

**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

Mme AIT-RAMDANE-TERBOUCHE

SUJET

**Préparation, Stabilité et Propriétés Electrochimiques
des complexes d'Eléments de Transition avec des
Ligands Dérivés d'Aryloxazole**

Soutenu publiquement le : 2010, Devant le jury composé de:

Mr. A. KHOUIDER	Professeur, U.S.T.H.B	Président
Mme. S. DJEBBAR	Professeur, U.S.T.H.B	Directrice de thèse
Mme. R. NEDJAR	Professeur, U.S.T.H.B	Examineur
Mr. M. BOUFATIT	Maître de conférence, U.S.T.H.B	Examineur
Mme. F. DERRIDJ	Docteur, U.M.M.T.O	Invitée

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B.

Tout d'abord, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Madame S. DJEBBAR Professeur à l'U.S.T.H.B. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir donné la possibilité de travailler au sein de son groupe. Je la remercie de m'avoir fait confiance durant ces deux années, d'avoir été aussi enthousiaste dans nos recherches et d'avoir toujours été disponible. Je lui témoigne un profond respect pour ses qualités non seulement scientifiques qui m'ont permis d'apprendre énormément, mais aussi pour ses qualités humaines.

Je remercie également le Professeur O. BENALI-BAITICH, Directeur du Laboratoire d'Hydramétalurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire, pour sa gentillesse et ses conseils.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur A. KHOUIDER, Professeur à l'U.S.T.H.B qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Madame R. NEDJAR, professeur à l'U.S.T.H.B pour avoir mobilisé son temps et ses compétences pour examiner ce travail.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur M. BOUFATIT Maître de Conférence à l'U.S.T.H.B et je le remercie vivement d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail. J'exprime ma vive reconnaissance à Madame F. DERRIDJ, Maître de Conférence à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-ouzou, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Ma reconnaissance va également à Monsieur Didier HOUCARD, Maître de conférence HDR à l'école National Supérieur de Chimie de Rennes (Equipe Matière Condensée et Système Electroactifs, UMR CNRS n°6226 (Laboratoire Sciences Chimiques de Rennes) et son équipe de m'avoir permis l'enregistrement des spectres RMN-¹H et RMN-¹³C, ainsi que des voltamogrammes.

Mes plus grands remerciements vont bien évidemment à Achour, mon mari pour son soutien pendant mes périodes de doutes, et ces encouragements répétés.

Je n'oublie pas tous mes amis et collègues pour leur soutien amical et moral, je cite particulièrement, Drifa, Karim, Afaf , Nabila, Karima, Sihem, Fatiha, Mohammed Nourdine et sabah, qu'ils soient assurés de ma profonde amitié et ma profonde sympathie.

Enfin, je remercie toute personne m'ait aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et que j'ai involontairement oublié de citer le nom.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mon cher mari et mon fils Masten

A ma famille et belle famille

A tous ceux qui me sont chers



Sommaire

Introduction.....	1
Chapitre I: Partie expérimentale	
I. 1. Méthodes utilisées pour l'étude en solution.....	5
I. 1. 1. Méthode de pH-métrie.....	5
I. 1. 2. Méthode d'interprétation numérique (programme Sirko).....	9
I. 2. Méthodes utilisées pour l'étude à l'état solide.....	14
I. 2. 1. Microscopie optique.....	14
I. 2. 2. Analyses élémentaire.....	14
I. 2. 3. Analyse conductimétrique	15
I. 2. 4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	16
I. 2. 5. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	16
I. 2. 6. Spectrophotométrie d'absorption électronique.....	18
I. 2. 7. Point de fusion.....	18
I. 2. 8. Voltamétrie cyclique	18
Chapitre II: Synthèse, analyse et caractérisation des ligands	
II. 1. Synthèse des ligands.....	24
II. 2. Propriétés physiques et analyse élémentaire des ligands.....	24
II. 3. Caractérisation des ligands par les méthodes spectroscopiques.....	25
II. 3. 1. Spectrométrie infrarouge.....	25
II. 3. 2. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	27
II. 3. 2. 1. Spectrométrie RMN- ¹ H.....	27
II. 3. 2. 2. Spectrométrie RMN- ¹³ C.....	29
II. 3. 2. 3. Interprétation des spectres 2D.....	31
II. 3. 3. Spectrophotométrie UV-Visible.....	33
Chapitre III: Etude en solution des complexes formés avec Ni (II) et Cu (II)	
III. 1. Etude potentiométrique des ligands	34
III. 1. 1. Interprétation des courbes de titrages des ligands	34
III. 1. 2. Calcul des constantes de protonation des ligands par le programme Sirko.....	36
III. 1. 3. Répartition des espèces des ligands en fonction de pH	37

