobalt(II)) de rapport molaire 1 :1 pour les mêmes valeurs de volume de NaOH dans une même figure, nous constatons l'apparition d'une zone de divergence qui débute, en général, à partir d'un pH compris entre 2,5 et 3 pour le Ni(II) et le Co(II), et à partir de $pH=3,5$ pour le Zn(II). Cette divergence nous permet de déduire l'existence de nouvelles espèces formées après la complexation du métal. Ainsi, la formation de nouveaux complexes est confirmée par le changement de couleurs des solutions lors du dosage.

A partir de $pH \approx 10$, les courbes du ligand et complexes convergent, ceci peut s'expliquer par l'absence de l'ion métallique libre et à l'excès des ions OH^- de la base titrante NaOH après une complexation complète du métal.

La courbe de titrage du chélate de zinc(II) (**Fig. 10**) montre l'existence de trois points d'inflexion ($pH \approx 4,4$, $pH=6,5$ et $pH \approx 8,3$), ce qui explique l'apparition de trois complexes en solution. En revanche, la courbe de dosage du complexe de Ni(II) (**Fig. 11**) montre l'apparition de deux nouvelles espèces vers $pH=4,4$ et $pH=6,7$. Ainsi, le dosage du système de Co- H_3L (**Fig. 12**) révèle la formation de deux espèces ($pH=4,8$ et $pH=7,9$).

Nous pouvons évaluer la stabilité d'un complexe par la divergence de la courbe de celui-ci par rapport à celle du ligand seul. Plus l'écart est grand plus le complexe est stable [75].

La stabilité des complexes selon l'ordre décroissant est :



Les courbes des complexes de Ni(II) et Co(II) se situent en dessous de celle du ligand, ceci indique la diminution du pH du milieu par l'ajout du métal en libérant des protons lors de la déprotonation des systèmes Ni-H₃L et Co-H₃L. Par contre, la courbe de Zn-H₃L se situe en dessus de la courbe du ligand seul, ceci peut être expliqué par le fait que les espèces du ligand formées en solution sont relativement plus acides que celles du système de Zn-H₃L

III. 3. Calcul des constantes de protonation du ligand par la méthode d'Irving et Rossetti

L'étude en solution de notre ligand H₃L représente un travail original pour lequel nous ne pouvons pas trouver aisément dans la littérature les valeurs approximatives des constantes de protonation pour pouvoir les injecter dans le programme de calcul Sirko.

Pour cet effet, nous avons utilisé une méthode graphique appelée méthode d'Irving et Rossotti . Cette dernière repose sur le tracé de la courbe du degré de protonation du ligand $\tilde{n}_a$ en fonction du pH. Pour chaque point de demi-neutralisation nous déterminons la valeur de pK_i correspondante ce qui nous permet de déterminer les constantes de protonation du ligand [76].

$$\tilde{n}_a=0,5 \quad \text{pH}=\text{pK}_1$$

$$\tilde{n}_a=1,5 \quad \text{pH}=\text{pK}_2$$

$$\tilde{n}_a=2,5 \quad \text{pH}=\text{pK}_3$$

$$\tilde{n}_a=3,5 \quad \text{pH}=\text{pK}_4$$

$$\tilde{n}_a=4,5 \quad \text{pH}=\text{pK}_5$$

La formule qui suit désigne le calcul des degrés de formation $\tilde{n}_a$ du composé ligand-proton.

$$\tilde{n}_a = (\text{concentration totale en protons liés au ligand}) / (\text{concentration totale du ligand})$$

Soient : $[\text{L}]_T$ et $[\text{H}]_T$ les concentrations totales en ligand et en protons respectivement.

Donc $\tilde{n}_a$ s'écrit : $\tilde{n}_a = ([\text{H}]_T - [\text{H}]) / [\text{L}]_T \dots\dots\dots(1)$

$[\text{H}]$: concentration en protons non liés au ligand.

Alors, le calcul de $\tilde{n}_a$ nécessite la valeur de $[\text{H}]_T$ et $[\text{L}]_T$.

Evaluons maintenant la valeur de $[H]_T$:

La concentration totale initiale en protons, dans la solution de mesure avant le dosage du ligand provient de l'acide HCl et du ligand H_3L susceptible de se déprotoner pour donner une concentration totale en ligand $[L]_T$. Ainsi, elle est de la forme :

$$[H]_T = [HCl] + 3 [L]_T$$

En revanche, pendant le titrage, la concentration totale en protons peut s'écrire :

$$[H^+]_T = [HCl] + 3[L^{3-}]_T - [Na^+] + [OH^-] \dots \dots \dots (2)$$

dans une solution acide:

- $[OH^-]$ et $[Na^+]$ sont négligeables

- $[HCl] \gg [L^{3-}]_T$

donc la concentration en protons $[H^+] \approx [HCl]$

pour le dosage de HCl seul (**Fig. 9a**) :

$$[H^+]_1 = [HCl]_1 - [Na^+]_1 + [OH^-]_1 \dots \dots \dots (3)$$

Avec la présence du ligand (**Fig. 9b**), nous aurons après combinaison entre (1), (2) l'équation (4) qui est donnée par :

$$[H^+]_2 = [HCl]_2 + [OH^-]_2 - [Na^+]_2 + 3 [L^{3-}]_{T2} - \tilde{n}_a [L^{3-}]_{T2} \dots \dots \dots (4)$$

pour un même pH de chaque solution (ordonnée A), nous aurons :

$$[H^+]_1 = [H^+]_2 \text{ et } [OH^-]_1 = [OH^-]_2$$

il s'ensuit alors :

$$\tilde{n}_a = \{ ([HCl]_2 - [HCl]_1) - ([Na^+]_2 - [Na^+]_1) + 3[L^{3-}]_{T2} \} / [L^{3-}]_{T2} \dots \dots \dots (5)$$

avec:

$$[\text{HCl}]_2 = V_0 [\text{HCl}]_0 / V_0 + V_2$$

$$[\text{HCl}]_1 = V_0 [\text{HCl}]_0 / V_0 + V_1$$

$$[\text{Na}^+]_2 = V_2 N / V_0 + V_2$$

$$[\text{Na}^+]_1 = V_1 N / V_0 + V_1$$

$$[\text{L}^{3-}]_{T2} = V_0 [\text{L}^{3-}]_{T0} / V_0 + V_2$$

V_1 et V_2 : volumes de la solution titrante NaOH de concentration N ajoutés pour atteindre $[\text{Na}^+]_1$ et $[\text{Na}^+]_2$

V_0 : volume initial de la solution qui est le même pour chaque titrage.

$[\text{L}^{3-}]_{T0}$: la concentration totale initiale en ligand.

Enfin, à partir de l'équation (5) nous déterminons le degré de protonation $\tilde{n}_a$ comme suit :

avec $E_0 = [\text{HCl}]_0$ nous aurons :

$$\tilde{n}_a = \{ 3 [\text{L}^{3-}]_{T0} + (V_1 - V_2) (N + E_0) / (V_0 + V_1) \} / [\text{L}^{3-}]_{T0}$$

considérons $N \gg E_0$ et $V_0 \gg V_1$, nous aurons :

$$\tilde{n}_a = \{ 3 [\text{L}^{3-}]_{T0} + (V_1 - V_2) N / V_0 \} / [\text{L}^{3-}]_{T0} \dots\dots\dots(6)$$

En calculant $\tilde{n}_a$ en fonction de pH, nous obtenons la courbe sur la figure 13.

Les résultats obtenus par cette méthode, après calcul, sont rapportés dans le tableau 9.

Tableau 9. Constantes de protonation du ligand H_3L déterminées par la méthode d'Irving et Rossotti dans le mélange eau-éthanol (90/10% vol./ vol.), $I = 0,2\text{M}$ dans NaCl à $T = 25^\circ\text{C}$

Equilibres	$\text{H}_4\text{L}^+ / \text{H}_5\text{L}^{2+}$	$\text{H}_3\text{L} / \text{H}_4\text{L}^+$	$\text{H}_2\text{L}^- / \text{H}_3\text{L}$	$\text{HL}^{2-} / \text{H}_2\text{L}^-$	$\text{L}^{3-} / \text{HL}^{2-}$
	$\log K_5$	$\log K_4$	$\log K_3$	$\log K_2$	$\log K_1$
	2,44	5,69	8,04	10,40	10,65

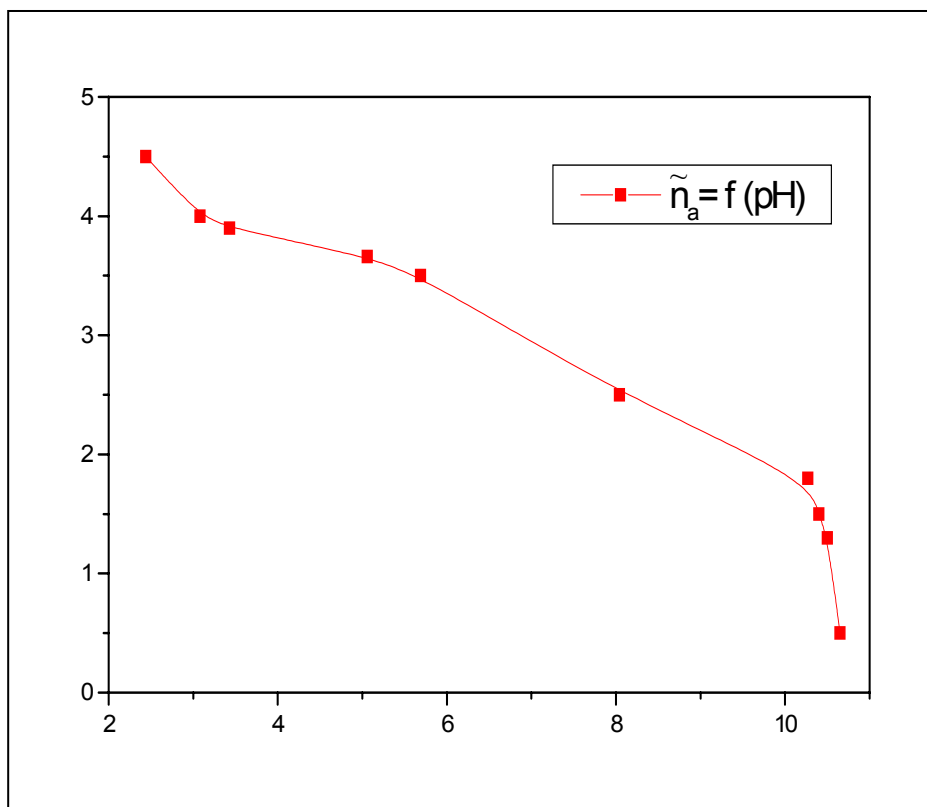


Fig. 13. Courbe du degré de protonation du ligand en fonction du pH

III. 4. Calcul des constantes de protonation du ligand et constantes de stabilité des complexes par le programme de calcul Sirko

Le calcul des constantes de stabilité des complexes, pour des systèmes simples en solution et qui a été développé par différents auteurs tels que Irving, Rossotti [73] et Osterberg [77] ne peut être utilisé pour nos systèmes de complexation qui donnent lieu à la formation de plusieurs espèces. Le calcul est effectué par le programme informatique Sirko qui est plus performant. Cependant, le programme Sirko nécessite l'introduction des valeurs approximatives des constantes de stabilité des complexes qui se rapprochent aux nôtres. Alors il faut rechercher dans la littérature les constantes de stabilité des systèmes de la même famille que les nôtres.

III. 4. 1. Equilibres des réactions mises en jeu

a. Equilibres de protonation du ligand

Lors de la protonation du ligand, dans le milieu acide, nous suggérons les cinq réactions suivantes qui sont caractérisées par leur constantes d'équilibre successives K_r .



Dans le cas général, après avoir considéré le ligand entièrement déprotoné, l'équilibre global de protonation du ligand est noté comme suit:

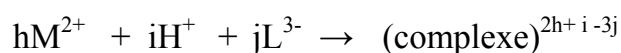


Les constantes de stabilité globales β_r de ces équilibres sont données par :

$$\beta_r = K_1.K_2.K_3.....K_r$$

b. Equilibre de complexation

Toutes les réactions qui peuvent avoir lieu en solution en présence des cations métalliques (Zn(II), Ni(II) et Co(II)), du ligand L^{3-} et de protons H^+ sont représentées par l'équilibre suivant :



h , i et j : coefficients stœchiométriques relatifs au métal, au proton et au ligand respectivement.

L^{3-} : représente la base conjuguée du ligand H_3L .

La constante de stabilité apparente globale β_{hij} de cette réaction est donnée par la formule suivante :

$$\beta_{hij} = [(\text{complexe})^{2h+i-3j}] / [M^{2+}]^h [H^+]^i [L^{3-}]^j$$

III. 4. 2. Evaluation du produit ionique du solvant mixte eau-éthanol par le programme Sirko

Le calcul des constantes de protonation du ligand et des constantes de stabilité des complexes par le programme Sirko nécessite l'introduction du produit ionique du solvant eau-éthanol que nous pouvons vérifier également par ce programme en réalisant le titrage d'un mélange eau-éthanol (90/10%vol./vol) [78,79].

La solution de mesure est constituée alors de 20 ml de NaCl (0,5 M), 5ml d'éthanol et 25 ml d'eau bidistillée. Le dosage est effectué avec une solution de soude $10^{-2}M$. Après avoir introduit le produit ionique de l'eau pure de $pK_i=13,78$, la valeur du produit ionique de notre solvant mixte qui est affichée par ce programme est $pK_i = 13,96$.

Sans affinement, cette valeur reste invariante pour le calcul des constantes de formation des complexes.

III. 4. 3. Vérification des constantes de protonation du ligand à l'aide du programme Sirko

On choisit le domaine de pH convenable qui est désigné par quatre vingt dix valeurs, où les réactions de protonation du ligand peuvent avoir lieu puis on introduit dans le programme un système de cinq équilibres de protonations successives du ligand totalement déprotoné (L^{3-}).

Chaque équilibre est caractérisé par sa constante globale de protonation approximative β_r (en log).



L'enregistrement d'un bon affinement pour les données expérimentales et un faible pourcentage du facteur de reliabilité (R%) indique que ce système de réactions est bien vérifié par le programme Sirko.

Les constantes de protonation trouvées, leurs déviations et les facteurs de reliabilité R sont mentionnés dans le tableau 10.

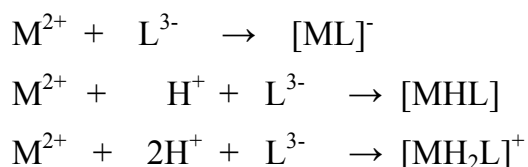
Tableau 10. Constantes de protonation du ligand calculées par le programme Sirko et leurs écarts types indiqués entre parenthèses

Equilibres	H_4L^+ / H_5L^{2+}	H_3L / H_4L^+	H_2L^- / H_3L	HL^{2-} / H_2L^-	L^{3-} / HL^{2-}
	log K_5	log K_4	log K_3	log K_2	log K_1
	3,81 (0,09)	6,49 (0,04)	8,77 (0,04)	10,43 (0,05)	10,64 (0,03)

Les valeurs du facteur de reliabilité R(%) et du facteur de reliabilité limite R_{lim} (%) trouvés sont 1,11 et 0,3 respectivement.

III. 4. 4. Calcul des constantes de stabilité des complexes par le programme Sirko

En suivant le même principe de calcul que celui des constantes de protonation du ligand et en exploitant des données potentiométriques du titrage de H_3L en présence des ions métalliques Zn(II), Ni(II) et Co(II) le programme Sirko nous donne le modèle de complexation suivant :



$[ML]^-$: complexe monomère noté (101) de constante de formation β_{101} .

$[MHL]$: complexe monomère noté (111) de constante de formation β_{111} .

$[MH_2L]^+$: complexe monomère noté (121) de constante de formation β_{121} .

Le tableau suivant regroupe les valeurs de β_{hij} , leurs écarts types et les facteurs de fiabilité R pour chaque système.

Tableau 11. Constantes de stabilité des complexes calculées par le programme Sirko

$\log \beta_{hij}$	Zn- H_3L	Ni- H_3L	Co- H_3L
$\log_{101}$	9,00 (0,05)	7,02 (0,09)	9,07 (0,07)
$\log_{111}$	14,58 (0,09)	12,58 (0,08)	15,08 (0,06)
$\log_{121}$	20,61 (0,07)	-	-
R%	1,39	1,11	1,46
R_{lim}	0,15	0,14	0,16

Les constantes de formation globales $\log \beta_{hij}$ trouvées ci-dessus nous permettent de calculer les deux premières constantes de stabilité successives ($\log K_{hij}$) des complexes formés. Les valeurs de $\log K_{hij}$ en fonction du numéro atomique Z sont représentées dans la figure 14.

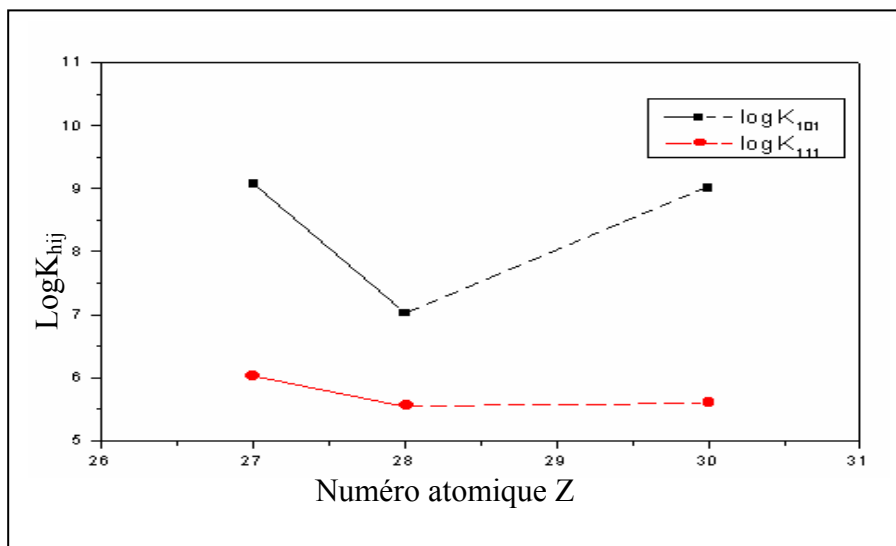


Fig. 14. Constantes de stabilité successives des complexes en fonction du numéro atomique Z

III. 5. Discussion des résultats obtenus

Le ligand H_3L est un chélatant polydentate qui possède trois groupement phénoliques faiblement acides auxquels correspondent les trois valeurs les plus élevées des constantes de protonation ($\log K_1=10,64$; $\log K_2=10,43$ et $\log K_3=8,77$). Par contre, les deux valeurs les plus faibles ($\log K_4=6,49$ et $\log K_5=3,81$) sont attribuées aux protonations des deux groupements imines.

Malgré la légère différence qui est due probablement au tracé de la courbe $\tilde{n}_a = f(\text{pH})$, les constantes de protonation du ligand par la méthode d'Irving et Rossotti sont en accord avec celles calculées par le programme Sirko (**Tableau 9-10**).

Les complexes de Zn(II), Ni(II) et Co(II) formés dans le milieu acide sont des complexes protonés. En revanche, dans le milieu basique ce sont des chélates déprotonés.

En comparant les deux premières constantes de formation globales des complexes, nous constatons que les complexes de Ni(II) sont relativement peu stables par rapport à ceux formés avec Co(II) et Zn(II) car ils possèdent des constantes de stabilité les plus élevées.

III. 6. Répartition des espèces en fonction de pH

La répartition en fonction de pH des espèces formées en solution du ligand H_3L est représentée par la figure 15.

a. Complexes du système Zn- H_3L

La courbe de répartition des espèces du système Zn- H_3L (**Fig. 16**) montre que dans le domaine de pH compris entre 4,5 et 7 les trois entités ZnH_2L^+ , $ZnHL$ et ZnL^- coexistent. La première commence à se former vers pH=4 et elle atteint un taux de formation maximum (18%) vers pH=5,9.

La deuxième espèce formée ($ZnHL$) est majoritaire dans la zone de pH allant de 6 à 7,2 elle se forme à 80% pour une valeur de pH=6,9.

La dernière espèce formée (ZnL^-) prédomine dans l'intervalle de pH situé entre 7,7 et 10, ZnL^- est formée à 100% vers pH=9,2.

b. Complexes du système Ni- H_3L

La courbe de distribution des espèces du système Ni- H_3L (**Fig. 17**) indique que dans le domaine de pH allant de 4,3 à 8 les complexes $NiHL$ et NiL^- coexistent. La première espèce est majoritaire dans la zone de pH compris entre 5 et 6,5, elle atteint un maximum de formation (40%) vers pH= 6.

A partir de pH= 7 l'espèce NiL^- prédomine avant sa formation à 100% à pH=9.

c. Complexes du système Co- H_3L

La figure 18 montre que la formation de l'espèce $CoHL$ débute à pH=3,8. La formation de 75% de celle-ci correspond au pH=7.

La déprotonation de $CoHL$ conduit à l'apparition de l'espèce CoL^- majoritaire dans l'intervalle de pH (7,8-10) qui devient l'unique espèce à partir de pH= 9 et 100% de formation à pH=9,2.

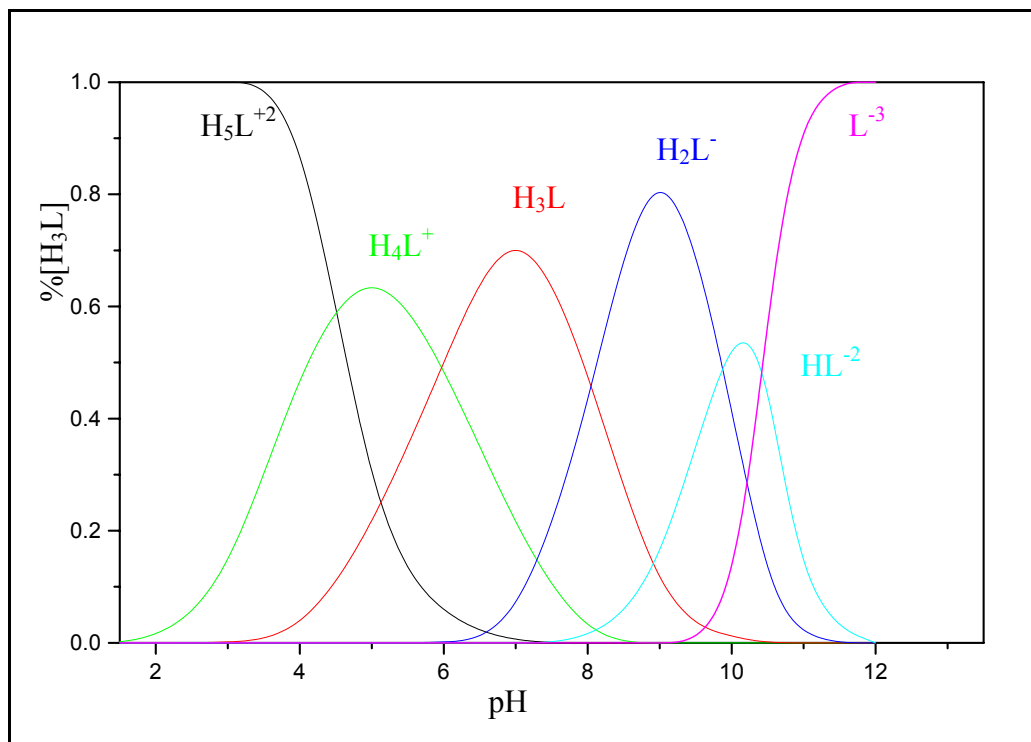


Fig. 15. Courbe de répartition des espèces du ligand H_3L

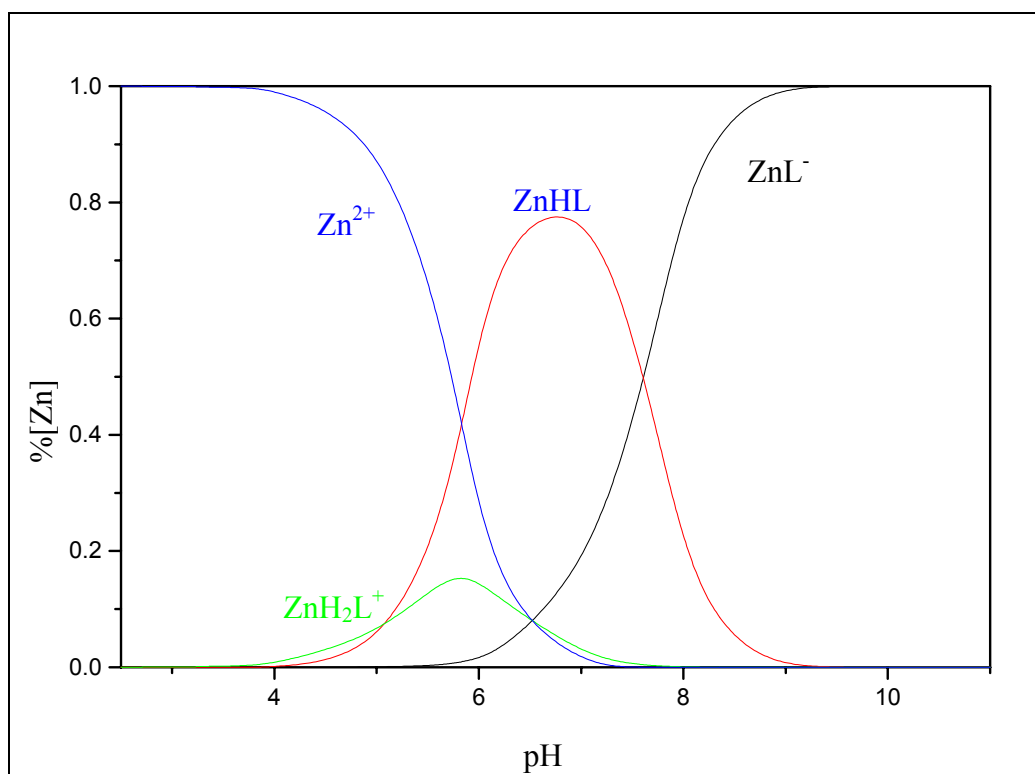


Fig. 16. Courbe de répartition des espèces du système Zn- H_3L

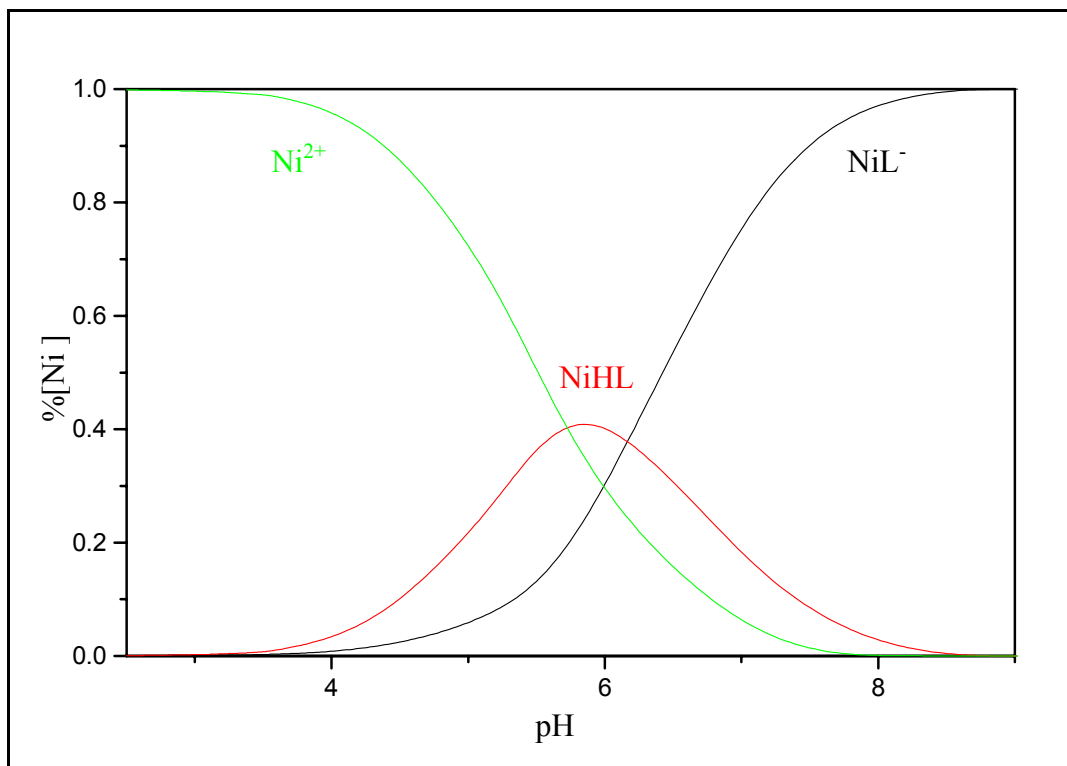


Fig. 17. Courbe de répartition des espèces du système Ni-H₃L

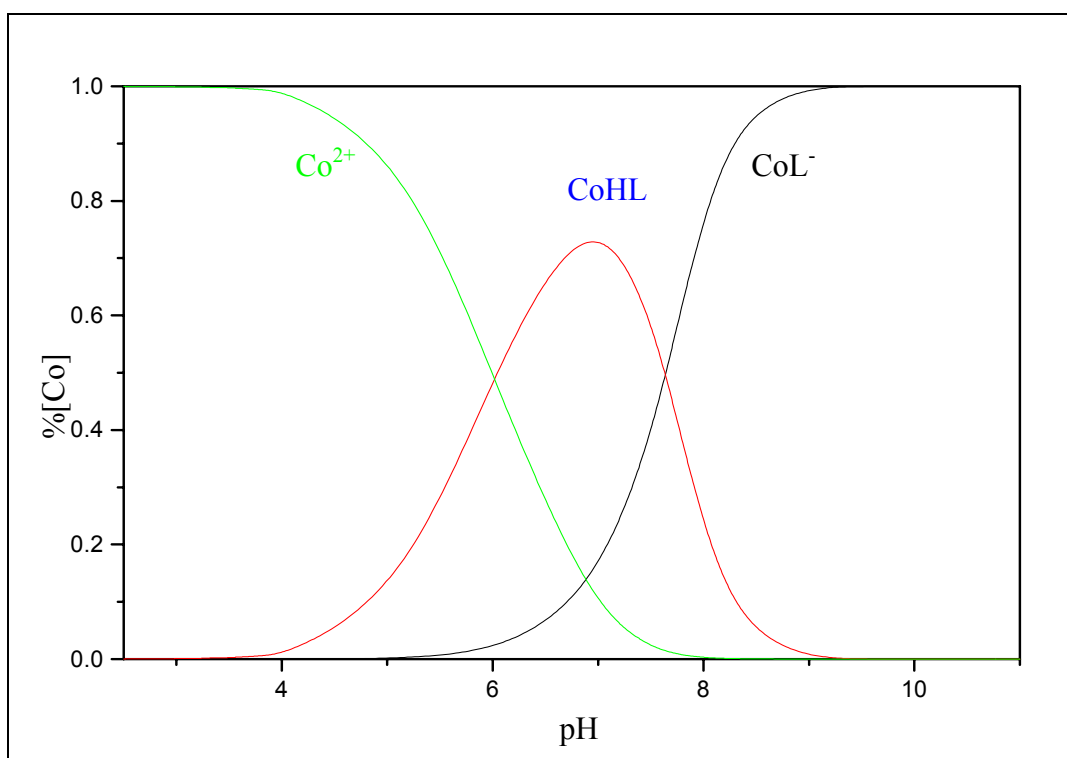


Fig. 18. Courbe de répartition des espèces du système Co-H₃L

III. 7. Etude par spectrophotométrie électronique d'absorption des complexes Zn-H₃L, Ni-H₃L et Co-H₃L formés en solution

La spectrophotométrie électronique d'absorption UV-Visible permet d'identifier l'apparition de nouvelles espèces en solution lors de la complexation des ions métalliques avec le ligand H₃L. Ainsi, elle peut nous renseigner sur l'environnement de l'ion central. Pour cela, l'étude a été menée pour la valeur de pH optimale de formation de chaque complexe.

Le pH optimum de complexation a été déterminé pour le domaine de longueur d'onde allant de 300 à 1000 nm pour les systèmes de Zn(II)-H₃L, de 300 à 1100 nm pour le système Ni(II)-H₃L et de 300 à 800 nm pour le système Co(II)-H₃L.

Les concentrations des solutions utilisées sont moyennement faibles et ce pour ne pas avoir des précipités.

Les enregistrements des spectres ont été réalisés à l'aide des cuves de 1 cm.

Au cours de cette étude aucun point isobestique n'a été observé.

a. Complexes du système Zn-H₃L

Vu que les solutions de mesure du système Zn-H₃L sont transparentes pour des valeurs de pH allant de 1 à 7 et de couleur jaune clair pour des valeurs de pH de 7 à 10, les différentes espèces absorbent uniquement dans le domaine de l'ultra violet (UV) (**Fig. 19**).

Pour la valeur de pH acide (3,8) nous avons observé une bande située à 340 nm (29411 cm⁻¹) et un épaulement apparaît vers 370 nm (27027 cm⁻¹). Ces bandes sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ au sein du ligand complexé [80].

Pour les valeurs de pH allant de 3,8 à 9,10 nous avons remarqué l'augmentation des intensités des bandes ainsi qu'un léger déplacement vers les grandes longueurs d'onde. Ce qui explique éventuellement la formation de nouveaux complexes en solution.

c. Complexes du système Ni-H₃L

Le spectre de nickel seul présente trois bandes d'absorption situées aux longueurs d'ondes 340 nm, 650 nm et 990 nm.

Lorsque le rapport molaire C_L/C_M augmente, quelques changements altèrent le spectre du métal (**Fig. 20**) :

- A pH= 5,8 Les trois bandes qui apparaissent aux longueurs d'ondes 350 nm (28571 cm^{-1}), 660 nm (15151 cm^{-1}) et 1000 nm (10000 cm^{-1}) sont de type d-d assignées aux transitions $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$; $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ et $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$ respectivement. Ces transitions nous indiquent que le Ni(II) peut donner une géométrie octaédrique avec le ligand H₃L [81].

les intensités des bandes situées dans le proche infrarouge à 1000 nm et dans le visible à 660 nm sont approximativement doublet par rapport à celles du nickel seul.

- A pH=8,4 nous observons un léger déplacement vers les faibles longueurs d'onde vis-à-vis du spectre enregistré à pH= 5,8 et une augmentation de l'intensité des bandes. Ces résultats nous révèlent probablement la formation des espèces NiHL et NiL⁻.

b. Complexes du système Co-H₃L

A pH=3,65 (**Fig. 21**) nous avons constaté l'apparition de deux bandes de faibles intensités localisées vers 27027 cm^{-1} (370 nm) et 22727 cm^{-1} (440 nm).

A pH= 6,72 nous avons localisé une bande située dans le domaine de l'ultra violet à 27027 cm^{-1} (370 nm) attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ et deux bandes dans le visible vers 21276 cm^{-1} (470 nm) et 18181 cm^{-1} (550 nm) qui sont assignées aux transitions d-d $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ et $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)$ respectivement [82]. Ce qui indique éventuellement la formation du complexe protoné CoHL d'un environnement octaédrique.

Vers pH= 9,2 les bandes d'absorption ont subi un déplacement vers les faibles longueurs d'onde. Ce qui montre l'apparition d'un nouveau complexe déprotoné CoL⁻.

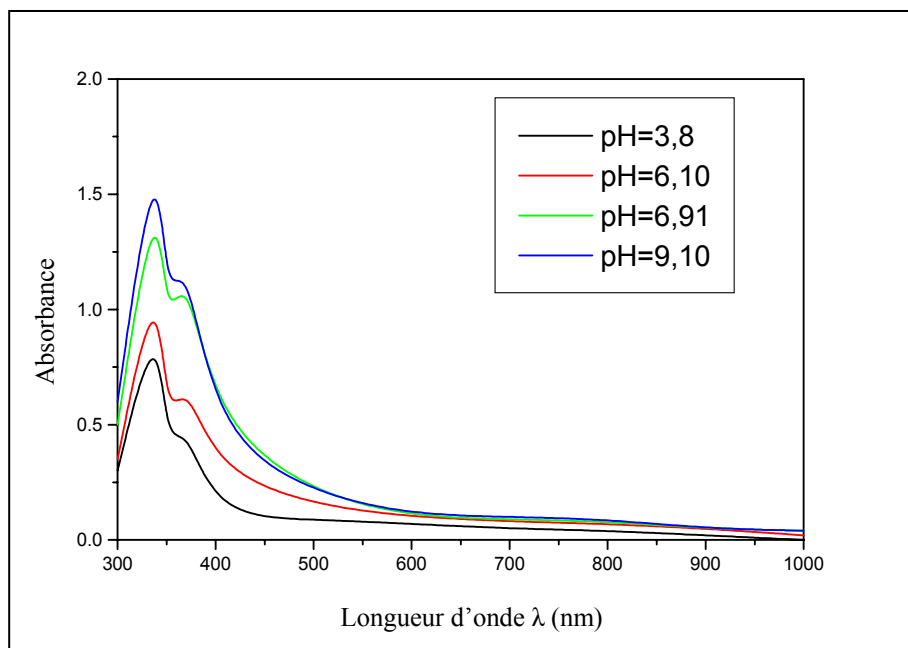


Fig. 19. Spectres électroniques des complexes du système Zn-H₃L, C=10⁻³M, cuve = 1 cm, dans une solution eau-éthanol (90/10%vol./vol.)

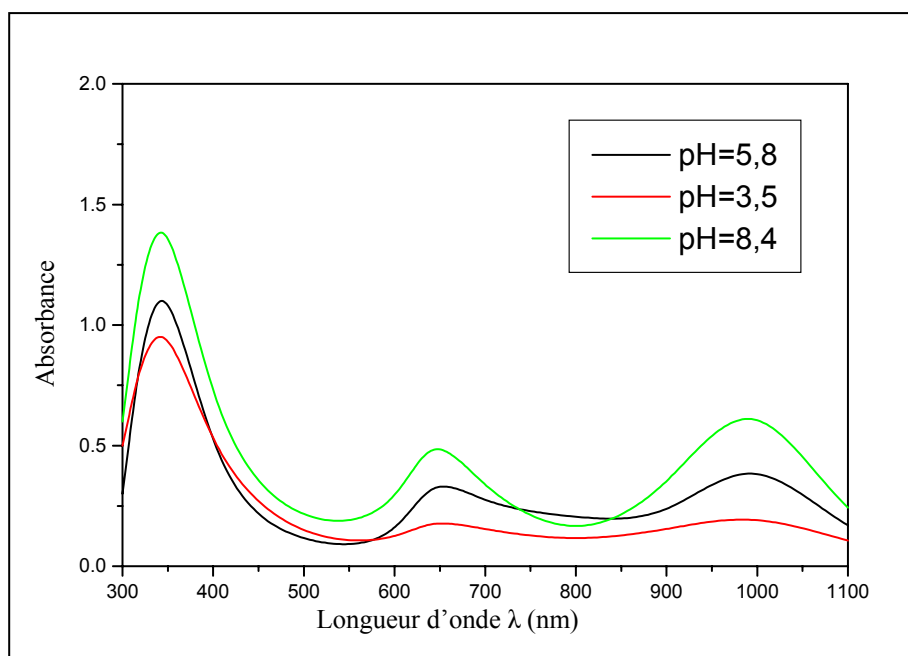


Fig. 20. Spectres électroniques des complexes du système Ni-H₃L, C=10⁻³M, cuve = 1 cm, dans une solution eau-éthanol (90/10%vol./vol.)

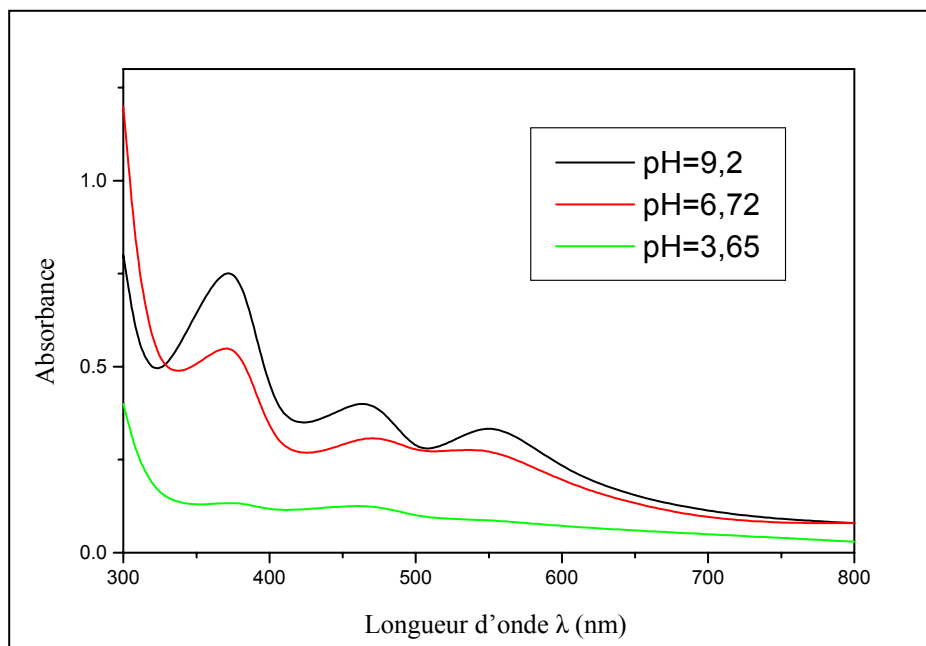


Fig. 21. Spectres électroniques des complexes du système Co-H₃L, C=10⁻³ M, cuve = 1 cm, dans une solution eau-éthanol (90/10%vol./vol.)