III. 2. Etude potentiométrique des complexes.....	38
III. 2. 1. Titration des complexes de Ni(II) et Cu(II).....	38
III. 2. 2. Détermination des constantes de stabilité des complexes.....	41
III. 2. 3. Répartition des espèces des complexes du nickel(II) en fonction de pH.....	43
III. 2. 4. Répartition des espèces des complexes du cuivre (II) en fonction de pH.....	43
Chapitre IV : Synthèse, analyse et caractérisation des complexes	
IV. 1. pH optimums de la complexation.....	47
IV. 2. Synthèse des complexes.....	49
IV. 3. Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes	50
IV. 4. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques...52	
IV. 4. 1. Spectrométrie infrarouge des complexes.....	52
IV. 4. 2. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire.....	56
IV. 4. 2. 1. Spectrométrie RMN- ¹ H des complexes.....	56
IV. 4. 2. 2. Spectrométrie RMN- ¹³ C des complexes.....	58
IV. 4. 3. Spectrophotométrie d'absorption électronique des complexes.....	60
IV. 5. Etude électrochimique des complexes par voltamétrie cyclique.....	70
IV. 5. 1. Comportement électrochimique des ligands.....	70
IV. 5. 2. Comportement électrochimique des complexes du nickel.....	72
IV. 5. 3. Comportement électrochimique des complexes du cuivre.....	74
Conclusion générale	79
Bibliographie	81
Liste des figures	87
Liste des tableaux	90

Introduction

Introduction

La chimie des complexes de métaux de transition a fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces dernières années [1-4]. Elle a connu un développement spectaculaire du fait de ses nombreuses applications en catalyse, de l'étude des sites actifs des métalloprotéines et de la perspective de l'émergence de composants moléculaires adaptés au traitement de l'information [5].

Le rôle joué par l'ion métallique dans une réaction biologique d'une métalloprotéine peut être renforcé comme il peut être affaibli par un petit changement dans la structure du ligand; ce changement influe sur l'activité redox de l'ion métallique dont le potentiel peut être modifié par la variation des substituants sur le ligand, par la taille, le nombre et la nature des atomes donneurs du ligand.

Par le choix adéquat du ligand, on peut obtenir des informations meilleures sur les facteurs qui modifient la sphère de coordination et les propriétés électroniques de l'atome central dans le but de faire correspondre certaines caractéristiques avec le comportement du produit naturel [6-9].

Les complexes métalliques des ligands de sites donneurs azote (N) et soufre (S) ont attiré une attention considérable [10] en raison de leurs propriétés physico-chimiques, activités biologiques intéressantes et comme modèles de sites actifs de métallo enzyme. Il est bien connu que les atomes de N et de S jouent un rôle principal dans la coordination des métaux aux sites actifs de nombreux métallo-biomolécules.

Le thiophène est le plus aromatique des noyaux hétérocycles à cinq chaînons et ainsi unique en termes des propriétés électroniques, chimiques, stabilité et réactivité qui ont fait l'objet de nombreuses études. Les dérivés de thiophène ont été appliqués dans le domaine de recherche sur les supraconducteurs. Ils sont utilisés dans des applications cliniques en tant que produits potentiellement thérapeutiques [11]. Ces composés montrent des activités biologiques et ont été utilisés dans le domaine pharmaceutique [12].

Les ligands bidentates ou polydentates basés sur les polythiophènes sont des composés utiles pour la chimie organométallique et la catalyse ou pour la préparation des matériaux en raison de leur coordination et des propriétés électroniques spécifiques [13]. Les propriétés électriques et optiques inhabituelles des polythiophènes ont stimulé une recherche intense

pour le développement de nouveaux matériaux au cours des années 1990. De nombreux types de structure au sein de la famille thiophène ont été étudiés en vue de modifier les propriétés électroniques et d'améliorer la stabilité de l'environnement de ces matériaux [14, 15].

Le ligand thiophène-2-carboxylate est considéré comme étant un agent très complexant. Une caractéristique intéressante de ce ligand et ces dérivés est la présence de trois sites de coordination possibles (deux atomes d'oxygène carboxylique et un soufre hétérocyclique).

En plus, les dérivés de ce ligand ont un intérêt considérable dans la recherche sur le mode de coordination de la liaison ligand-métal [16]. En particulier, l'acide thiophène-2-carboxylique a été intensivement étudié dans les systèmes biologiques, qui empêchent le transfert métabolique du calcium hors de l'os et ainsi réduisent le processus de la résorption d'os [17]. Des complexes organométalliques de thiophène-2-carboxylate et de leurs dérivés hétérocycliques avec niobium, tantale, zirconium, titane et ruthénium ont été synthétisés et leurs effets anticancéreux ont été étudiés [18-20]. Des complexes du thorium et du fer contenant ce ligand ont été étudiés par Singh et al. [21] et Furuta et Nishiyama [22]. En revanche, jusqu'à présent l'étude de la résolution structurale sur monocristaux des complexes de thiophène-2-carboxylate est très limitée [23-27]. Les interactions de métal-ligand (M-L), où M est les métaux de la série 3d, ont été étudiées par titration potentiométrique et méthodes spectroscopiques par Sandhu et al. [28].

Récemment, les complexes de thiophène carboxylate ont suscité l'attention considérable, mais seulement un complexe mixte de thiophène carboxylato [29] et sept complexes de 2-thiopheneacetate ont été structurellement caractérisés [11, 23, 30, 31].

Les complexes organométalliques des dérivés de bithiophène ont constitué la base de nombreuses études en raison de leurs applications dans les domaines des polymères conducteurs et l'optique non linéaire [32]. Des études sur la synthèse, propriétés et structure de quelques complexes de bithiophène de chrome, du tungstène, manganèse et du fer ont été faites [33].

Le cuivre (II) est un ion biologiquement essentiel, et ses complexes sont déjà dans la pratique médicale pour traiter de nombreuses maladies [34-38]. Ces complexes avec les dérivés de thiophène ont une activité biologique intéressante [38]. En effet, les activités

biologiques de ces complexes sont liées à leurs propriétés redox [39]. Certains complexes de cuivre ont les aptitudes de superoxyde dismutase (SOD) et nucléases chimiques [40].