III. 8. Conclusion

Les résultats potentiométriques obtenus dans l'étude en solution permettent de conclure :

- Les constantes de protonation du ligand ont été calculées ; cinq constantes ont été trouvées pour les différentes espèces dans le domaine de pH allant de 3 à 9.
- La complexation du Zn(II), Ni(II) et Co(II) avec le ligand polydentate a conduit à la formation de monomères de composition 1 : 1 pour chaque métal.
- La formation en solution de trois complexes mononucléaires (ML⁻, MHL et MH₂L⁺) avec Zn(II) dans la zone de pH(3,9-10) et ML⁻, MHL avec les cations Ni(II) et Co(II) dans l'intervalle de pH(3,5-10).
- Les constantes de stabilité des complexes de zinc(II) notés (101), (111) et (121) sont données par β_{101} , β_{111} et β_{121} respectivement. Tandis que celles des complexes de nickel(II) et cobalt(II) (ML⁻ et MHL) notés (101), (111) sont données par β_{101} et β_{111} .

- Le calcul des constantes de formation globales des complexes déterminées par pH-métrie a montré que le ligand H_3L donne lieu aux complexes dont la stabilité par ordre décroissant est :

$Co(II) > Zn(II) > Ni(II)$. Cet ordre n'est pas en accord avec la série d'Irving-Williams [83], ceci est probablement dû à la tendance des métaux de transition Ni(II) et Co(II) à former des complexes octaédriques comme dans le cas de leurs complexes ternaires formés avec la bipyridine et le N-Sulfonyl amino acide [84-85].

- L'étude par UV-Visible des complexes en solution nous suggère l'environnement octaédrique pour les deux complexes de Ni(II) et Co(II).

CHAPITRE IV
Modélisation moléculaire des
complexes

Le développement important des moyens informatiques (mémoire plus importante, calcul scientifique, infographie,...) au cours de ces dernières années a permis à la chimie de s'enrichir d'outils informatiques spécialement dédiés à la représentation des molécules. Ainsi un nouvel outil comme la Modélisation moléculaire est apparu permettant à tout chimiste de mieux appréhender les problèmes liés au domaine moléculaire. Elle a été introduite en chimie de coordination dans les années soixante [86]. Depuis cette première application la modélisation moléculaire est devenue un outil important dans ce domaine de la chimie [87,88].

La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique,...) qui permet de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée.

La modélisation moléculaire associée à une représentation infographique des stéréochimies permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées.

Les objectifs de la modélisation moléculaire sont principalement :

- Visualisation infographique et dessin des molécules à partir de données structurales et par l'utilisation d'un système informatique ;
- Utilisation de banques de données pour identifier les systèmes moléculaires ;
- Obtention d'informations sur les mouvements dynamiques des molécules et sur leurs énergies ;
- Détermination des propriétés moléculaires et les distances inter atomiques ;
- Reproduction et prédiction qualitative des propriétés des molécules et des macromolécules ;
- Corrélation entre des propriétés moléculaires et une structure moléculaire donnée ;
- Evaluation de la validité d'une structure moléculaire ;
- Application de la représentation infographique à la reconnaissance des molécules issues de chimie organique, bio-organique et médicale ou de la science des matériaux.

Pour atteindre ces objectifs, différentes techniques de visualisation, manipulation, modification, construction, analyse ou calcul des structures moléculaires sont accessibles.

On peut distinguer les techniques de représentation infographiques, des systèmes moléculaires ainsi celles d'optimisation de géométrie et de minimisation de l'énergie estimées par le programme EMO qui permettent une visualisation directe de la structure des molécules en trois dimensions, leur manipulation interactive (rotation, translation, modification de leur conformation,...) et l'analyse des paramètres géométriques (distance de liaison, angle de valence, angle dièdre,...).

Le programme EMO effectue des calculs par mécanique moléculaire (MM2) qui constitue une méthode d'analyse conformationnelle quantitative. D'un certain point de vue, on peut considérer la mécanique moléculaire comme un système expert constitué d'un modèle mathématique et d'un jeu de paramètres permettant de représenter différentes molécules.

Le but de la MM2 est de prédire l'énergie associée à une conformation donnée d'une molécule qui dépend des positions relatives de ses atomes. Cette énergie peut être approximée comme étant la somme de plusieurs contributions.

Dans notre étude nous avons effectué la modélisation moléculaire de nos complexes, excepté ceux de Zn(II) car cet élément n'est pas paramétré dans le programme EMO et nous avons obtenu des résultats sur:

- Les données structurales concernant les coordonnées internes (distances de liaisons, angles de valence, angles dièdres) et la géométrie optimisée de la molécule.
- Les différentes contributions énergétiques pour donner l'énergie stérique minimisée.

L'énergie stérique correspond à la différence entre l'énergie de la molécule réelle et l'énergie d'une molécule hypothétique dans laquelle toutes les valeurs de la structure moléculaire comme la longueur des liaisons et les angles de liaison sont exactement à leurs valeurs idéales (valeurs d'équilibre).

Les différents termes de l'énergie stérique sont :

Energie électrostatique :

Cette contribution est relative à la charge de la molécule, elle augmente avec la polarité des liaisons.

Energie de Van Der Waals :

Représente la somme des forces attractives et répulsives entre les atomes.

Energie de torsion :

Ce terme représente la différence d'énergie d'une liaison en rotation par rapport à un plan d'équilibre.

Energie de déformation (flexion) :

Elle représente la différence d'énergie relative à la déformation de l'angle de courbure d'une liaison par rapport à sa valeur d'équilibre.

Energie d'élongation (tension):

Représente l'énergie de liaison et traduit la compression ou l'extension d'une liaison à partir de sa longueur d'équilibre.

La déformation résultant de l'interaction entre deux atomes non liés représentée sur le schéma ci-dessous (**Fig. 22**) traduit l'action de la répulsion stérique, de l'attraction / répulsion électrostatique et de l'attraction de Van der Waals qui s'exerce sur ces deux atomes.

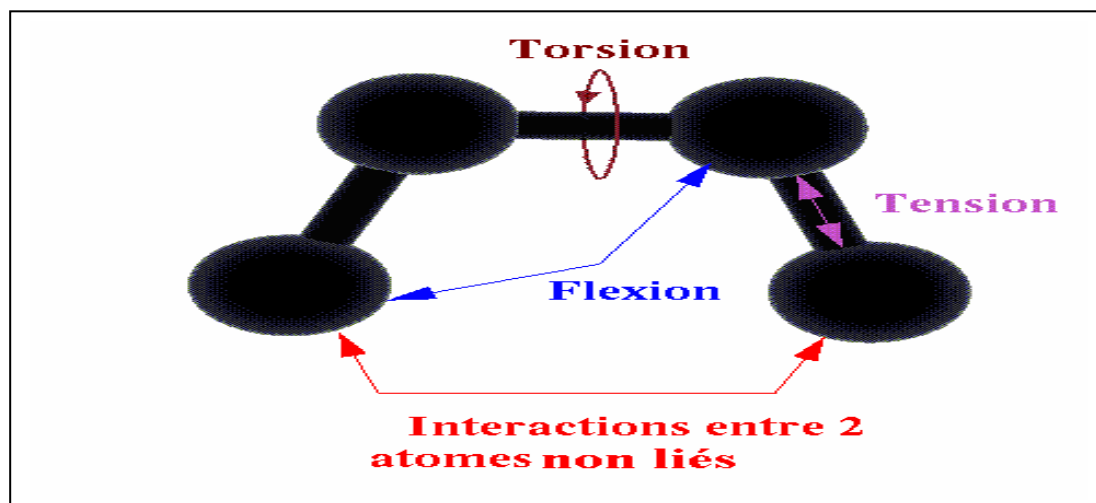


Fig. 22. Les différentes forces exercées sur un ensemble d'atomes

La géométrie optimale estimée par le programme EMO et dans laquelle le complexe est stable correspond à un minimum absolu d'énergie. Pour identifier cette structure, il faut trouver l'énergie stérique la plus faible pour différentes géométries proposées au départ.

Ces géométries peuvent être modifiées en scannant tour à tour les angles dièdres existants dans la molécule du complexe.

Le calcul de ces énergies pour chaque conformation qui peut exister d'une géométrie de départ d'un complexe constitue un travail très délicat.

Sauf les énergies minimales de chaque opération effectuée sont prises en compte.

En plus de l'optimisation de géométrie et le calcul de l'énergie stérique des complexes mis en évidence dans l'étude en solution, la modélisation moléculaire nous permet de vérifier nos résultats potentiométriques ainsi que la stabilité des complexes étudiés.

IV. 1. Modélisation des complexes Ni-H₃L et Co-H₃L

Dans les complexes de Ni(II) et de Co(II) le ligand H₃L peut se lier à l'ion central par plusieurs modes de coordination et par différentes combinaisons d'atomes donneurs (N,O).

Pour modéliser les complexes Ni-H₃L et Co-H₃L nous avons pris en considération les modes de coordination qui correspondent aux plus faibles valeurs des énergies stériques (tétradentate et pentadentate).

Nous avons trois coordinences autour des ions centraux Ni(II) et Co(II) ; une coordinence 4, une coordinence 5 et une coordinence 6. Cette dernière est obtenue par l'ajout de deux molécules d'eau à la sphère de coordination dans le mode tétradentate.

IV. 1. 1. Minimisation de l'énergie

L'analyse des résultats de la modélisation des complexes de Ni-H₃L et Co-H₃L (**Tableaux 13, 14**) montre que les énergies correspondant aux complexes où le ligand se lie au métal de façon tétradentate (par les atomes d'azote des fonctions imines et les atomes d'oxygène des fonctions phénoliques) sont plus basses que celles où il se lie de manière pentadentate, donc la base de Schiff H₃L forme des complexes plus stables lorsqu'elle se lie d'une manière tétradentate.

Les énergies des complexes de Ni-H₃L et de Co-H₃L (**Tableau 13**) montrent que les complexes du système Ni-H₃L sont plus stables en coordinence quatre, par contre les complexes du système Co-H₃L sont plus stables en coordinence six.

Les tableaux 13 et 14 rapportent les énergies des complexes formés par différentes combinaisons d'atomes donneurs (N,O).

Tableau 13. Energies stériques (KJ/mole) calculées pour les complexes Ni-H₃L et Co-H₃L où le ligand se lie de façon tétradentate

Espèces	Coordinence 4				Coordinence 6
	O ₂ N ₁₀ N ₂₇ O ₃₅	O ₂ N ₁₀ N ₂₇ O ₂₄	O ₂ N ₁₀ O ₂₄ O ₃₅	O ₂ N ₁₀ N ₁₃ O ₂₄	O ₂ N ₁₀ N ₂₇ O ₃₅ O ₃₆ O ₃₇
Ni-H ₃ L					
(101)	186,882	246,080	248,115	422,321	280,192
(111)	192,560	253,20	252,68	500,120	283,203
Co-H ₃ L					
(101)	195,987	230,801	250,615	412,085	163,308
(111)	205,441	249,846	264,585	483,654	179,240

Tableau 14. Energies stériques (KJ/mole) calculées pour les complexes Ni-H₃L et Co-H₃L où le ligand se lie de manière pentadentate

Espèces	Coordinnence 5(s)	Coordinnence 5(t)	Coordinnence 6
	O ₂ N ₁₀ N ₂₇ O ₂₄ O ₃₅	O ₂ N ₁₀ N ₂₇ O ₂₄ O ₃₅	O ₂ N ₁₀ N ₂₇ O ₂₄ O ₃₅ O ₃₆
Ni-H ₃ L			
(101)	280,752	278,322	765,203
(111)	368,651	350,400	915,987
Co-H ₃ L			
(101)	270,617	285,880	664,512
(111)	281,965	373,855	627,189

(s) : pyramide à base carrée ; (t) : bipyramide à base triangulaire.

Les différentes contributions énergétiques trouvées pour les complexes de Ni-H₃L en coordinnence quatre et pour les complexes de Co-H₃L en coordinnence six sont regroupées dans le tableau 15.

Tableau 15. Les différentes énergies (KJ/mole) calculées pour les complexes de Ni-H₃L et de Co-H₃L

Complexes	Energie d'élongation	Energie de déformation	Energie de torsion	Energie de VDW	Energie électrostatique	Energie stérique
Ni-H ₃ L						
(101)	10,192	68,390	-10,340	118,640	0,000	186,882
(111)	10,520	72,110	-7,310	125,090	-7,850	192,560
Co-H ₃ L						
(101)	9,550	51,058	-13,320	116,020	0,000	163,308
(111)	9,510	66,440	-12,360	138,000	-22,350	179,240

Les différentes valeurs des énergies stériques trouvées pour les systèmes Ni-H₃L et Co-H₃L (**Tableau 15**) sont dues essentiellement aux :

- Valeurs des énergies de déformation angulaire ;

En effet, cette contribution est en fonction de l'angle d'une liaison formée par rapport à sa position d'équilibre. Ce terme d'énergie est donné par la relation de Hooke :

$$E(v) = 1/2 \sum K_v (v - v_0)^2$$

v_0 : angle de liaison à l'équilibre.

v : angle de liaison formé après équilibre.

La constante K_v peut être déterminée à partir de données spectroscopiques, elle dépend de la nature des atomes, l'état d'hybridation de l'atome central et l'énergie de flexion (déformation) ainsi de la géométrie du complexe formé.

- Valeurs des énergies de Van Der Waals ou d'interaction entre atomes non liés ;

Le programme EMO utilise le champ de force d'Allinger où le terme de Van Der Waals est en fonction de la distance r séparant deux atomes non liés. Cependant, cette contribution d'énergie dépend du mode de coordination et la géométrie du complexe.

L'équation suivante est connue comme étant la fonction de Hill [89], composée d'une partie attractive et l'autre partie exponentielle répulsive.

$$E_{VDW}(r) = \varepsilon [-C_1 (r^*/r)^6 + C_2 \exp(-C_3 r/r^*)].$$

C_1, C_2, C_3 : constante numériques universelles [90].

r^* : somme des rayons de Van Der Waals.

- Valeurs des énergies électrostatiques ;

La variation significative de la valeurs de l'énergie stérique du complexe ML^- à celui du MHL dans le même système $M-H_3L$ est due aux terme de l'énergie électrostatique calculée d'après la formule suivante :

$$E_{\text{élect}} = Q_i Q_j / (4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}).$$

$Q_i Q_j$: charges partielles des atomes.

r_{ij} : distance inter atomique.

ϵ_0 : perméabilité dans le vide.

ϵ_r : perméabilité du milieu.

Le calcul de l'énergie d'élongation par EMO est effectué d'après la loi de Hooke, pour un système de deux atomes liés on peut écrire :

$$E(l) = \frac{1}{2} \sum K_\ell (\ell - \ell_0)^2.$$

Ce terme caractérise l'élongation autour de la position d'équilibre ℓ_0

La constante K_ℓ est déterminée à partir de données spectroscopiques, elle dépend de la nature des atomes, de leurs type et de l'ordre de liaison.

En tenant compte que les valeurs minimales des énergies stériques correspondant aux complexes les plus stables, les résultats trouvés ci-dessus (**Tableau 15**) nous permettent de conclure :

- Les complexes de Co(II) sont plus stables que ceux de Ni(II)
- Les complexes de type ML^- sont plus stables que ceux de MHL

Cette stabilité est conforme à celui obtenu par pH-métrie (**Tableau 16**).

Tableau 16. Energies stériques et constantes de stabilité des complexes de Ni-H₃L et Co-H₃L

Espèces	Constantes de stabilité log β	Energies stériques (KJ/mole)
Ni-H ₃ L		
(101)	7,02	186,882
(111)	12,58	192,560
Co-H ₃ L		
(101)	9,07	163,308
(111)	15,08	179,240

IV. 1. 2. Optimisation de la géométrie

La géométrie optimisée, le calcul des angles de valence et les distances inter atomiques des complexes (**Tableau 17**) montrent une géométrie approximativement carrée plane autour de l'ion central Ni(II) (**Fig. 23-26**) et une géométrie octaédrique déformée autour de l'ion central Co(II) (**Fig. 31-34**).

En coordinence cinq (ligand lié d'une manière pentadentate), les systèmes Co-H₃L et Ni-H₃L sont très « flexibles » et possèdent deux types de géométries (pyramide à base carrée et bipyramide à base triangulaire) qui s'interconvertissent assez aisément les unes dans les autres, donnant lieu au phénomène de « pseudo-rotation ». Pour cet effet, les énergies des complexes pentacoordinés de géométries pyramide à base carrée et bipyramide à base triangulaire sont généralement peu différentes. En revanche, à cause des contraintes stériques le chélatant H₃L (forme pentadentate) favorise la structure pyramidale à base carrée pour les complexes de Co(II) et bipyramidale à base triangulaire pour les complexes de Ni(II)(d⁸) [91]. Ceci est en conformité avec les valeurs de l'énergie stérique trouvées par EMO en coordinence cinq.

Le calcul des longueurs des liaisons métal-ligand dans les systèmes Ni-H₃L et Co-H₃L (**Tableau 17**) montre que plus les distances inter atomiques sont courtes plus le complexe est stable. Ceci confirme ce qui a été trouvé avant ; les complexes ML⁻ sont plus stables que les MHL.

Tableau 17. Coordonnées internes des complexes Ni-H₃L et Co-H₃L

Angle de valence (°)	Complexes		Distance (Å)	Complexes	
	(101)	(111)		(101)	(111)
O(2)-Ni(1)-N(10)	90,853	92,224	Ni(1)-O(2)	1,8212	1,8215
O(2)-Ni(1)-N27	89,934	89,427	Ni(1)-N(10)	1,8681	1,8715
O(35)-Ni(1)-N(27)	89,259	90,398	Ni(1)-N(27)	1,8674	1,8737
O(35)-Ni(1)-N(10)	91,526	91,423	Ni(1)-O(35)	1,8109	1,8207
N(10)-Ni(1)-N27	174,542	168,151	-	-	-
O(2)-Ni(1)-O(35)	163,419	163,012	-	-	-
O(2)-Co(1)-N(27)	108,695	112,989	Co(1)-O(2)	1,8948	1,9007
O(2)-Co(1)-N(10)	76,093	76,000	Co(1)-N(10)	2,0057	2,0184
N(10)-Co(1)-O(35)	75,954	77,308	Co(1)-N(27)	1,9158	1,9210
O(35)-Co(1)-O(37)	74,474	76,242	Co(1)-O(35)	1,8826	1,8818
O(37)-Co(1)-N(27)	79,689	78,010	Co(1)-O(36)	1,9021	1,8999
N(27)-Co(1)-O(36)	98,264	101,116	Co(1)-O(37)	1,9182	1,9252
O(36)-Co(1)-O(2)	82,923	82,562	-	-	-

Le calcul des angles dièdres (**Tableau 18**) pour les complexes NiL⁻ et NiHL montre que les atomes donneurs se trouvent approximativement dans le même plan que l'ion central Ni(II). Cependant, pour les chélates avec le cobalt les atomes donneurs ne sont pas dans le même plan que l'ion central (**Tableau 19**).