Plusieurs complexes du cuivre (II) avec de nombreux ligands dérivés de thiophène tels que le thiophène carboxylique et l'acide 2-thiophenacetic [41] ont été préparés et ont été utilisés comme anti-inflammatoire [42, 43] et antioxydants [44, 45]. Le cuivre est considéré comme un élément bioessentiel avec des caractéristiques chimiques uniques et une toxicité importante [46], qui par sa présence à dose élevée provoque une accumulation du cuivre dans le foie et les organes nobles conduisant à différentes maladies telles que l'hépatite et la cirrhose. Il apparaît avec une faible concentration dans le plasma et les tissus par rapport aux autres ions métalliques [47], néanmoins sa concentration dans le cerveau reste 5 fois plus importante que dans le sang [48].

Les études sur le rôle du nickel comme catalyseur dans le système biologique constituent un domaine de recherche en plein développement. Ce métal a été identifié comme constituant intégral de nombreuses enzymes [49].

La classe importante des complexes de nickel (II) est celle qui constitue des ligands d'atomes donneurs comme le soufre tels que les thiols, dithiolène et dithiocarboxylate [50, 51]. La chimie de ces complexes a attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de l'identification du nickel dans le site actif de l'enzyme hydrogénase dans le système biologique [52].

Des ligands hétérocycliques mono-, bi- ou polydentates ont été synthétisés au laboratoire par catalyse au palladium via l'activation de la liaison C-H [53]. Une variété d'hétéroaromatiques tels que les furanes, les thiophènes, les pyridines, les thiazoles ou des dérivés d'oxazole ont été utilisés, permettant ainsi l'accès, en une seule étape, à de nombreux ligands hétérocycliques mono-, bi- ou tridentates [13, 54] utiles en chimie de coordination (Fig.1)



Fig.1. Formules des ligands hétérocycliques

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à préparer, étudier la stabilité en solution et caractériser à l'état solide de nouveaux complexes de thiophène-2-carboxylate de sodium (Fig. 2) et 5,5-Diméthyl-2,2-bithiophène (Fig. 3) avec le cuivre (II) et nickel (II). Ceci est dans le but de voir l'effet électronique de ce type de ligands sur la stabilité et le comportement électrochimique des complexes.

En plus de l'introduction et la conclusion générale, ce travail comporte quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons développé la partie théorique en définissant les différentes méthodes utilisées dans l'étude en solution et à l'état solide de nos ligands et complexes, ensuite le deuxième chapitre est consacré à la synthèse, analyse et caractérisation des ligands par analyse élémentaire, spectrométries IR, RMN-¹H, RMN-¹³C et la spectrophotométrie UV-Visible. Par contre dans le troisième chapitre nous avons développé l'étude en solution par pH-métrie des complexes formés ainsi la détermination de leurs constantes de stabilité par un programme informatique (Sirko).

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à la synthèse, l'analyse élémentaire et la caractérisation des complexes isolés à l'état solide par conductimétrie, IR-TF, RMN-¹H, RMN-¹³C, spectrophotométrie d'absorption électronique et l'étude électrochimique par la voltamétrie cyclique. Suivant les résultats obtenus, des modèles structuraux ont été proposés pour les complexes synthétisés.

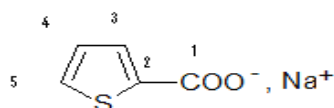


Fig. 2. Thiophène-2-carboxylate de sodium (TPC)

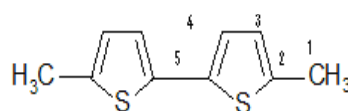


Fig. 3. 5,5-Diméthyl-2,2-bithiophène (BTP)

Chapitre I

Partie expérimentale

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

I. 1. 1. Méthode de pH-métrie

La pH-métrie est la méthode la plus utilisée pour l'étude en solution des équilibres des complexes métalliques. Elle permet la détermination des constantes de stabilité des complexes [55].

a. Principe de la méthode

Cette méthode consiste à établir les constantes de stabilité des complexes formées lors de la réaction de l'ion métallique et le ligand, le pH de la solution est modifié soit par libération de proton, soit par consommation de ce dernier.

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

Afin d'éviter la précipitation des hydroxydes métalliques, il suffit de travailler avec des concentrations très faibles ($\leq 10^{-3}$).

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

b. Montage expérimental

Les mesures potentiométriques des ligands seuls et de leurs complexes avec les métaux ont été faites à l'aide d'une cellule en verre pyrex à double proie à travers laquelle circule de l'eau thermo régulée. Son couvercle est muni de cinq orifices qui permettent l'introduction de :

- Une électrode de verre combinée reliée à un pH-mètre de type TitroLine easy, permettant la lecture des valeurs de pH.
- Un système de barbotage d'azote.

- Un embout relié à une unité de dosage intégrée de capacité 20 mL à remplissage automatique.
- Un thermomètre pour vérifier la stabilité de la température à $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.



Fig. 4. Montage expérimental

c. Etalonnage du pH-mètre

L'étalonnage du pH-mètre est effectué par des solutions tampons de pH 4 et 7. Notre étude a été réalisée dans un milieu eau-éthanol (90/ 10 % vol. /vol.), mais de fait que les solutions tampons utilisées sont des solutions aqueuses, une correction sur les valeurs de pH est nécessaire.

I. 1. 2. Préparation des solutions

a. Solutions des ligands

-Thiophène-2- carboxylate de sodium (TPC)

La solution du ligand (10^{-3} M) a été préparée par la dissolution d'une quantité adéquate dans l'eau bidistillée. Le ligand est très soluble dans l'eau que d'autres solvants.

- 5,5-Diméthyl-2,2-bithiophène (BTP)

La solution du ligand 0,001M a été préparée en dissolvant une masse correspondante dans l'éthanol absolu (98%).

b. Solutions métalliques

Les solutions des sels de cuivre (II) et de nickel (II) ont été préparées à partir des chlorures hexa hydratés $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par dissolution d'une quantité nécessaire dans l'eau bidistillée.

- Dosage de la solution du sel métallique $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les concentrations exactes de cette solution ont été déterminées selon la procédure suivante :

On prépare une solution de sel de cuivre (II) $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, on lui ajoute quelques gouttes d'ammoniaque concentrée jusqu'à $\text{pH}=10$ et de la murexide comme indicateur.

La solution obtenue a été dosée par une solution d'EDTA 10^{-2} M.

Un changement de couleur a été observé lorsqu'on atteint un volume $V=24,8$ mL d'EDTA versé, ce que nous a amené à arrêter le titrage.

Théoriquement le volume de l'EDTA versé doit être égal à 25 mL.

La valeur théorique se rapproche de la valeur expérimentale, ceci conduit à conclure que le sel métallique utilisé est bien un sel standard et que sa concentration est idéale.

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

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

La solution obtenue est titrée avec une solution d'EDTA 0,1M. Le point équivalent est localisé lorsque la solution passe du jaune au violet.

Pour la valeur de 1 mL de solution d'EDTA 0,1M, la concentration de la solution mère de Ni^{+2} déterminée est $C= 1,09 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

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

c. Solution de sel de fond

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

La solution mère de chlorure de sodium (0,5M) a été préparée par dissolution d'une quantité adéquate de NaCl (solide) dans l'eau bidistillée. Celle-ci assure une bonne conductivité quand il est présent en concentration prépondérante (50 à 100 fois plus) par rapport à celles des autres réactifs.

Pour maintenir les coefficients d'activités des espèces participant à la réaction constants, il a fallu travailler à la force ionique constante et égale à 0,2M.

d. Solution d'acide chlorhydrique (HCl)

Pour réaliser une étude potentiométrique 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 (37,5%) une solution acide de 0,1M a été préparée.

e. Solution titrante (NaOH)

Pour chaque dosage potentiométrique, la solution titrante de soude 0,1M a été préparée par dissolution de pastilles de NaOH dans l'eau bidistillée. Sa concentration exacte a été déterminée par un simple titrage avec la solution standard de HCl 0,1M.

-Dosage de NaOH

Un volume $V=10$ mL d'une solution NaOH (0,1M) à été préparé et dosé avec l'acide HCl de concentration 0,1M. 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 :

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

I. 1. 3. Méthode d'interprétation numérique (programme Sirko)

Vers 1994, Vetrogen a établi un programme informatique qui est utilisé en spectrophotométrie et en potentiométrie pour permettre le calcul des constantes d'équilibres à partir des données expérimentales [56]. En potentiométrie les données sont représentées par les valeurs de pH mesurées et les volumes ajoutés de la solution titrante NaOH.

Ce programme à été développé dans le but de calculer également les concentrations des espèces en solution (acide, métal et ligand) dans des conditions précises telles que le

coefficient d'activité du proton ($\gamma=1$) et le facteur massique pour les méthodes potentiométriques ($Y_1=1$). Ces conditions sont valables uniquement en potentiométrie.

a. Procédure d'optimisation

Les équilibres chimiques de la complexation nécessitent l'optimisation qui consiste à maintenir constant un groupe de variables indépendantes et faire varier un groupe de variables dépendantes.

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 constantes de stabilité des complexes constituent les paramètres de ce système, ces derniers sont déterminés 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 variables indépendantes correspondent aux volumes de la base ajoutée alors que les valeurs de pH mesurées constituent les variables dépendantes.

b. Modèle mathématique

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

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

avec, i : le nombre de série d'expérience.

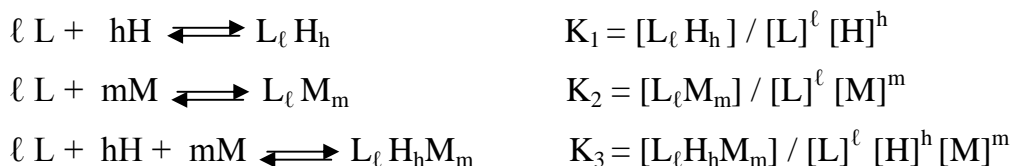
j : le nombre de points expérimentaux dans une série.

F_{ij} : la fonction des paramètres.

W_{ij} : le facteur massique.

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

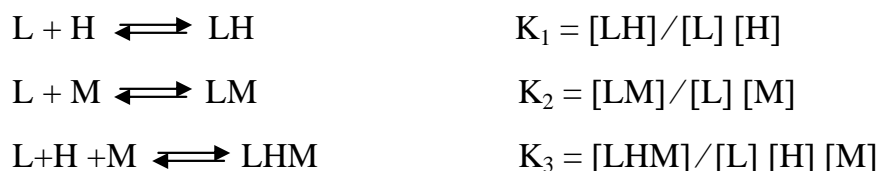
M: cation métallique

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 :

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

c. 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.