Tableau 18. Angles dièdres vérifiant les positions de l'ion Ni(II)
par rapport aux plans contenant les atomes chélatants

Angles dièdres ($^{\circ}$)	NiL ⁻	NiHL
O ₃₅ N ₁₀ Ni ₁ -Ni ₁ O ₂ N ₂₇	13,492	13,820
N ₂₇ O ₃₅ Ni ₁ -Ni ₁ N ₁₀ O ₂	13,250	13,557
O ₂ N ₁₀ O ₃₅ N ₂₇	13,227	13,427
O ₃₅ N ₁₀ O ₂ Ni	-11,567	-11,382
O ₂ N ₂₇ O ₃₅ Ni	-11,458	-11,843
N ₁₀ N ₂₇ O ₂ Ni	-3,840	-8,209
N ₁₀ O ₃₅ N ₂₇ Ni	-3,895	-8,255

Tableau 19. Angles dièdres vérifiant les positions de l'ion Co(II)
par rapport aux plans contenant les atomes chélatants

Angles dièdres ($^{\circ}$)	CoL ⁻	CoHL
O ₃₅ N ₂₇ O ₃₆ Co	-25,916	-30,160
O ₃₅ N ₁₀ O ₃₆ Co	61,152	67,197
N ₁₀ O ₃₆ N ₂₇ Co	-12,853	-17,129
O ₃₆ N ₂₇ O ₃₅ Co	39,425	42,688
N ₂₇ O ₃₅ N ₁₀ Co	-33,216	-33,510
N ₁₀ O ₃₆ N ₂₇ Co	-38,769	-39,289
O ₃₆ N ₂₇ CoN ₁₀	161,658	163,695

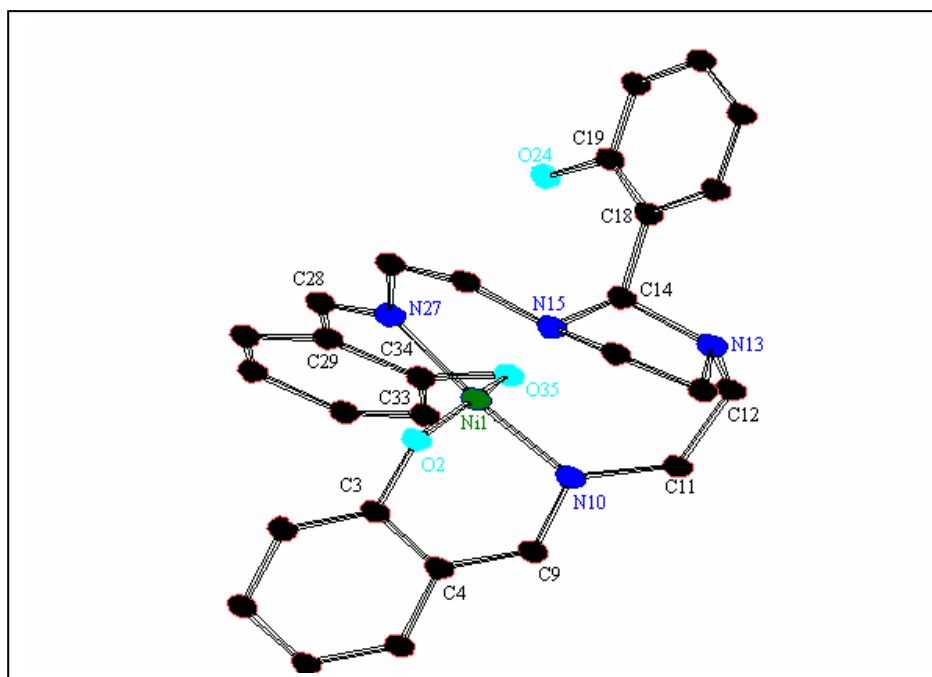


Fig. 23. Schéma structural du complexe NiL^- (coordination 4)

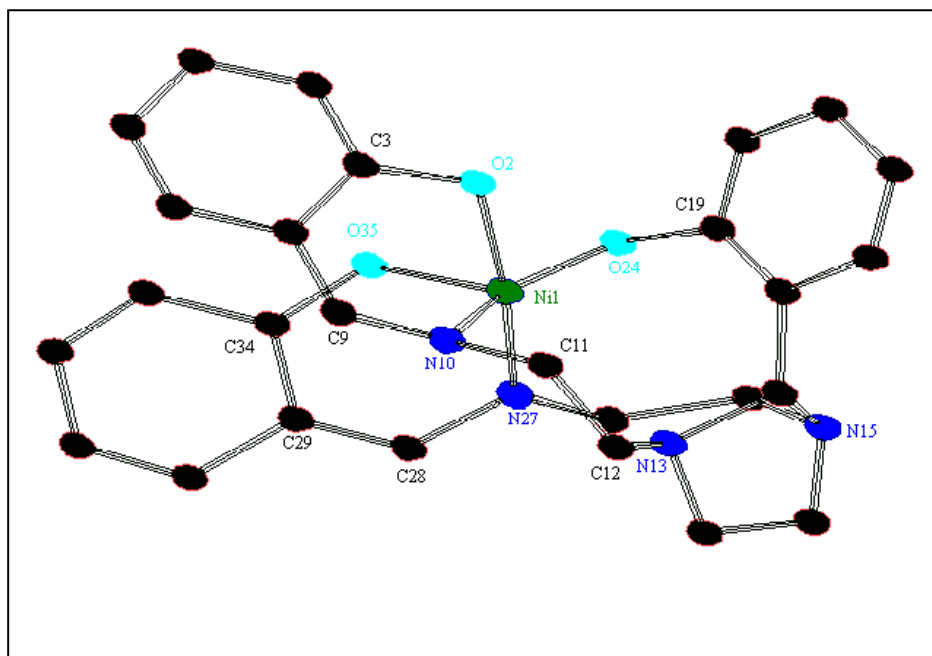


Fig. 24. Schéma structural du complexe NiL^- (coordination 5)

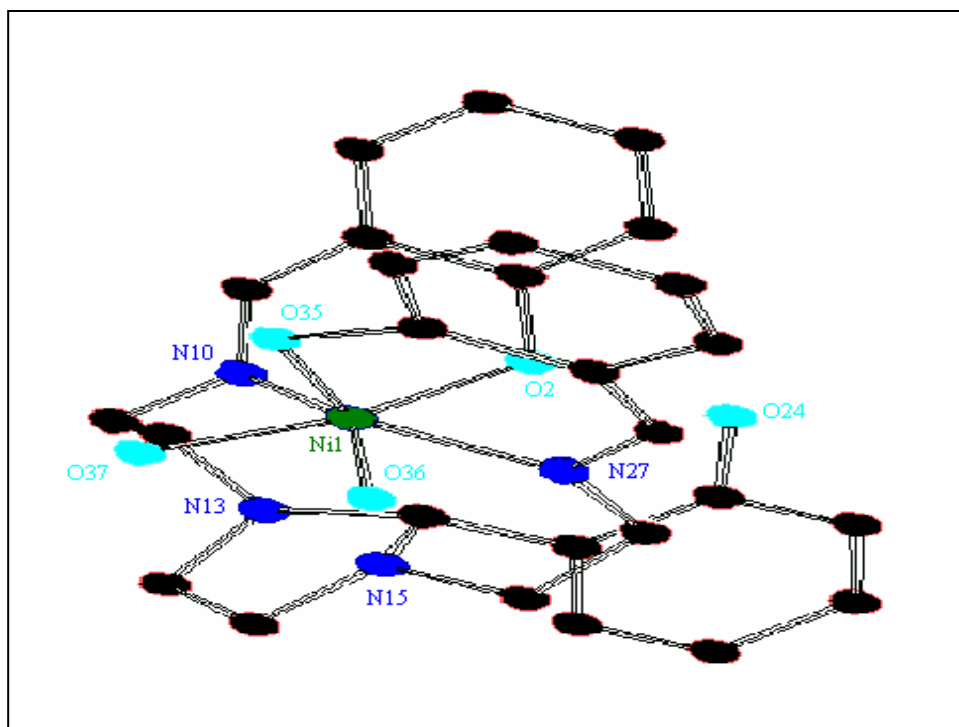


Fig. 25. Schéma structural du complexe $[(\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2)]^+$ (coordinnence 6)

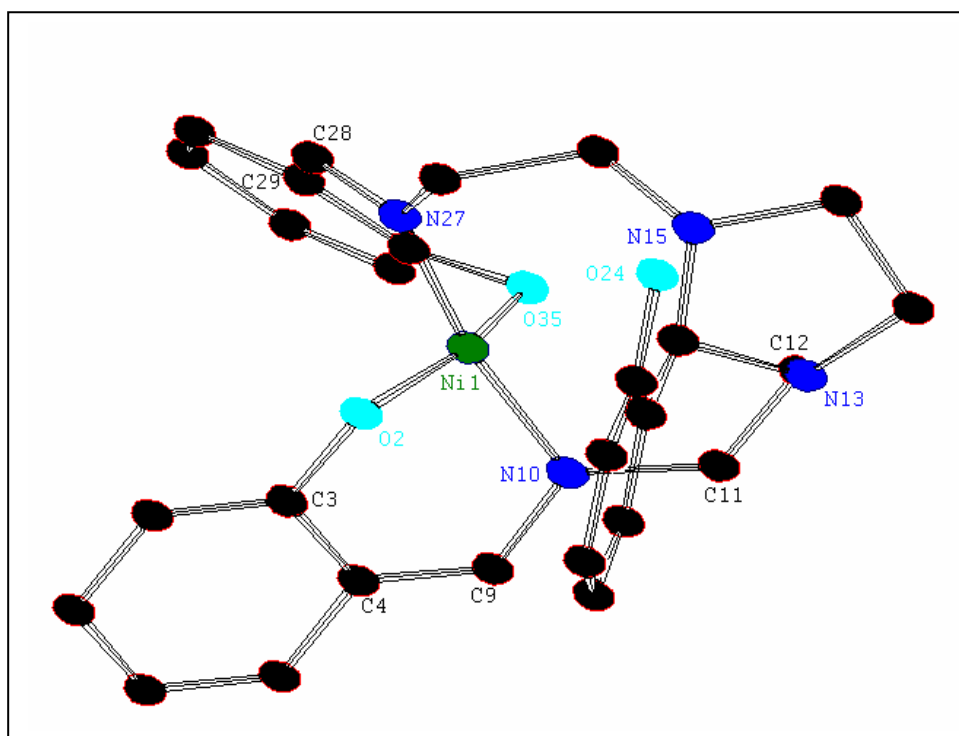


Fig. 26. Schéma structural du complexe NiHL (coordinnence 4)

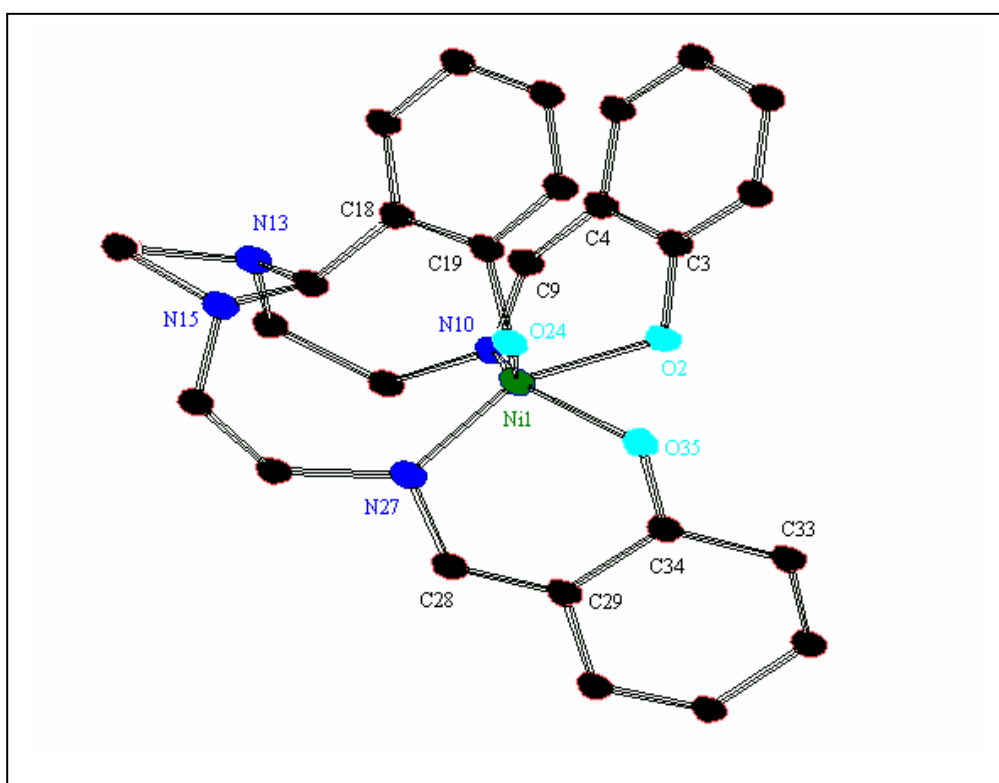


Fig. 27. Schéma structural du complexe NiHL (coordinnence 5)

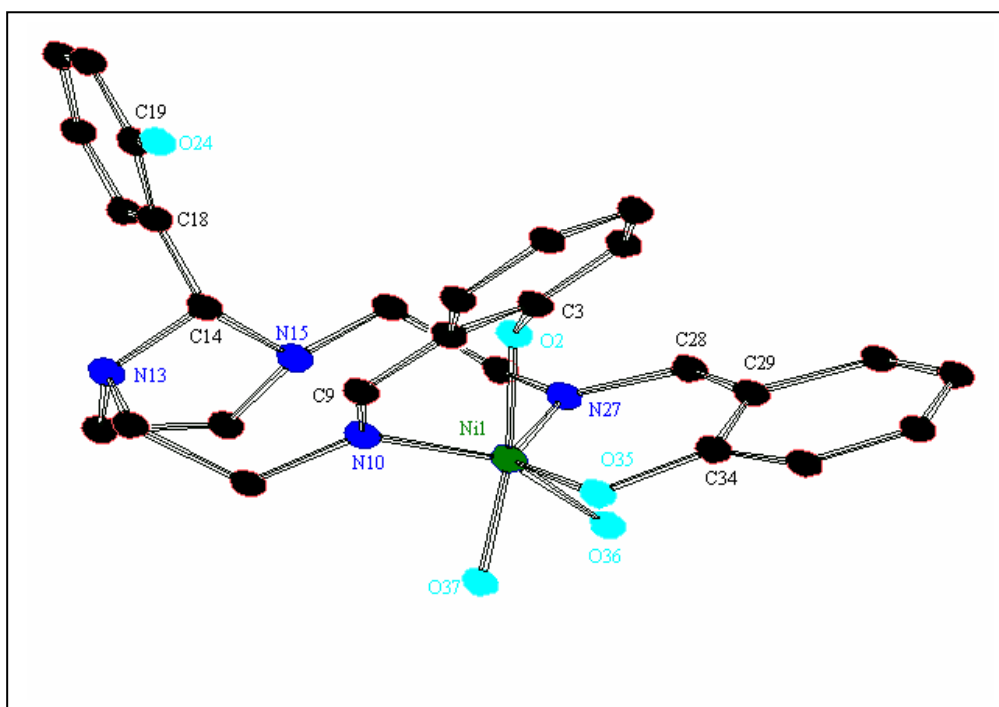


Fig. 28. Schéma structural du complexe [NiHL(H₂O)₂] (coordinnence 6)

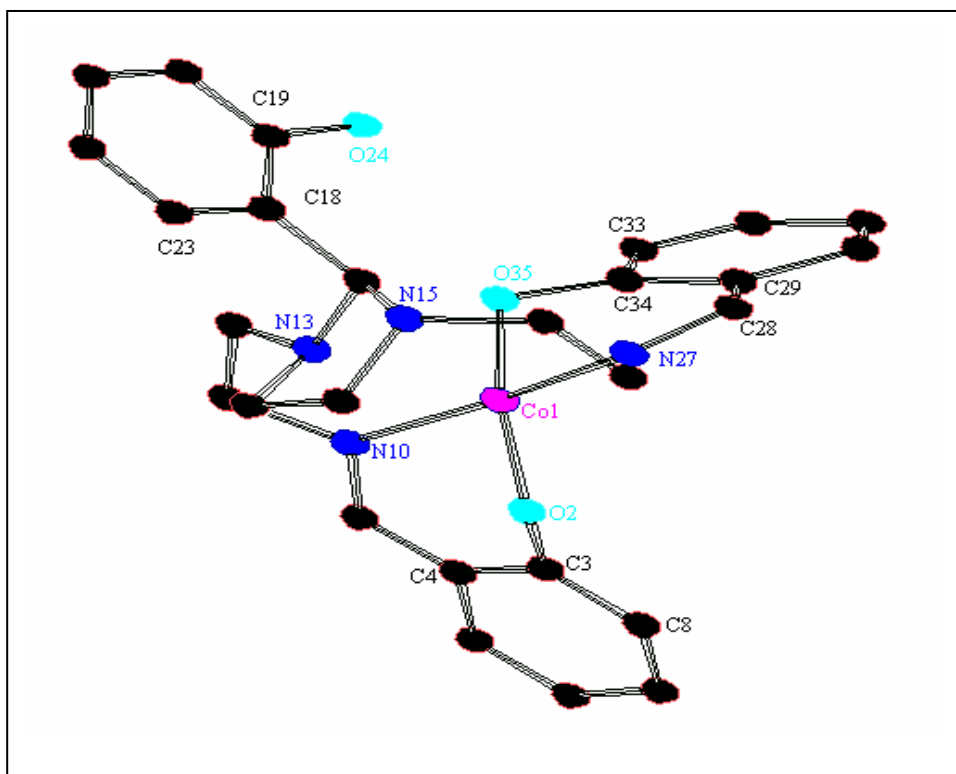


Fig. 29. Schéma structural du complexe CoL⁻ (coordinnence 4)

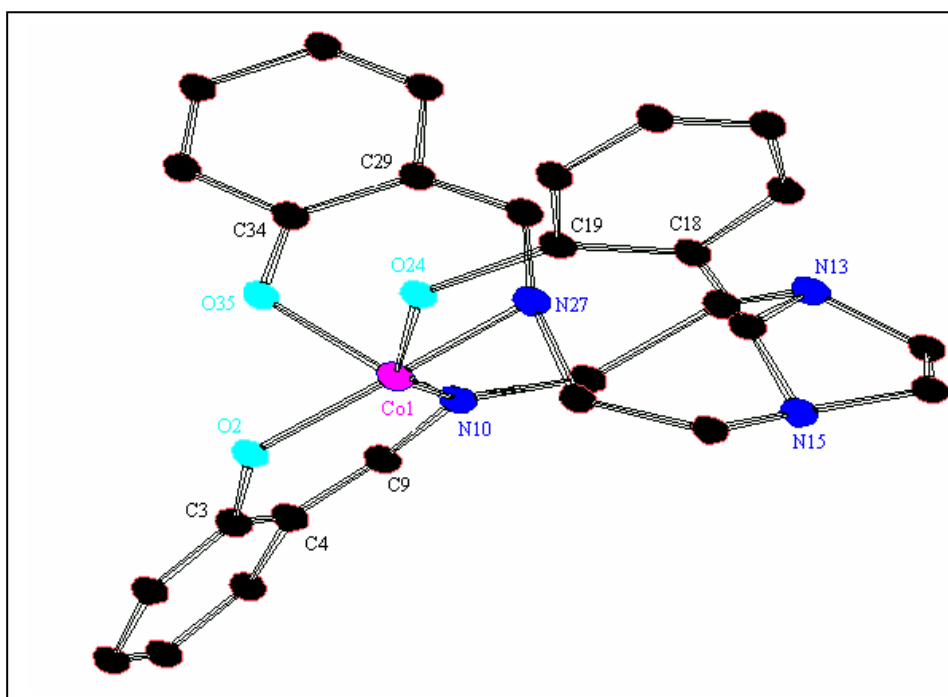


Fig. 30. Schéma structural du complexe CoL⁻ (coordinnence 5)