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

avec, F: la valeur mesurée.

S: nombre d'espèce chimique 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 :

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

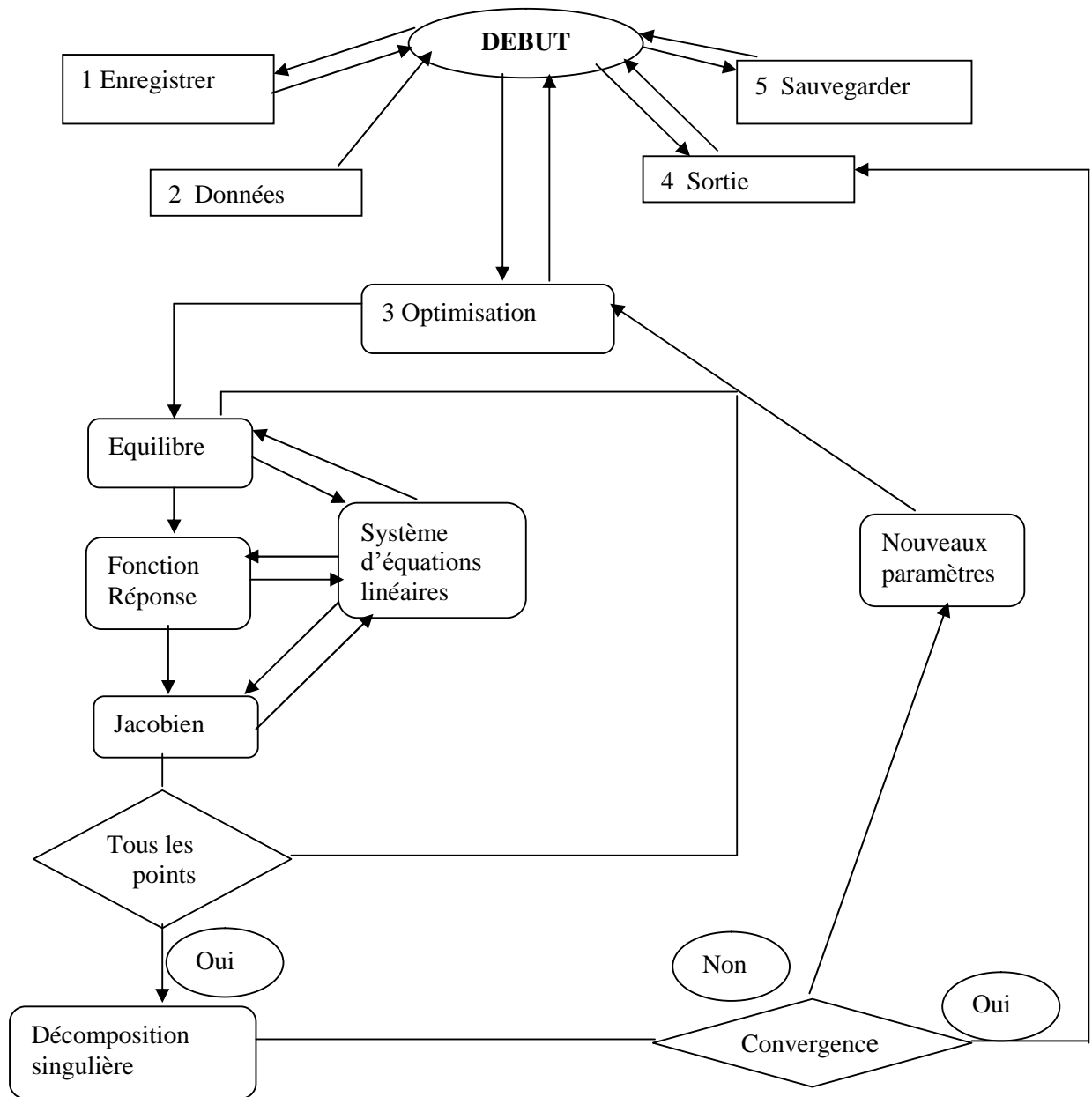
où γ : est le coefficient d'activité du proton.

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%.

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

Le facteur R_{lim} tient compte de toutes les erreurs des mesures expérimentales (concentration, volumes, valeurs mesurées...), ces paramètres sont estimés puis introduits dans le programme.

L'organigramme suivant résume les différentes étapes d'utilisation du programme Sirko.



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

I. 2. 1. Microscopie optique

Cette technique est celle dont il existe le plus de variantes. Le principe est le suivant: L'échantillon est éclairé par une lampe. Les molécules à observer vont interagir avec la lumière en absorbant certaines longueurs d'onde de la lumière. C'est la microscopie en lumière directe.

Les structures à observer sont colorées, soit qu'elles le soient naturellement, soit que ce soit le résultat d'un marquage. La lumière blanche émise par une lampe est concentrée sur l'échantillon et le traverse. Selon l'intensité de la coloration, la lumière sera plus ou moins absorbée et l'endroit apparaîtra plus ou moins sombre, les zones peu marquées restant relativement claires. La coloration est due soit à un colorant qui se fixe de façon préférentielle à une molécule particulière ou une famille de molécules, soit à un précipité sombre.

Les complexes isolés à l'état solide sont observés sous un microscope optique de type LEICA MS 5.

I. 2. 2. Analyses élémentaires

L'analyse élémentaire permet de connaître la composition en éléments chimiques de la matière. Les teneurs en carbone (C), azote (N), hydrogène (H) et soufre (S) des échantillons de ligands ainsi que de leurs complexes sont déterminés par un analyseur LECO 800. La teneur en oxygène (O) est obtenue par soustraction de la somme des teneurs C, N, H et S à 100%. Le pourcentage en eau d'hydratation et ion métallique a été déterminé par gravimétrie et dosage du métal, respectivement.

a. Dosage de l'eau par gravimétrie

Le pourcentage de l'eau d'hydratation existant dans les complexes formés à l'état solide a été déterminé par gravimétrie (méthode de différence de masse) [57]. La perte de masse a

été réalisée par chauffage d'un échantillon, à 120°C pendant deux heures de façon à déterminer le pourcentage de l'eau d'hydratation.

b. Dosage du cuivre et du nickel

Le dosage des métaux a été effectué suivant les méthodes décrites pour les dosages des chlorures de cuivre (II) et nickel (II) [58-60]. Une quantité de 0,01g de chaque complexe a été attaquée par une solution de l'acide chlorhydrique concentré (1M). Les sels formés ont été dissous dans de l'eau bidistillée puis dosés par l'EDTA suivant la même méthode utilisée dans le dosage des chlorures de cuivre(II) et de nickel(II) dans l'étude en solution.

c. Dosage du chlore

Le chlore a été déterminé d'une manière générale par une méthode gravimétrique sous forme d'AgCl [61].

Les complexes du cuivre et du nickel subissent une fusion alcaline de sodium à 600°C. Le chlore libéré en solution aqueuse est précipité sous forme d'AgCl, en présence d'acide nitrique

I. 2. 3. Analyses conductimétriques

La conductivité molaire des espèces solides dans des solvants à 25°C évaluée par conductimétrie nous permet de déterminer la nature des complexes (ionique ou neutre). Ce paramètre a été calculé par un conductimètre type Tacussel CD 810 ayant une constante de cellule de 0,98 à T=25°C dans DMSO. La valeur de la conductivité molaire a été déterminée après étalonnage du conductimètre par des solutions de KCl 0,1M (12,824 mS/cm) et 0,01M (1,408 mS/cm) par la relation suivante :

$$\Lambda_M = \delta / C_M$$

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

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

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

I. 2. 4. Spectrométrie infrarouge a transformée de Fourier (FT-IR)

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [62]. Elle permet de caractériser les fonctions chimiques de produits organiques. Une molécule soumise à des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge de substances de référence, il est possible d'identifier les substances inconnues. Les analyses sont effectuées en transmission. Les échantillons de ligands et complexes sont préparés par micropastillage de 1 mm dans du bromure de potassium à une concentration d'environ 1% en masse et soumis à une pression de 120 bar/cm. La pastille ainsi formée est analysée au spectrophotomètre Perkin-Elmer (instrument spectrum one FT-IR). Les spectres d'absorption infra rouge ont été mesurés entre 400 et 4000 cm^{-1} et enregistrés tous les 2 cm^{-1} .

I. 2. 5. Spectrométrie de Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Cette technique est basée sur l'interaction d'une radiation électromagnétique avec un noyau atomique. Comme pour la spectrométrie RPE, une condition de résonance est appliquée et l'étude du retour du système d'un état à un état stable est suivie. Le retour à cet état stable étant différent suivant l'environnement du noyau étudié, on peut en déduire un environnement structural de l'élément étudié. Les deux principaux noyaux étudiés dans le domaine de la chimie de coordination sont l'hydrogène (^1H) et le carbone (^{13}C).

L'enregistrement des spectres RMN- ^1H dans le $\text{DMSO}_{\text{d}6}$ a été réalisé à l'aide d'un spectromètre RMN 400 MHz.

a. Spectrométrie RMN- ^1H

La RMN- ^1H est très utilisée dans l'étude des structures des complexes et ligands organiques. Cette technique nous permet de déterminer le type et le nombre de rotons

constituants les groupements d'une molécule donnée. Le déplacement chimique δ (ppm) de chaque hydrogène résulte de la variation de la densité électronique provoquée par l'environnement du proton dans la molécule. Le calcul des déplacements chimiques a été fait par rapport au TMS (tétraméthylsilane).

b. Spectrométrie RMN- ^{13}C

La RMN- ^{13}C est basée sur l'interaction d'une radiation électromagnétique avec un noyau atomique. Après application d'une condition de résonance, le retour du système de l'état excité à l'état fondamental est suivi. La RMN d'un noyau étudié est différente suivant son environnement.

L'application classique de la RMN concerne la détermination des structures moléculaires, qui seront décrites avec la stéréochimie exacte.

L'avantage de La RMN- ^{13}C par rapport à la RMN- ^1H est de fournir une meilleure étude de la structure d'une molécule organique et biochimique car elle donne des informations relatives aux squelettes des molécules plutôt qu'à leur structure périphérique. De plus, le déplacement chimique de ^{13}C dans la plupart des composés organiques est d'environ 200 ppm, valeur nettement plus élevée que celle de 10 à 15 ppm de ^1H dans la RMN- ^1H . Ceci entraîne moins de recouvrement de pics. Cependant, le spectre RMN- ^{13}C ne présente pas de couplages homonucléaires comme dans le cas de la RMN- ^1H .