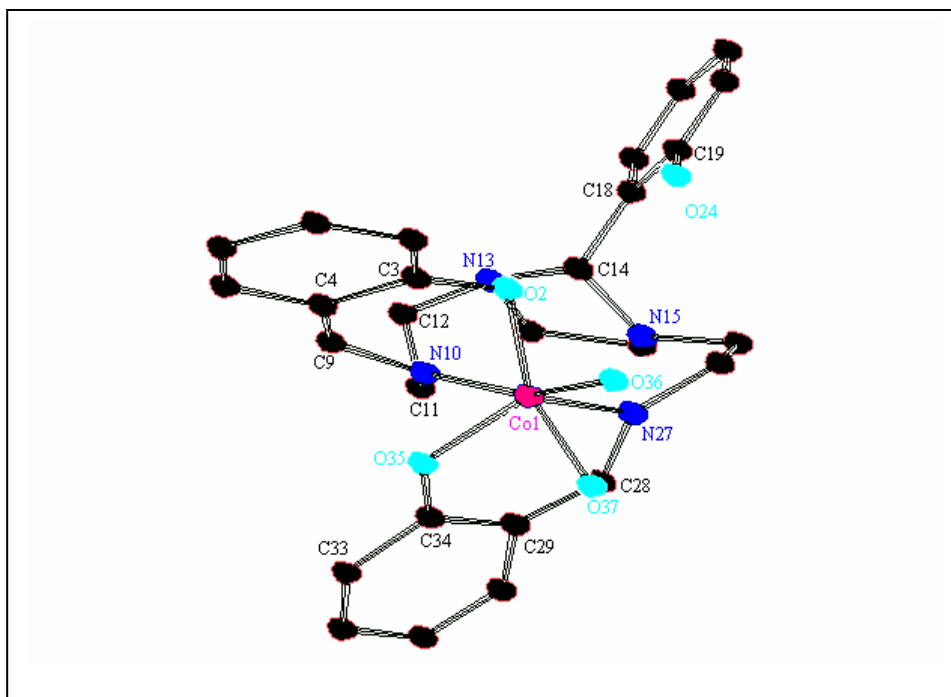


Fig. 31. Schéma structural du complexe $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (coordinnence 6)

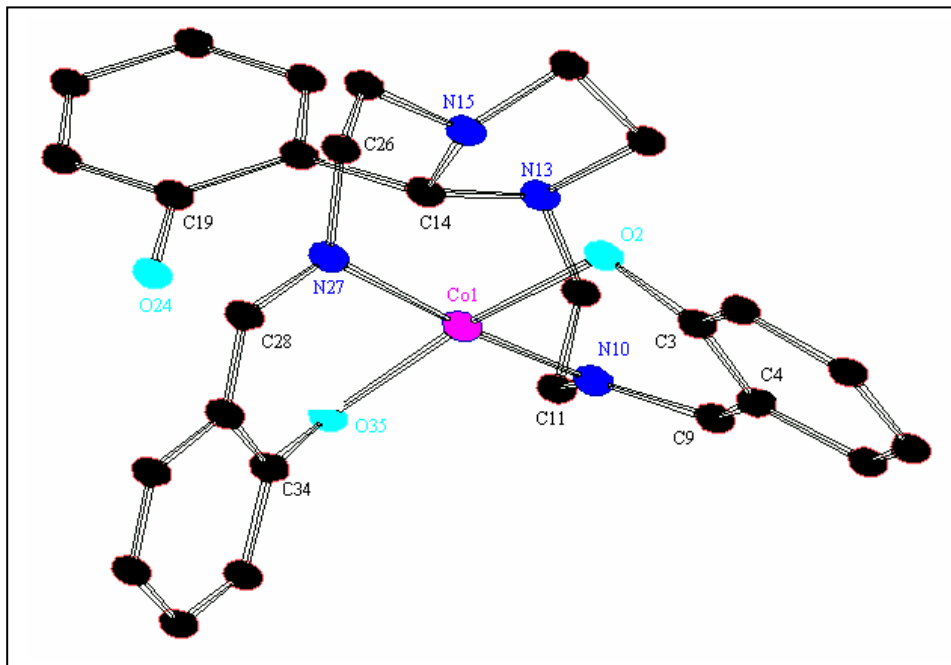


Fig. 32. Schéma structural du complexe CoHL (coordinnence 4)

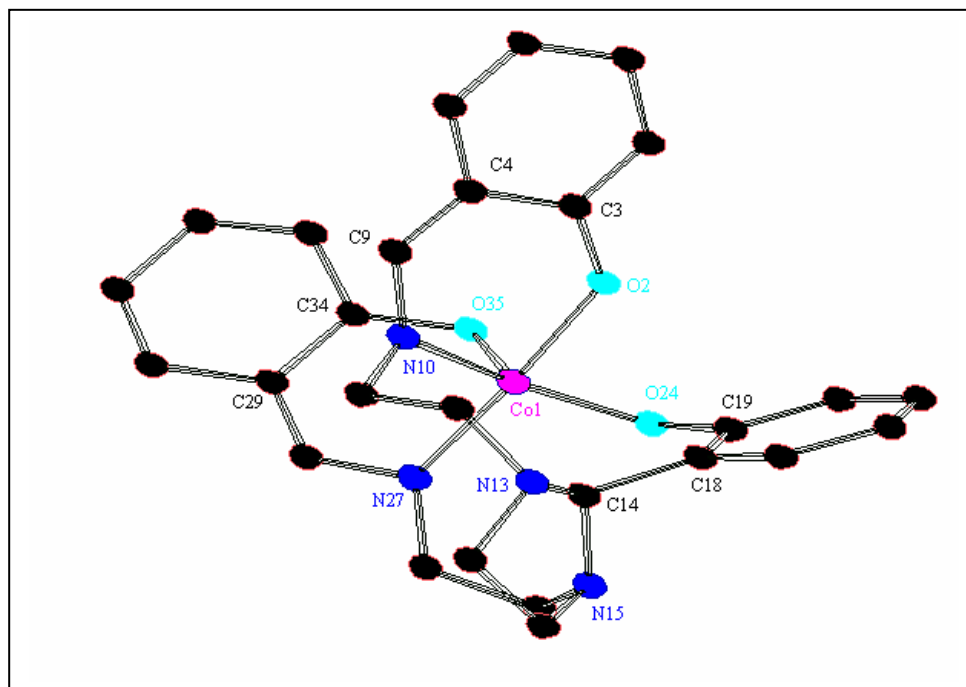


Fig. 33. Schéma structural du complexe CoHL (coordinnence 5)

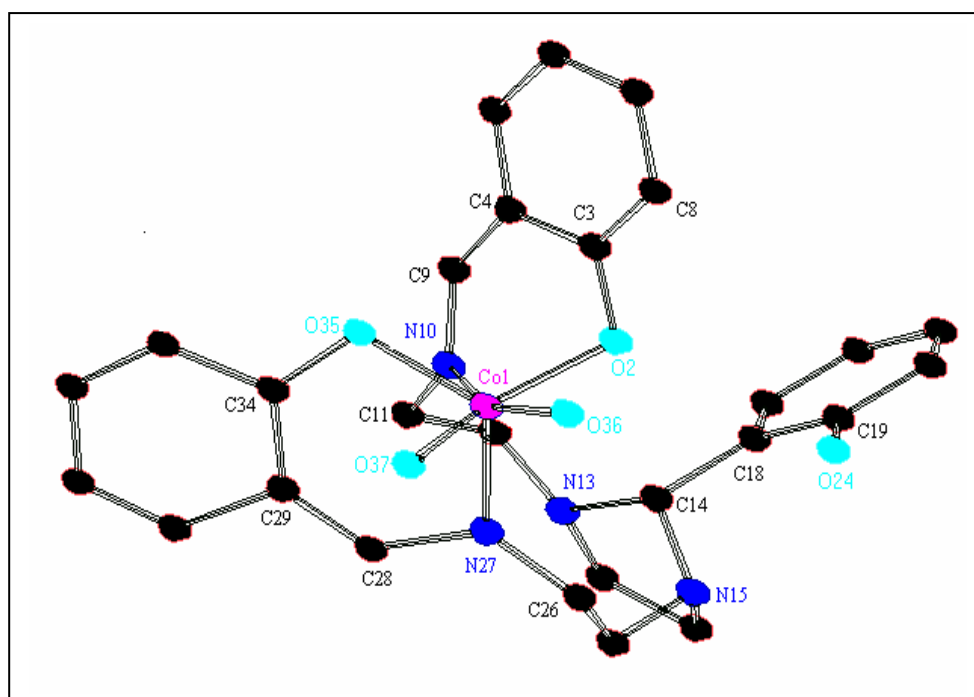


Fig. 34. Schéma structural du complexe [CoHL(H₂O)₂] (coordinnence 6)

IV. 2. Conclusion

L'étude de la modélisation moléculaire par le programme EMO des espèces complexées de Ni(II) et Co(II) trouvées par potentiométrie nous a permis d'obtenir des données sur les différentes contributions de l'énergie stérique minimisée, des données sur la structure et la géométrie optimisée de la molécule:

- La base de Schiff H_3L préfère se lier aux métaux centraux de façon tétradentate par les atomes d'oxygènes (O_2, O_{35}) et les atomes d'azotes des deux fonctions imines.
- Les complexes de Co(II) ont tendance à adopter une géométrie d'une coordinence six autour de l'ion central. Par contre, dans les complexes de Ni(II) l'environnement autour de l'ion central est carré plan.
- Les complexes de Co(II) en coordinence six ont des énergies stériques plus faibles que ceux de Ni(II) en coordinence quatre.
- Les chélates de Co(II) adoptent une géométrie octaédrique déformée où les deux oxygènes des molécules d'eau sont en *cis*.
- Le calcul des distances inter atomiques et les angles de valence montre que les complexes de type ML^- sont plus stables que ceux de type MHL .
- Les résultats trouvés par la modélisation moléculaire concernant la stabilité des complexes de Ni(II) et Co(II) sont en bon accord avec ceux trouvés par potentiométrie.

CHAPITRE V
Synthèse et caractérisation des
complexes à l'état solide

V. 1. Synthèse, propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de Zn(II), Ni(II) et Co(II)

Les réactifs utilisés sont des produits Fluka purs pour analyse.

Les complexes de zinc(II), de nickel(II) et de cobalt(II) avec le ligand H_3L ont été isolés à l'état solide par réactions de précipitation après agitation à température ambiante et par ajout de quelques gouttes de soude concentrée, lors du mélange d'une quantité de 2 mmole de sel métallique dissoute dans l'eau avec 1 mmole de ligand dissous dans un minimum d'éthanol.

Les complexes ainsi obtenus sont filtrés après 24 heures de repos afin d'obtenir le maximum de complexation, ils sont ensuite lavés à l'eau-éthanol et finalement séchés à l'étuve à 50°C.

Les complexes formés sont stables à l'air et à température ambiante. Ils sont peu solubles dans l'eau et dans la plupart des solvants usuels tels que le DMSO, la DMF, l'éthanol, le chloroforme et l'acétonitrile excepté le complexe de Zn(II) qui est soluble dans le dernier solvant.

Le tableau qui suit regroupe les valeurs de pH de formation, le rendement et la solubilité des complexes dans différents solvants.

Tableau 20. pH de formation, rendement et solubilité des complexes

Complexe	pH	Rendement (%)	Solubilité					
			DMSO	DMF	C ₂ H ₅ OH	CHCl ₃	H ₂ O	acétonitrile
Zn(II)	6	56	ps	ps	ps	ps	ps	s
Ni(II)	9	40	ps	ps	i	i	ps	ps
Co(II)	5,5	68	ps	ps	i	ps	ps	ps

s : soluble

ps : peu soluble

i : insoluble

Les données conductimétriques de ces complexes dans le DMSO à 10^{-3} M ont indiqué que ces chélates sont non électrolytes [92]. Les points de fusion des complexes sont supérieurs à 300°C .

Les propriétés physiques (couleur, température de fusion et conductivité) et l'analyse élémentaire des complexes de Zn(II), Ni(II) et Co(II) sont représentés dans le tableau 21.

Tableau 21. Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de Zn(II), Ni(II) et Co(II)

Complexe	couleur	P.F($^{\circ}\text{C}$)	Λ	exp (%)				
	M (g/mole)		($\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mole}^{-1}$)	(calculé)				
				C	H	N	M	$\text{H}_2\text{O}^{\text{hyd}}$
[Zn(H ₃ L)H ₂ O].3H ₂ O	Jaune claire	>300	23,06	54,36	4,90	8,92	11,10	8,75
C ₂₇ H ₃₆ N ₄ O ₇ Zn	593,99			(54,59)	(5,09)	(9,43)	(11,00)	(9,09)
[Ni(H ₃ L)(H ₂ O) ₂].4(H ₂ O)	Vert	>300	30,15	51,32	4,90	8,05	9,12	11,22
C ₂₇ H ₄₀ N ₄ O ₉ Ni	623,36			(51,81)	(5,43)	(8,95)	(9,38)	(11,51)
[Co(H ₃ L)(H ₂ O) ₂].3(H ₂ O)	Marron	>300	42,65	52,82	4,94	8,75	9,40	8,12
C ₂₇ H ₃₈ N ₄ O ₈ Co	605,56			(53,54)	(5,32)	(9,25)	(9,73)	(8,92)

$\text{H}_2\text{O}^{\text{hyd}}$: eau d'hydratation dégagée à 120°C

V. 2. Caractérisation des complexes

Les spectres infrarouge des complexes comparés à celui du ligand nous ont permis d'identifier les sites qui interviennent dans la formation des liaisons dans les chélates. Ainsi, la spectroscopie infrarouge nous a renseigné sur les structures [93] et les mouvements de vibration interne des molécules.

La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- ^1H) a servi dans la confirmation de la structure du complexe de Zn(II) proposée dans l'étude de la spectroscopie infrarouge. En revanche, la spectrophotométrie UV-Visible nous a renseigné sur l'environnement des ions de Ni(II) et Co(II) dans les chélates.

A l'état solide et en solution, à température ambiante et à basse température, les complexes des systèmes Ni- H_3L et Co- H_3L n'ont pas donné de signal RPE dans tout le domaine du champ étudié (0 à 10000 G). Ceci est dû éventuellement à un effet de relaxation (théorie de Kramer) du fait que les ions Ni(II) et Co(II) complexés se trouvent à l'état haut spin [6,16].

V. 2. 1. Spectrométrie Infrarouge

Les spectres des complexes sont représentés par les figures 35-37.

La bande de vibration d'élongation de la liaison OH phénolique observée à 3400 cm^{-1} sur le spectre du ligand est déplacée vers les grandes énergies avec un déplacement de 10 cm^{-1} pour le complexe de Zn(II) ainsi qu'un déplacement de 15 à 25 cm^{-1} vers les faibles énergies pour le complexe de Ni(II) et Co(II). Ceci prouve que les géométries de ces complexes sont différentes [94].

L'apparition de nouvelles absorptions (épaulements) entre 3400 et 3000 cm^{-1} montre la présence de l'eau coordinée dans les chélates [95].

Les faibles bandes observées entre 800 et 700 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons OH de l'eau coordinée [96,97].

La bande apparue vers 3500 cm^{-1} dans les spectres IR des complexes (**Fig. 35-37**) correspond à la vibration de la liaison OH dans les molécules d'eau d'hydratation [95].

Comparativement à la base de Schiff non coordinée la bande de vibration C=N dans les complexes Zn(II), Ni(II) et Co(II) s'est vu affaiblie et a subi un déplacement de 10 à 40 cm^{-1} vers les faibles énergies. Le même effet a été observé pour les liaisons C-N, avec un déplacement de 10 à 35 cm^{-1} vers les faibles énergies. Par contre, le nombre d'onde de la

bande de vibration de la liaison C-O dans les complexes s'est déplacé de 5 à 50 cm^{-1} vers les grandes énergies.

Les bandes situées dans le domaine 1700-1500 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements OH [98].

Des bandes de faibles intensités localisées entre 3000 et 2500 cm^{-1} , sont assignées aux vibrations des liaisons C-H des groupements CH et CH₂ dans les complexes, elles restent pratiquement inchangées par rapport à celles dans le spectre du ligand non complexé.

La coordination de la base de Schiff H₃L aux ions métalliques Zn(II), Ni(II) et Co(II) a entraîné l'apparition de nouvelles bandes correspondant aux vibrations des liaisons M-O et M-N.

Les bandes localisées entre 490 et 470 cm^{-1} et entre 580 et 510 cm^{-1} dans le spectre IR du complexe de Zn(II) (**Fig. 35**) sont attribuées aux liaisons Zn-O [99, 100] et Zn-N [101-103] respectivement.

Dans le spectre IR du complexe de Ni(II) (**Fig. 36**) nous avons observé l'apparition de nouveaux pics vers les faibles nombres d'onde de 600 à 400 cm^{-1} attribués aux liaisons Ni-O et Ni-N [104-106].

Les nombres d'ondes observés entre 600 et 400 cm^{-1} dans le spectre du complexe Co(II) (**Fig. 37**) sont dus aux vibrations des liaisons Co-O et Co-N [107]. La bande fine située au alentour de 510 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison Co-N [108].

Les résultats obtenus par la spectroscopie IR a prouvé que le ligand H₃L s'est lié au métal par les oxygènes des groupements OH ainsi par les azotes des groupements imines. En revanche, la présence d'une bande de vibration de la fonction OH sur les spectres des complexes indique que les métaux ne se sont pas coordonnés au moins avec un oxygène d'une fonction OH phénolique.

Les différents types de vibration dans les complexes et leurs nombres d'onde sont représentés dans le tableau 22.

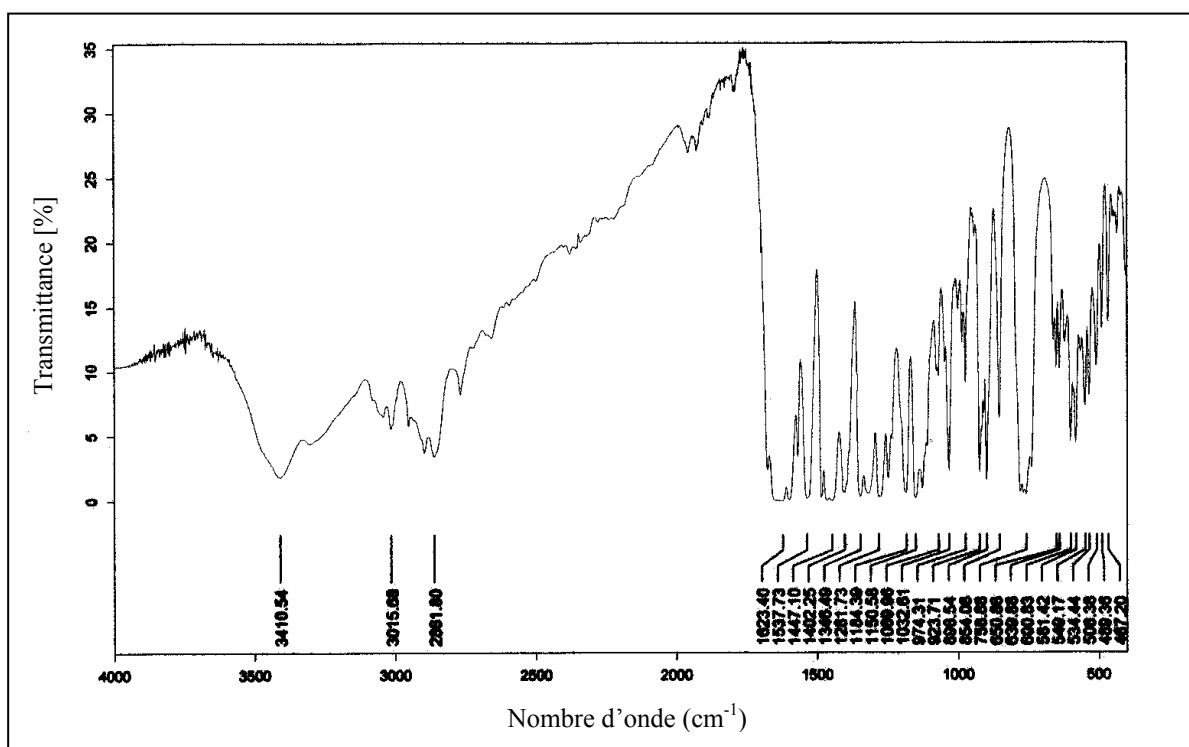
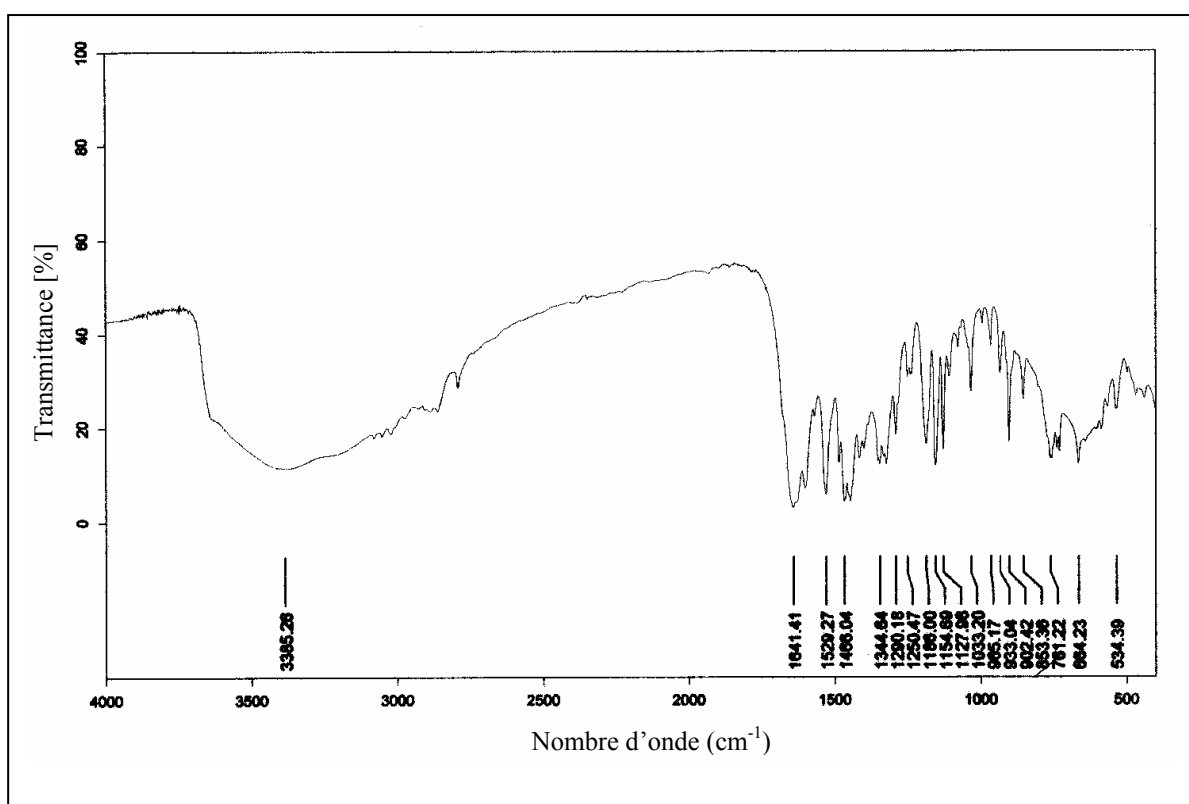
Tableau 22. Principales bandes IR des complexes de Zn(II), Ni(II) et Co(II)

Composé	$\bar{\nu}(\text{OH})_{\text{coor}}$	$\bar{\nu}(\text{OH})_{\text{hyd}}$	$\bar{\nu}(\text{OH})_{\text{él}}$	$\bar{\nu}(\text{OH})_{\text{déf}}$	$\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$	$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})$	$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_{\text{a}}$	$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_{\text{b}}$	$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_{\text{c}}$	$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_{\text{d}}$	$\bar{\nu}(\text{M}-\text{N})$	$\bar{\nu}(\text{M}-\text{O})$
H ₃ L	-	-	3400,00ℓ	1580,13m	1635,12i	1277,36i	1207,06m	1156,24m	1110,00m	1049,04i	-	-
Zn-H ₃ L	3390,00é	3500,00é	3410,54ℓ	1537,73i	1623,40f	1281,73m	1184,39i	1150,58f	1069,96f	1032,61i	549,17m	489,36m 467,20i
Ni-H ₃ L	3200,00é	3480,00é	3385,26ℓ	1529,27i	1600,00f	1290,18f	1186,00i	1154,69i	1127,98i	1033,20m	534,39f	440,00f
Co-H ₃ L	3200,00é	3420,00é	3375,00ℓ	1531,22i	1604,79f	1325,31i	1175,47m	1155,46i	1127,40i	1036,75i	524,96i	438,60f

a : **N-CH-N** ; b : **N-CH₂-CH₂-N** ; c : **N-CH₂-CH₂-N=CH** ; d : **CH=N-CH₂-CH₂-N** ;

i : intense ; m : moyenne ; f : faible ; é : épaulement ; ℓ : large ;

coor: coordination; hyd: hydratation; él: elongation; déf: deformation;

Fig. 35. Spectre IR du complexe Zn-H₃LFig. 36. Spectre IR du complexe Ni-H₃L

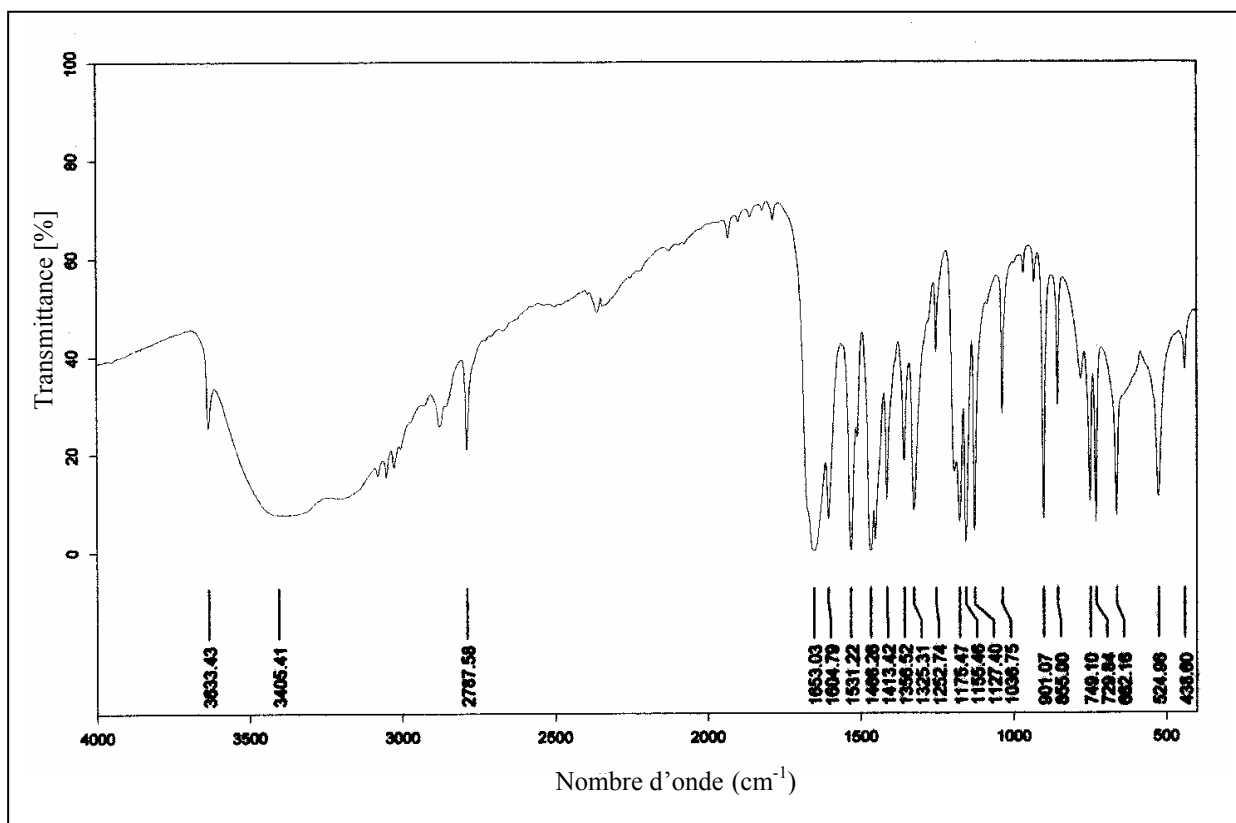


Fig. 37. Spectre IR du complexe Co-H₃L

V. 2. 2 Spectrométrie RMN-¹H du complexe de Zn(II)

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du complexe de Zn(II) en solution dans le DMSO, a permis l'identification du ligand polydentate dans ce complexe, mais sa mauvaise résolution ne nous permet pas de déterminer d'une manière rigoureuse les déplacements chimiques des différents types de protons dans la molécule du ligand liée au métal.

Le ligand polydentate H₃L est clairement identifié par l'apparition du massif situé entre 7,0 et 8,0 ppm correspondant à la résonance des protons des noyaux aromatiques [68].

Les signaux caractéristiques des groupements CH et CH₂ sont apparus dans le spectre du complexe (**Fig. 38**) avec des déplacements significatifs, ce qui révèle un changement dans la structure du ligand lors de la complexation [109].

Le signal observé vers 2,5 ppm est assigné à la résonance du proton du solvant (DMSO).

Un signal large apparaît vers 2,8 ppm caractéristique de la résonance magnétique des protons de H₂O de coordination [110], ceci confirme la présence des molécules d'eau coordonnées dans le complexe et qui a été montré par spectrométrie infrarouge.

Le pic situé vers 3,4 ppm est attribué à la résonance du proton de la molécule d'eau d'hydratation.

Le signal localisé vers 8,3 ppm est attribué à la résonance du proton du groupement imine [111]. Le déplacement de 0,1 ppm par rapport au signal du même proton dans le ligand seul montre que l'azote de la fonction imine s'est liée à l'ion central Zn(II).

Le pic qui apparaît vers 9,4 ppm dans le spectre du complexe et qui correspond à la résonance du proton du groupement OH n'a subi pratiquement aucun changement par rapport à celui du ligand, ceci confirme que la coordination éventuelle de l'ion métallique Zn(II) avec la base de schiff ne se réalise qu'avec deux atomes d'oxygène phénoliques.

Les déplacements chimiques des différents protons existants dans la molécule du complexe enregistré par rapport au TMS sont rapportés dans le tableau 23.

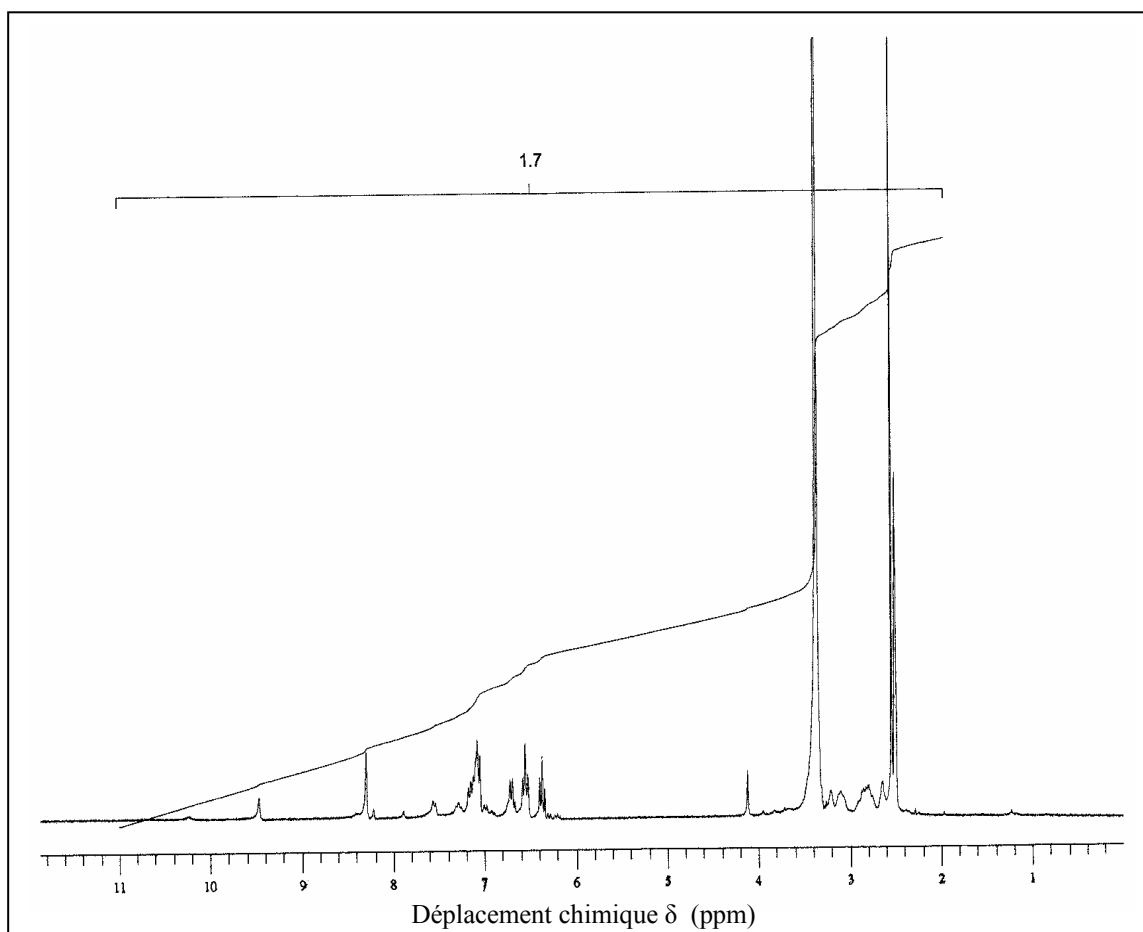


Fig. 38. Spectre RMN-¹H du complexe de Zn(II)

Tableau 23. Résultats RMN-¹H du complexe de Zn(II)

Type de proton	CH		H ₂ O _{coord}	CH ₂			C ₆ H ₄	OH
	1	2		1	2	3		
δ (ppm)	4,1	8,3	2,8	6,3-6,4	6,6-6,7	6,5-6,6	7,0-8,0	9,4-9,5

-N-CH(1)-N- ; -CH(2)=N- ; -N-CH₂(1)-CH₂(1)-N- ; -CH=N-CH₂(3)-CH₂(2)-N-

V. 2. 3. Spectrophotométrie d'absorption électronique

Les bandes d'absorption UV-Visible affectées au ligand et observées dans les spectres des complexes se sont déplacées de 20 à 45 nm vers les faibles longueurs d'onde. Ceci montre l'engagement du ligand dans la formation des complexes.

Les spectres UV-Visible des complexes de Zn(II), de Ni(II) et de Co(II) en solution pour différentes concentrations sont obtenus dans l'acétonitrile ou dans le DMSO et ils sont représentés dans les figures 39 à 43.

a. Complexe de Zn(II)

Les complexes de l'ion métallique Zn(II) de configuration électronique d¹⁰ sont diamagnétiques et leur géométrie ne peut pas être révélée par la spectrophotométrie UV-Visible [112]. En général les chélates de Zn(II) de couleurs jaunes clairs adoptent une forme tétraédrique [113,114].

Le spectre d'absorption électronique (**Fig. 39**) montre un épaulement vers 34482 cm⁻¹ (290 nm) et une bande autour de 27027 cm⁻¹ (370 nm). Ces absorptions peuvent être attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ [113].

b. Complexe de Ni(II)

Dans le domaine de l'ultra violet le spectre électronique d'absorption du complexe de Ni(II) en solution dans le diméthylsulfoxyde (**Fig. 40**) présente une bande vers 33890 cm^{-1} (295 nm) et une autre à 25641 cm^{-1} (390 nm), dues respectivement aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ au sein du ligand complexé.

Le spectre UV-Visible de ce complexe (**Fig. 41**) montre aussi trois bandes d'absorption dans le visible et le proche infrarouge dues aux transitions d-d.

Les absorptions localisées aux alentours de 23809 cm^{-1} (420 nm) et 18181 cm^{-1} (550 nm) correspondent aux transitions électroniques ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_3) et ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (ν_2) respectivement. La bande qui apparaît à 10040 cm^{-1} (996 nm) est assignée à la transition ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ (ν_1). Ceci indique une géométrie octaédrique autour du nickel(II) [115-116].

c. Complexe de Co(II)

Le spectre d'absorption du complexe de Co(II) (**Fig. 42**) révèle l'existence de trois bandes dans le domaine de l'ultra violet. Les bandes qui apparaissent vers 34482 cm^{-1} (290 nm) et 30303 cm^{-1} (330 nm) sont attribuées aux transitions intra ligand $\pi \rightarrow \pi^*$. Celle observée à 26315 cm^{-1} (380 nm) correspond à la transition de transfert de charge $n \rightarrow \pi^*$. Les deux absorptions situées dans le domaine du visible (**Fig. 43**) vers 17857 cm^{-1} (560 nm) et dans le proche infrarouge à 10179 cm^{-1} (983 nm) respectivement caractéristiques des transitions d-d ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ (ν_2) et ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ (ν_1). Ce résultat indique que le complexe de couleur marron de Co (II) est à haut spin et de géométrie octaédrique [117,118]. La valeur de $\bar{\nu}_2/\bar{\nu}_1$ (1,76) trouvée pour ce complexe confirme cette géométrie.

En utilisant les diagrammes de Tanabé-Sugano et les valeurs des énergies $\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_2$ correspondant aux absorptions nous avons pu déterminer la force du champ cristallin $10Dq$, le paramètre de Racah B et le paramètre néphelauxétique β [119] pour les complexes de Ni(II) et Co(II).

Le paramètre néphelauxétique β est calculé à partir de la relation suivante:

$$\beta = B_{\text{complexe}} / B_{\text{ion libre}}$$

Les bandes d'absorption électroniques des complexes et les valeurs des paramètres du champ cristallin $10Dq$, B et β sont donnés dans le tableau 24.

La diminution du paramètre de Racah B par rapport à la valeur de l'ion libre indique la coordination des ions métalliques au ligand.

L'augmentation de la valeur du paramètre néphelauxétique β en passant du complexe de Co(II) au complexe de Ni(II) peut s'expliquer par la diminution du caractère covalent en allant de Co(II) au Ni(II) .

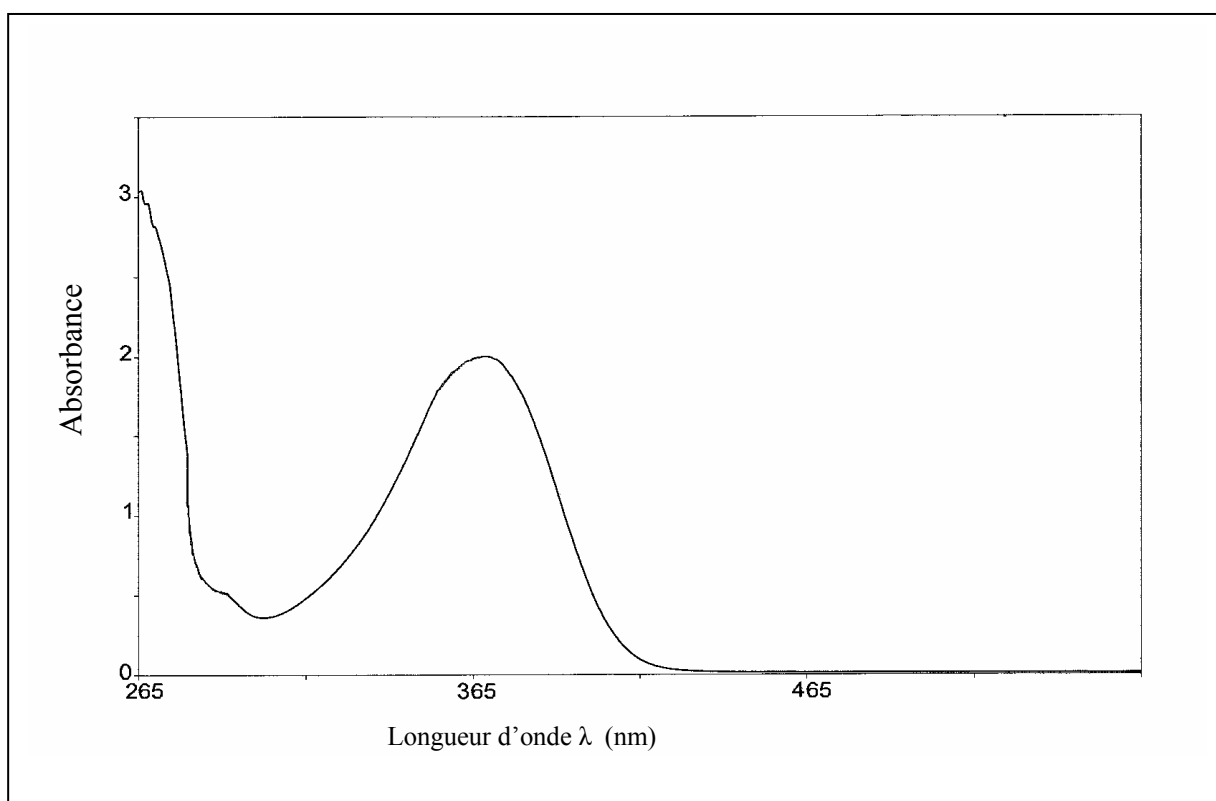


Fig. 39. Spectre UV-Visible du complexe de Zn(II) dans l'acétonitrile (Cuve = 1cm, $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$)