L'utilisation de la technique RMN à deux dimensions (2D: couplage ^1H - ^{13}C) permet d'établir la correspondance entre les protons et les atomes de carbone.

Les solutions pour analyse RMN ont été préparées en dissolvant 5 mg de composé dans 0,5 ml de $\text{DMSO}_{\text{d}6}$.

I. 2. 6. Spectrophotométrie d'absorption électronique

L'absorption moléculaire dans la région UV-Visible est directement liée à la structure électronique de la molécule. Les rayonnements ultraviolets peuvent exciter les atomes en fournissant aux électrons des couches externes suffisamment d'énergie pour atteindre des

niveaux d'énergie plus élevés. La structure électronique étant différente suivant les molécules, les spectres d'absorption correspondant sont différents.

Dans les complexes, la spectrophotométrie d'absorption électronique nous renseigne sur le mode de coordination de l'ion central avec le ligand.

Les spectres ont été enregistrés en solution sur un spectrophotomètre UV-Visible VARIAN Modèle CARY 50 Concentration dans des cuves en quartz ($c=1\text{cm}$).

I. 2. 7. Points de fusion

Les points de fusion des composés étudiés ont été déterminés en utilisant des tubes capillaires à l'aide d'un appareil digital de type Buchi 512.

I. 2. 8. Voltamétrie cyclique

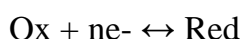
La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

I. 2. 8. 1. Principe de la voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (CV), est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est un montage à trois électrodes. Elle permet aussi de connaître le comportement redox d'un système, en particulier dans le cas des composés de coordination.

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence.

Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final). Avec une vitesse de balayage v , nous avons, dans le cas de l'oxydation, $E(t)=E_i +vt$ (balayage aller) et $E(t)=E_i-vt$ (balayage retour); le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction. D'après le voltampérogramme obtenu dans le cas d'un système réversible (Fig. 5), on déduit les paramètres i_{pc} et i_{pa} correspondant respectivement au courant de pic cathodique et au courant de pic anodique ainsi que les deux potentiels associés E_{pc} et E_{pa} . Le rapport $[Ox]/[Red]$ à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de Nernst :



$$E = E^0 + (RT/nF) \ln (Ox)/(Red)$$

avec, R : constante des gaz parfaits, F : le Faraday (96485 coulombs), T : la température absolue et E^0 : le potentiel standard, (Ox) et (Red) sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice.

Figure 5 représente un voltampérogramme cyclique pour un couple $Ox/Réd$ réversible.

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion $Red \rightarrow Ox$ se fait.

Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

La comparaison de l'allure des courbes cathodique et anodique permet de déterminer si l'échange électronique à l'électrode correspond à un processus réversible ou non. Ainsi, lorsque l'échange électronique à l'électrode de travail est suffisamment rapide et que les coefficients de diffusion des formes oxydantes et réductrices sont voisins, le couple est électrochimiquement réversible. Dans ce cas, le potentiel standard apparent E^{*0} est égal à $(E_{pa} + E_{pc})/2$. La séparation entre les deux pics permet de déterminer le nombre n d'électrons échangés au cours de la réaction. En effet, lors de balayages en potentiels successifs, i_{pc} décroît et i_{pa} croît jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire. Dans ces conditions, à 25°C,

nous avons : $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n$. De plus, si les produits et réactifs sont stables, on doit avoir $i_{pa}/i_{pc} = 1$.

Dans le cas d'un système irréversible, ΔE_p est supérieure à $0,059/n$ et le rapport i_{pa}/i_{pc} est différent de 1. Cependant, d'autres facteurs sont responsables de l'augmentation de ΔE_p tels que la vitesse de balayage, le potentiel d'inversion et la chute ohmique qui n'est pas toujours négligeable dans les milieux non aqueux. Néanmoins, la valeur $(E_{pa} + E_{pc})/2$ permet de donner une valeur approximative réaliste du potentiel du système redox étudié [63].

Donc la voltamétrie cyclique (CV) est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé. Cette méthode permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure.

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un balayage en potentiel qui varie linéairement avec le temps par rapport à l'électrode de référence et à déterminer simultanément le courant résultant par les réactions électrochimiques [60].

Le potentiel à un instant donné t est calculé par la relation suivante :

$$E(t) = E_i + vt$$

où E_i : potentiel initial (V)

v : vitesse de balayage (V/s)

t : temps du balayage (s)

La courbe $i=f(E)$ peut donner deux types de voltamogrammes qui donnent des informations sur les processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode:

- Voltamogramme ayant un pic cathodique et un pic anodique (simple);
- Voltamogramme ayant plusieurs pics cathodiques et anodiques (complexe);

La courbe typique d'un voltamogramme simple est représentée dans la figure suivante.