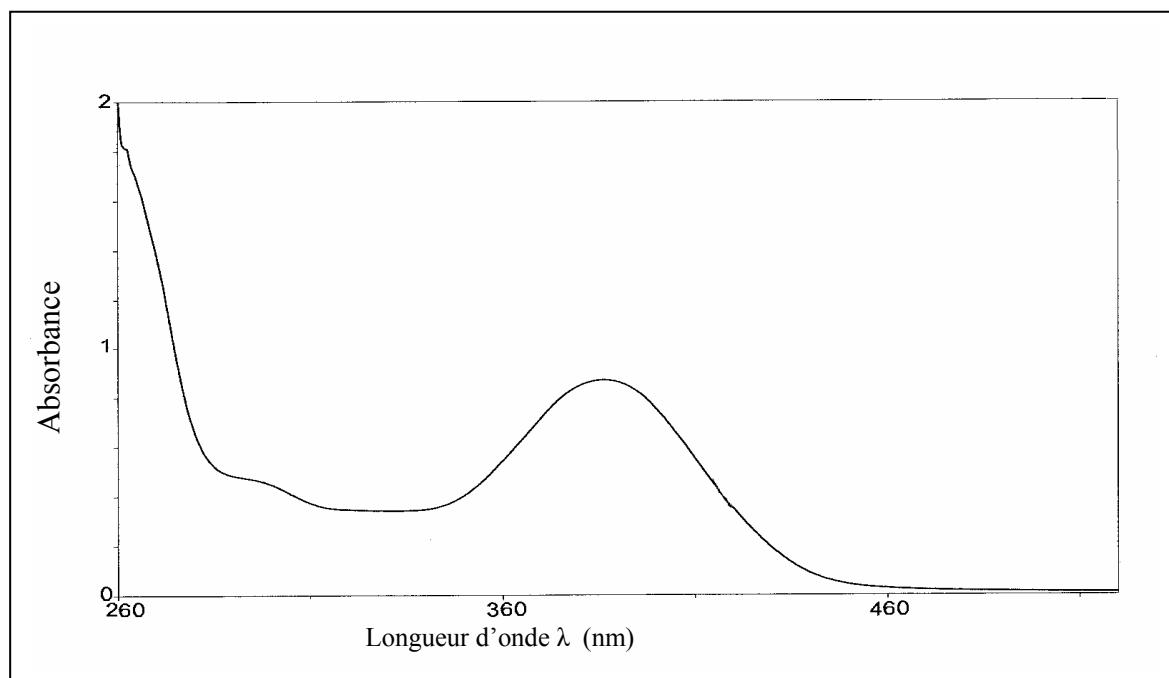


Fig. 40. Spectre UV-Visible du complexe de Ni(II) dans DMSO
(Cuve =1cm, $C = 7 \cdot 10^{-4} \text{M}$)

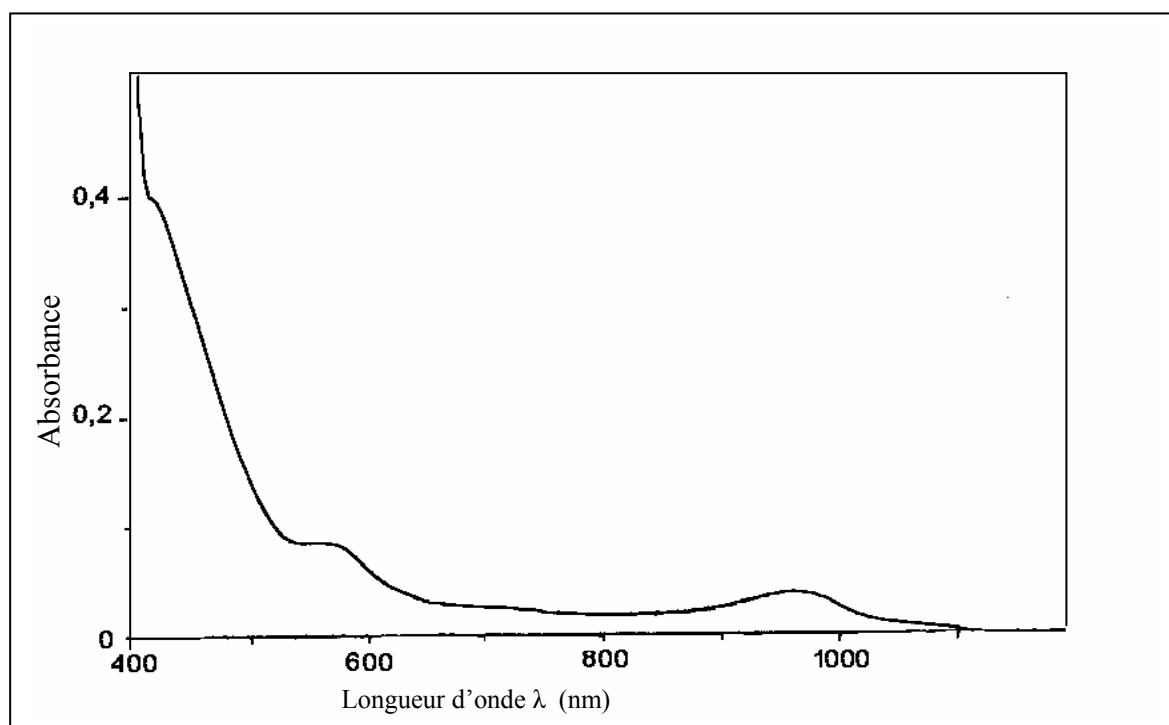


Fig. 41. Spectre UV-Visible du complexe de Ni(II) dans DMSO
(Cuve =1cm, $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$)

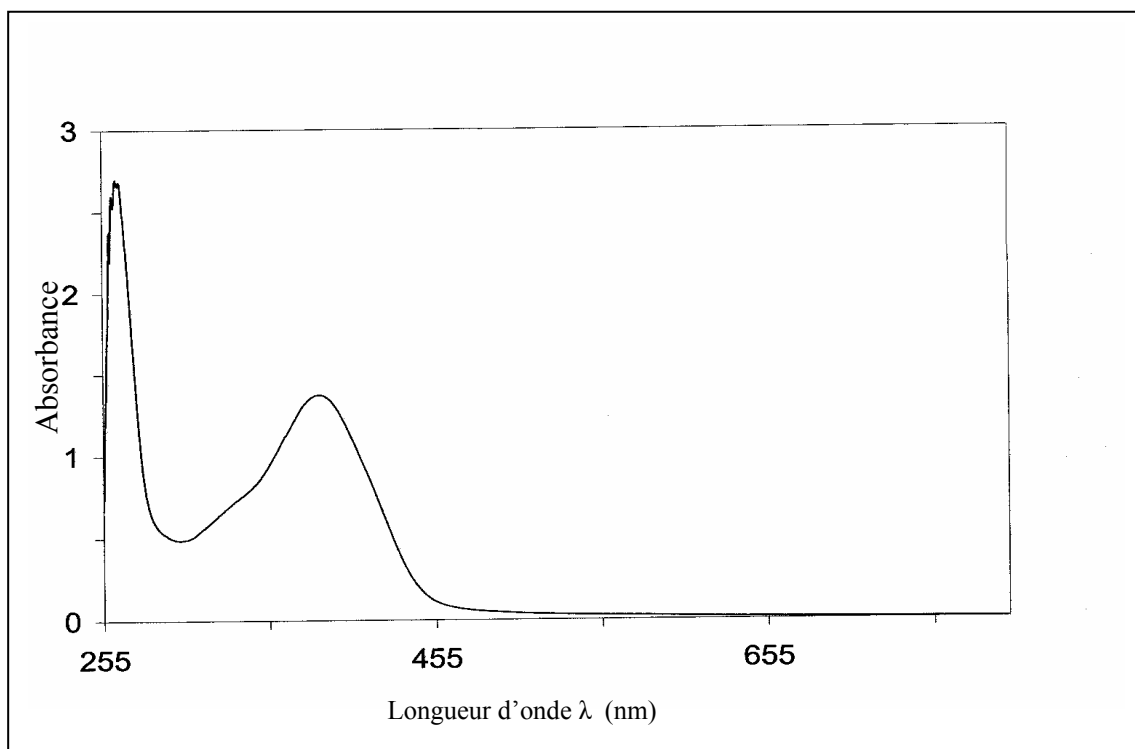


Fig. 42. Spectre UV-Visible du complexe de Co(II) dans DMSO
(Cuve = 1cm, $C = 6.10^{-5}M$)

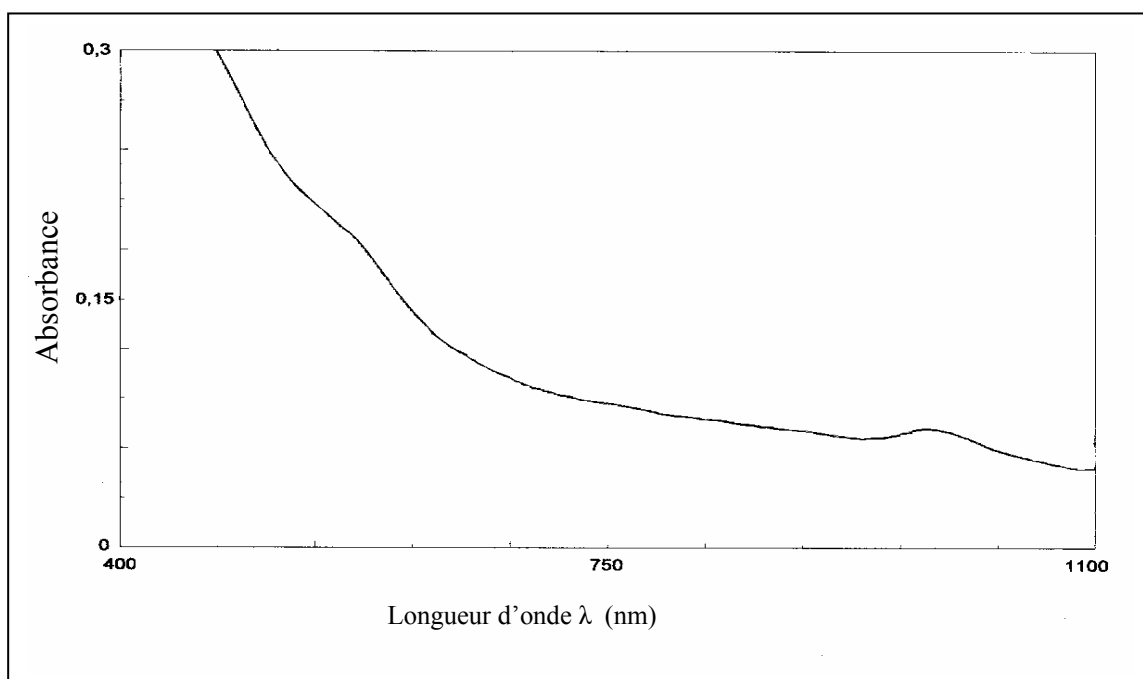


Fig. 43. Spectre UV-Visible du complexe de Co(II) dans DMSO
(Cuve = 1cm, $C = 10^{-3}M$)

Tableau 24. Transitions électroniques et paramètres de champ cristallin des complexes de Zn(II), de Ni(II) et de Co(II)

Complexe	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) ν (nm)	ϵ (l.mole ⁻¹ .cm ⁻¹)	transition électronique	$\bar{\nu}_2 / \bar{\nu}_1$	10 Dq	B	β
[Zn(H ₃ L)H ₂ O]3H ₂ O	34482 290 27027 370	1000 4000		-	-	-	-
[Ni(H ₃ L)(H ₂ O) ₂]4(H ₂ O)	33898 295 25641 390 23809 420 18181 550 10040 996	643 1243 400 85 28	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	1,81	10226	909	0,882
[Co(H ₃ L)(H ₂ O) ₂]3(H ₂ O)	34482 290 30303 330 26315 380 17857 560 10172 983	44500 12000 22333 178 66	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	1,76	9792	408	0,420

Les résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyse et les différentes techniques spectroscopiques de caractérisation suggèrent les schémas structuraux représentés dans les figures 46 à 48.

Dans le complexe de Zn(II), l'environnement de l'ion zinc(II) est tétraédrique dans lequel un site est occupé par une molécule d'eau de coordination, tandis que les trois autres sites sont occupés par le ligand à travers un atome d'azote de la fonction imine et deux atomes d'oxygène des fonctions phénoliques (**Fig. 44**).

Dans les complexes de Ni(II) et de Co(II), l'environnement des ions cobalt(II) et nickel(II) est octaédrique dans lequel deux sites de coordination sont occupés par deux molécules d'eau, les autres sites par les deux atomes d'azote des fonctions imines et les oxygènes des groupements phénoliques situés aux extrémités du ligand.

Les deux molécules d'eau de coordination sont en position cis dans les complexes $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ et $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (**Fig. 45 et 46**).

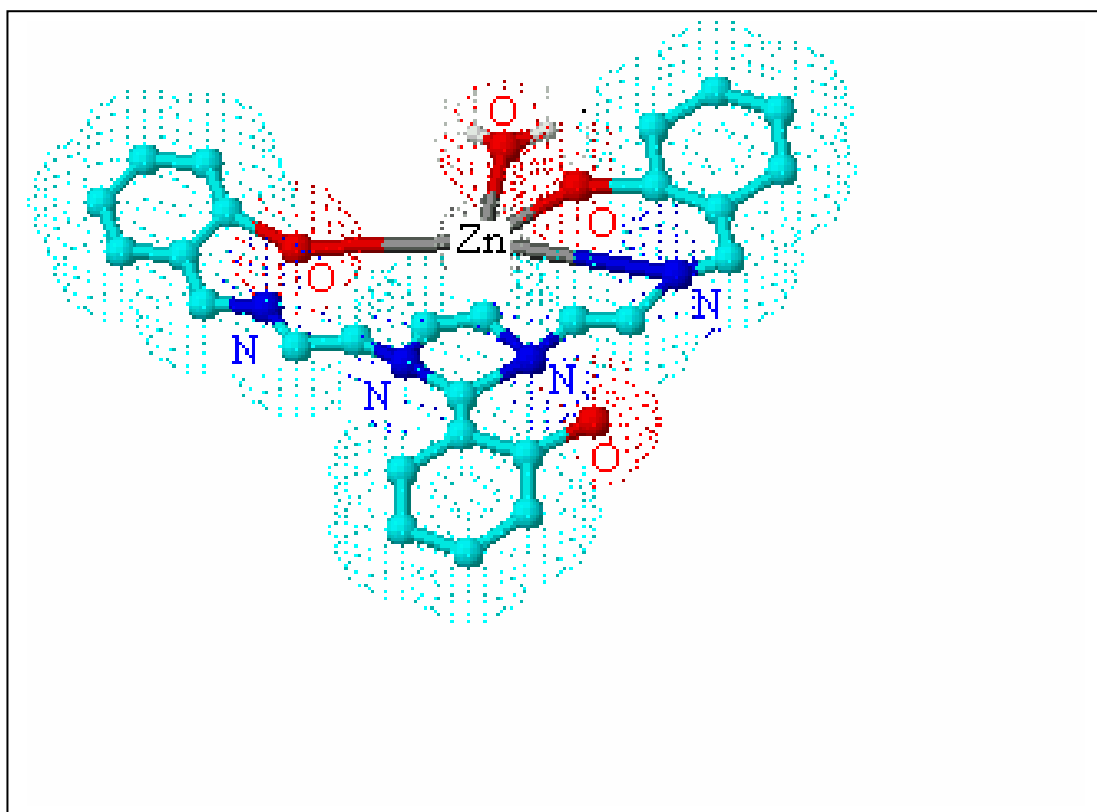


Fig. 44. Structure proposée pour le complexe $[\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

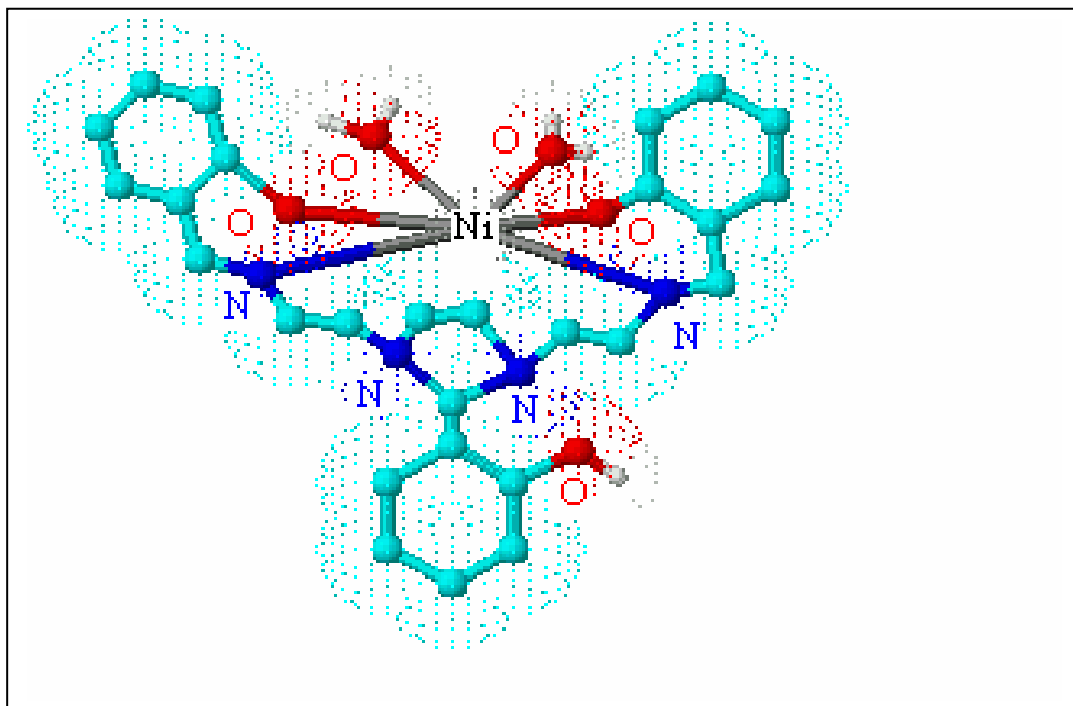


Fig. 45. Structure proposée pour le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

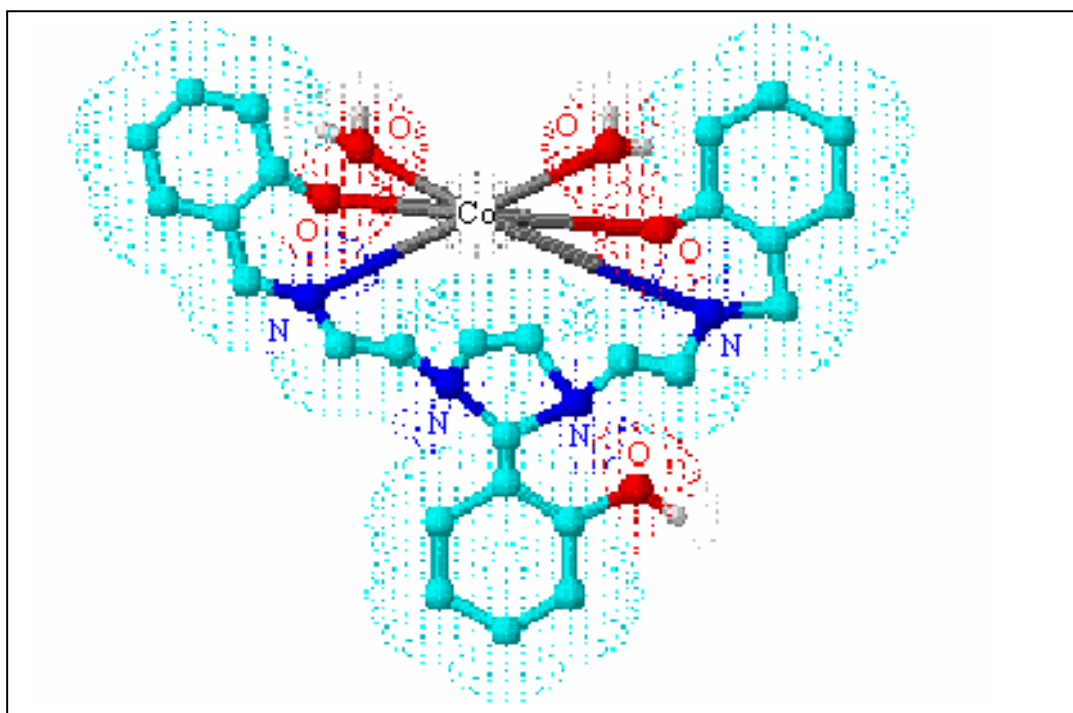


Fig. 46. Structure proposée pour le complexe $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

V. 3. Conclusion

Les complexes $[\text{Zn}(\text{H}_3\text{L})\text{H}_2\text{O}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à l'état solide ont été isolés par réactions de précipitation, caractérisés par les méthodes d'analyse (analyse élémentaire et conductimétrie) et par les techniques spectroscopiques telles que l'IR, l'RMN- ^1H et la spectrophotométrie UV-Visible.

La spectroscopie infrarouge nous a montré que le ligand se lie d'une façon tridentate dans le complexe de Zn(II), et d'une façon tétradentate dans les complexes de Ni(II) et Co(II) par les atomes d'oxygène et les atomes d'azote de la fonction imine.

Les spectres IR nous ont permis également de déduire l'existence des molécules d'eau de coordination et des molécules d'eau d'hydratation dans les complexes.

La résonance magnétique nucléaire du proton nous a conduit à l'identification des sites de complexation dans le complexe de Zn(II) et a confirmé les résultats de la spectroscopie IR.

La spectrophotométrie électronique d'absorption nous a renseigné sur l'environnement et la géométrie des chélates en interprétant les bandes d'absorption attribuées aux différentes transitions électroniques intra ligand, transfert de charge et transition d-d. Cette spectrophotométrie a indiqué une coordinence six ainsi une géométrie octaédrique déformée pour les complexes de Co(II) et Ni(II).

L'ensemble des résultats nous a permis de révéler une structure tétraédrique pour le complexe du système Zn- H_3L .

CONCLUSION GENERALE

Une étude à l'état solide d'un ligand polydentate base de Schiff H_3L a été réalisée par la diffraction aux rayons X, les spectrométries IR, RMN- 1H et la spectrophotométrie UV-Visible.

L'étude par DRX a montré que la base de Schiff H_3L cristallise dans le groupe spatial $P2_1/c$.

Une étude en solution du ligand H_3L et de ses complexes formés avec Zn(II), Ni(II) et Co(II) a été effectuée par potentiométrie à température ($25 \pm 0,1^\circ C$) et force ionique (0,2M) constantes. Cinq constantes de protonation ont été déterminées pour le ligand H_3L avec la méthode d'Irving et Rossotti.

Le programme informatique Sirko nous a confirmé les constantes de protonation du ligand et le calcul des constantes de stabilité des complexes qui se forment dans le domaine de pH allant de 2,5 à 10. Cette étude nous a amené à déduire les résultats suivants :

- Deux espèces monomères de type ML^- et MHL se sont formées pour Ni(II) et Co(II) et trois complexes de type ML^- , MHL et MH_2L^+ ont été trouvés pour Zn(II).
- La stabilité des complexes est classée selon l'ordre suivant : $Co(II) > Zn(II) > Ni(II)$.
- Les espèces complexes en solution sont réparties de la manière que les ML^- prédominent dans le domaine de pH basique et les complexes MHL prédominent dans la zone de pH acide.
- L'étude par UV-Visible des complexes en solution nous suggère l'environnement octaédrique pour les deux complexes de Ni(II) et Co(II).

L'étude de la complexation de ces métaux par la modélisation moléculaire nous a montré plusieurs modes de coordination possibles et nous a permis d'obtenir pour chaque complexe une géométrie optimisée ainsi qu'une énergie stérique minimale qui nous a confirmée l'ordre de la stabilité obtenu par potentiométrie pour les différentes espèces:

- La base de Schiff H_3L forme des complexes plus stables lorsqu'elle se lie d'une manière tétradentate aux ions centraux Ni(II) et Co(II).
- Les complexes du système Ni- H_3L adoptent une géométrie carrée plane par contre ceux du système Co- H_3L adoptent une géométrie octaédrique.

- Les énergies stériques trouvées par EMO sont en bon accord avec les constantes de formation globales déterminées par Sirko ; plus l'énergie stérique est faible plus la constante de stabilité est grande et l'espèce correspondante est plus stable.

La synthèse à l'état solide et la caractérisation des complexes de zinc(II), de nickel(II) et de cobalt(II) a été réalisée, l'analyse conductimétrique montre que tous les complexes formés sont non électrolytes et leur caractérisation par l'analyse élémentaire, la spectrométrie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du proton et la spectrophotométrie UV-Visible a montré que ces complexes sont de nature monomère et de formule générale $[M(H_3L)(H_2O)_x].y(H_2O)$.

L'analyse par IR a permis de déduire le mode de coordination du ligand H_3L aux ions métalliques. Le ligand se lie d'une manière tridentate au métal $Zn(II)$ par un atome d'azote de la fonction imine et par deux atomes d'oxygène des groupements phénoliques. H_3L se lie aux métaux $Ni(II)$ et $Co(II)$ d'une manière tétradentate par les deux atomes d'azote des fonctions imines et par deux atomes d'oxygène des fonctions phénoliques.

L'étude par RMN- 1H du complexe formé avec $Zn(II)$ a confirmé le mode de coordination du ligand par déprotonation des deux fonctions phénoliques et les résultats obtenus par IR.

L'étude par spectrophotométrie UV-Visible a permis de conclure que dans les complexes $[Ni(H_3L)(H_2O)_2].4H_2O$ et $[Co(H_3L)(H_2O)_2].3H_2O$ l'ion central a une coordinence six et présente une configuration électronique à haut spin.

L'analyse élémentaire et l'ensemble des résultats ont montré que le complexe $[Zn(H_3L)(H_2O)].3H_2O$ adopte une géométrie tétraédrique.

Enfin, ce travail offre de nouvelles perspectives, et il serait intéressant d'étudier le comportement électrochimique, les propriétés pharmacologiques et catalytiques de ces complexes.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1]. H. Siegel, *Metal Ions in Biological Systems*, **1** (1973).
- [2]. R. Williams, *Chem. Rev.*, **72**, 3, 203 (1972).
- [3]. H. Siegel, D. B. MC Cormick, *Accounts. Chem. Res.*, **3**, 201 (1970).
- [4]. R. J. P. Williams, *RIC (Roy.Inst.Chem.) Rev.*, **13** (1968).
- [5]. P. H. Hang, J. G. Keck, E. J. Lien and M. Mc Lai, *J. Med. Chem.*, **33**, 608 (1990).
- [6]. G. Wilkinson, «*Comprehensive Coordination Chemistry*», Pergamon, Oxford, Vol. 4, p. 634, Vol. 5, p. 687, 726, Vol. 6, p. 166-176, 494-5, 638 (1987).
- [7]. A. E. Tai, E. J. Lien, M. Mc Lai and T. A. Khwaja, *J. Med. Chem.*, **27**, 236 (1984).
- [8]. S. Djebbar-Sid, *Thèse de Doctorat d'Etat*, U. S. T. H. B. (1997).
- [9]. E. Hershkovitz, L. Printzman, Y. Segey, J. Levy and M. Phillip, *Horm. Res.*, **52**, 200-204 (1999).
- [10]. M. Van Caillie-Bertrand, *Traité de Nutrition Pédiatrique.*, Edition maloine, **6**, 177-182 (1993).
- [11]. N. X. Ninh, J. P. Thissen, L. Collette, G. Gerard, H. H. Khoi and J. M. Ketelsegers, *Am. J. Clin. Nutr.*, **63**, 514 -519 (1996).
- [12]. S. A. Hamdi, O. I. Nassif and M. S. Ardawi, *Arch. Androl.*, **38**, 543-253 (1997).
- [13]. A. Favier., *Rev. Prat.*, **43**, 146-151 (1993).
- [14]. Gmelins, «*Handbuch Der Anorganischen Chemie, Zink*», S. N. 32, Verlag Chemie, G. M. B. H. Weinheim, (1956).
- [15]. S. Lynn, F. H. Yew, K. S. Chen and K. Y. Jan., *Environ. Mol. Mutagen.*, **29**, 208-216 (1997).
- [16]. G. I. Stangl and M. Kirchgessner., *J. Nutr.*, **126**, 2466-2473 (1996).
- [17]. P. O'Brien and H. J. Salacinski., *Arch. Toxicol.*, **70**, 787-800 (1996).
- [18]. Wbal Jlukszo and KS Kasprazak., *Chem. Rev. Toxicol.*, **9**, 535-540 (1996).
- [19]. W. Li, Y. Zhao and I. N. Chou., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **140**, 461-470 (1996).
- [20]. A. Gennaro and E. Vianello, *J.Chem. Soc. Dalton. Trans*, 2091 (1993).
- [21]. T. Pandiyan, M. A. Rios Enriquez, S. Bernès and C. Duran de Bazua, *Polyhedron*, **18**, 3383 (1999).
- [22]. R. J. P. Williams, «*Bioinorganic Chemistry Trace Element : Evolution from Anaerobes to aerobes*», Springer-Verlag, New York (1998).
- [23]. J. Frastoda Silva and R. J. P. Williams, «*The Biological Chemistry of the Elements. The Inorganic Chemistry of Life*», Clarendon Press, Oxford, (1993).
- [24]. J. R. Lancaster, Jr., *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH, Weinheim (1988).
-

-
- [25]. J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado and G. Mena, *Coord. Chem. Rev.*, **67**, 119 (1992).
- [26]. C. J. Burrows, J. G. Mulki, G. T. Poulter and S. E. Rokita, *Acta. Chem. Scand.*, **50**, 337 (1996).
- [27]. A. L. Nivorozhkin, H. Toftlund, P. L. Jorgensen and L. E. Nivorozhkin, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1215 (1996).
- [28]. P. Pascal, «*Nouveau Traité de Chimie Minérale.*», Masson et Cie, Vol (17), 1-536 (1963).
- [29]. Kirk-Othmer, «*Encyclopedia of Chemical Technology.*», 4^e edition, John Wiley and Sons, New York (1993).
- [30]. F. Pillière, *Archives des Maladies Professionnelles*, **51**, 413-417 (1990).
- [31]. N. L. Sprince, *Am. Rev. of Respiratory Diseases*, **138**, 1220-1226 (1988).
- [32]. Y. Kusaka, *British Journal of Industrial Medicine*, **43**, 474-485 (1986).
- [33]. B. Gheysens, *Chest*, **88**, 740 (1985).
- [34]. A. Leonard and R. Lauwerys, *Mutation Research*, **239**, 17-27 (1990).
- [35]. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley Eestorn, New York, 3rd edn, 880,888 (1972).
- [36]. Van Nostrand, Rein Hold and M. T. Beck, «*Chemestry of Complex Equilibria.*», Edit. Ellis Horwopod Lmitted, (1980).
- [37]. A. E Martell et R. G Moteraitis, Edit . VCH, (1988).
- [38]. Oum-Saad Boudjemline, *Thèse de Magister*, Université de Setif, (1996).
- [39]. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich and J. P. Deloume, *J. Mol. Struct.*, **121**, 569 (2001).
- [40]. X. Do Than, S. Djebbar-Sid, S. Ducheme, O. Benali-Baitich, G. Bondand, M. A. Khan, *Biol. Rhythm. Res.*, **32**, 423 (2001).
- [41]. X. Do Than, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, G. Pehu, M. A. Khan and G. Bouet, *Anticancer. Res.*, **20**, 4639 (2000).
- [42]. H. Hall, C. B. Lackey, T. D. Kistler, R. W. Durham, E. Jouad, M. A. Khan, X. Do Than, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich and G. Bouet, *Die Pharmazie*, **55**, 937 (2000).
- [43]. N. Tidjani.-Rahmouni, S. Djebbar-Sid, N. Chenah and O. Benali-Baitich, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29**, 979 (1999).
- [44]. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich and J. P. Deloume, *Transition. Met. Chem.*, **23**, 443 (1998).
- [45]. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, M. Khan and G. Bouet, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27**, 1219 (1997).
- [46]. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich and J. P. Deloume, *Polyhedron*, **14**, 2175 (1997).
-

- [47]. J. Basset, R. C. Denny, G. H. Jeffery and J. Mendham, *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis ; Longman*, **4**, London (1978).
- [48]. Merck, «*Méthodes d'Analyses Complexométriques par les Titriplex* » Darmstadt.
- [49]. V. I. Vetrogen, N. G. Lukyanenko, M. G. Schwing-Weill and E. Arnaud-Neu, *Talanta*, **41**, 2105 (1994).
- [50]. B. Bleive, G. Legsei, R. Lai, *J. Mol. Struc*, **345**, 245 (1995).
- [51]. B. Bleive, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Faculté St-Jerome, 13397 Marseille Cedex 20, France.
- [52]. A. Zinelabedine, A. Bouraoui, M. Fathallah, F. M'Henni, B. Bleive, R. Gallo, *J. Mol. Struc.*, **286**, 267 (1993).
- [53]. A. I. Vogel, « *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis* », Longmans, London (1961).
- [54]. Silverstein, Bassler et Morill, « *Spectrometric Identification of Organic Compounds* », John Wiley et Sons, Edit. New York.
- [55]. S. P. Wolf, R. T. Dean., *J. Biochem.*, **234**, 399 (1986).
- [56]. G. A. Lawrance, M. Maeder, M. A. O. Leary, B. W. Skelton and A. H. White, Aust ; *J. Chem.*, **44**, 1230 (1996).
- [57]. F. A. Anderson and K. A. Jensen, *J. Mol. Struct.*, **60**, 169 (1980).
- [58]. K. B. Gudasi and T. R. Goudar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30**, 1864 (2000).
- [59]. K. H. Reddy, G. Krishnaiah and Y. Srenivasulu, *Polyhedron*, **10**, 2790 (1991).
- [60]. G. Gros and J. P. Laurent, *Inorg. Chem. Acta*, **142**, 115 (1988).
- [61]. N. S. Birader and V. H. Kullarni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3781(1971).
- [62]. K. K. Narang and V. P. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26**, 194 (1996).
- [63]. Xiao-Min Zhang, Xiao-Zeng You and Xin Wang , *Polyhedron*, **15**, 11, 1793 (1996).
- [64]. J. Csaszar, *Acta Chimica Hungarica*, **128**, 255 (1991).
- [65]. I. Karatas, G. Irez and M. Sezgin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21**, 1037 (1991).
- [66]. J. P. Costes, G. Commenges and J. P. Laurenr, *Inorg. Chim. Acta.*, **134**, 240 (1987).
- [67]. B. Erk, A.Dilmac,Y. Baran and A. Balaban, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30**, 1932 (2000).
- [68]. Y. Mederbel-Bouzaghti, A. Mesli et J. P. Montheard, *J. Soc. Alg. Chim*, **13**, 15, (2003).
- [69]. K. K. Narang and M. K. Singh, *Inorganica Chimica Acta*, **131**, 243 (1987).
- [70]. Xiang Shi Tan and Wen Xia Tang, *Polyhedron*, **15**, 2089 (1996).
- [71]. Z. Travnicek, R. Pastorek, Z. Sindelar and J. Kamenicek, *Polyhedron*, **15**, 2979 (1996).
- [72]. G. Douhert, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1415 (1967).

- [73]. H. M. Irving et Rossotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2904 (1954).
- [74]. T. Kiss, P. Buglyo, D. Sanna, G. Micera, P. Decock, D. Dewaele, *Inorganica Chimica Acta*, **239**, 145 (1995).
- [75]. P. Souchay, N. Israilly and P. Gouzezh, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **12**, 3917 (1966).
- [76]. J. Inczedy, « *Analytical Application of Complex Equilibria* », Ed. J. Wiley, New York, (1976).
- [77]. R. Osterberg, *Acta Chemica Scandinavica*, **19**, 1445 (1965).
- [78]. A. L. R. Merce, B. Szpoganiez, R. C. Dutra, M. A. Khan, X. Do Than and G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.*, **73**, 168 (1999).
- [79]. A. L. R. Merce, B. Szpoganiez, R. C. Dutra, M. A. Khan, X. Do Than and G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.*, **71**, 88 (1998).
- [80]. N. Nakamoto, « *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* », Wiley, New York (1970).
- [81]. D. K. Dwivedi, *Current Science*, **57**, 1239 (1988).
- [82]. F. A. Cotton and G. Wilkinson, « *Advanced Inorganic Chemistry* », Wiley Interscience, New York, 916 (1976).
- [83]. H. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
- [84]. M. Khan, G. Bouet, F. Vierling, J. Meullemestre and M. J. Schwing, *Transition. Met. Chem.*, **21**, 213 (1996).
- [85]. M. Saladini, D. Iacopino and L. Menabue, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **78**, 361(2000).
- [86]. E. J. Corey and J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2620 (1959).
- [87]. S. Ghalem, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Tlemcen (1998).
- [88]. G. R. Brubaker and D. W. Johnson, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 53 (1989).
- [89]. J. E. Williams, P. J. Strong, and P. Vonr. Schleyer, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 531(1968).
- [90]. N. L. Allinger, Calculation of Molecular Structures and Energy by Force Field Methods. *Advance in Physical Organic Chemistry.*, **13**, 1-82 (1973).
- [91]. F. Mathey and A. Sevin, « *Introduction à la Chimie Moléculaires Elements de Transition* », Eddition Marketing., 34 (1991).
- [92]. W. J. Greary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [93]. S. P. Wolf, R. T. Dean., *J. Biochem.*, **234**, 399 (1986).
- [94]. R. Seshadri. Naidu, A. Raghava. Naidu, *Chem.Sci.*, **89**, 420 (1980).
- [95]. A. Adkhis, O. Benali-Baitich, M.A. Khan and G. Bouet, *J. Soc. Alg. Chim.*, **13**, 244 (2003).

- [96]. N. V. Takkar and J. R. Takkar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30**, 1879 (2000).
- [97]. P. R. Shukla, V. K. Singh, A. M. Jaiswal and N. Gopal, *J. Ind. Chem. Soc.*, **60**, 321(1983).
- [98]. Si-Wei Zhang Liao, Zong Hui Jiang-Lin Wang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26**, 1109 (1996).
- [99]. G. T. Behnke and K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, **6**, 433 (1967).
- [100]. C. Djordjevic, *Spectrochim. Acta.*, **17**, 448 (1961).
- [101]. N. S. Biradar, M. D. Patil and T. R. Goudar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1437 (1975).
- [102]. C. P. Parabhakaran and C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3315 (1969).
- [103]. J. R. During, B. R. Mithchell, D. W. Sink, J. N. Wills and A. S. Wilson, *Spectrochem. Acta.*, **23**, 1121 (1967).
- [104]. Z. Tranineck, R. Pastorek, Z. Sindelar and J. Kamenenicek, *Polyhedron*, **15**, 2975 (1996).
- [105]. M. Adediran Mesubi and B. Ayo Omotowa, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23**, 213 (1993).
- [106]. F. A. Andersen and K. A. Jensen, *J. Mol. Struct.*, **60**, 165 (1980).
- [107]. N. V. Thakkar and J. R. Thakkar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30**, 1871(2000).
- [108]. A. Adkhis, O. Benali-Baitich, M. A. Khan and G. Bouet, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **30**, 1851(2000).
- [109]. S. Groni, *Thèse de Magister*, U.S.T.H.B (2002).
- [110]. S. Aomraoui, *Thèse de magister*, U.S.T.H.B (2003).
- [111]. S. A. Pardhy, S. Gopirathan and C. Gopirathan, *Ind. J. Chem.*, **19**, 130 (1980).
- [112]. H. Wittmann, V. Raad, A. Scharm, J. Palackmeyer and J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem*, 1939 (2001).
- [113]. M. T. H. Tarader, K. Teng. Jin, Akaren. Crousse, A. M. Ali, B. M. Yamin and H. K. Fund, *Polyhedron.*, **21**, 2250 (2002).
- [114]. A. Syamal, M. M. Singh and D. kumar, *React Funct. Polymers.*, **39**, 34 (1999).
- [115]. K. G. Ragunathan and P. K. Bharadwaj, *J. Chem. Sos. Dalton Trans.*, 2969 (1992).
- [116]. M. K. Patel, N. H. Patel, K. N. Patel and M. N. Patel, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30**, 1955 (2000).
- [117]. M. K. Patel, K. N. Patel, N. H. Patel and M. N. Patel, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30**, 1969 (2000).
- [118]. M. Athar and N. Ahmad, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **17**, 713 (1987).
- [119]. A. B. P. Lever, « *Inorganic Electronic Spectroscopy* » Elsevier, 2nd Edition, Volume 33, (1984).