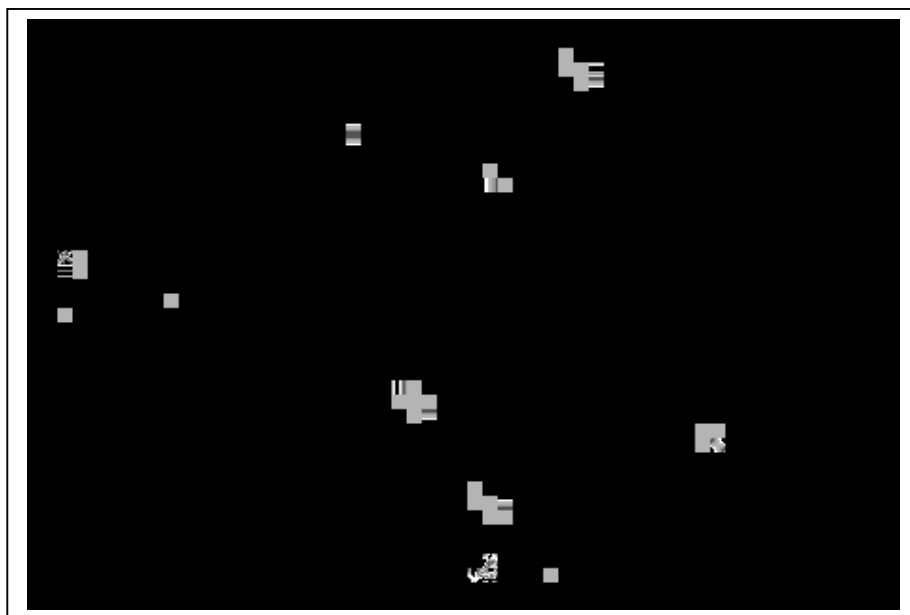


Fig. 5. La courbe type d'un voltamogramme cyclique

I. 2. 8. 2. Appareillage et procédure de nettoyage des électrodes

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique sont:

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont: i) une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice), ii) une électrode de référence et iii) une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode).
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.

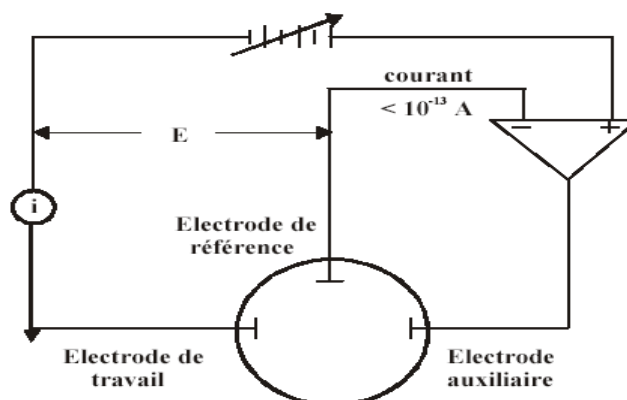


Fig. 6. Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

- **Electrode de travail** : est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous systèmes voltamétriques. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltamétrie sont les électrodes solides, formées pour la plupart de métaux nobles tels que Au, Pt, Ir ou de carbone vitreux.

- **Electrode de référence** : est le deuxième composant-clé de toute cellule voltamétrique.

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltamétriques. Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($E = 0$ choisi arbitrairement), sont:

-L'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl sat}$, $E(\text{ECS}) = 241 \text{ mV}$

-L'électrode au chlorure d'argent saturée: $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}$, $E(\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl sat}) = 199 \text{ mV}$.

- **Electrode auxiliaire**: assure le passage du courant dans la pile et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

La surface des électrodes est nettoyée par polissage sur un nylon sur lequel est déposé une suspension aqueuse d'alumine $0,05 \mu\text{m}$. Les électrodes sont ensuite rincées à l'eau.

I. 2. 8. 3. Conditions opératoires

Les mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées au laboratoire de Sciences Chimique de Rennes UMR CNRS N°6226 avec un potentiostat (modèle_EGG princeton applied research/potentiostat/galvanostat 263 A), interfacé à un ordinateur et un logiciel qui permet l'obtention des courbes courant-potentiel. Ces mesures ont été effectuées dans une cellule électrochimique en verre Pyrex thermostable à double paroi muni d'un couvercle permettant d'accommoder un tube pour désoxygéner la solution en barbotant de l'azote et trois électrodes :

-L'électrode de travail est une plaque de platine de 2mm de diamètre, décapée après chaque analyse.

-L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine.

-L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl(ECS). Elle est séparée de la solution d'essai par un pont rempli de l'électrolyte support diluée dans le solvant DMSO, et ce pour éviter la diffusion de la solution aqueuse vers la cellule de travail.

Les solutions de complexes obtenues à partir d'échantillons solides sous forme de poudre ont été préparées à des concentrations de 10^{-3} mol.L⁻¹ dans le DMSO en utilisant le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu₄PF₆) 0,1mol.L⁻¹ comme électrolyte support. Elles sont désaérées, avant analyse, par barbotage d'argon, durant dix minutes environ.

Chapitre II
Synthèse, analyse et caractérisation
des ligands

II. 1. Synthèse des ligands

a. Thiophène-2- carboxylate de sodium (TPC)

Le thiophène-2- carboxylate de sodium est un produit pur polypharma.

b. 5,5-Dimethyl-2,2-bithiophène (BTP)

Ce ligand a été synthétisé dans le laboratoire par la réaction du 2-bromo-5-méthylthiophène (0,17 g; 1 mmol), 2-méthylthiophène (0,196 g; 2 mmol) et AcOK (0,196 g; 2 mmol) à 120C° dans du DMAc sec (5mL) en présence du complexe PdCl (dppb) (C₃H₅) (30,5 mg; 0,05 mmol). Le produit 5,5-Dimethyl-2,2-bithiophène a été isolé avec un rendement de 78 % (0,152 g).

Ce composé a également obtenu comme produit secondaire pour les réactions avec 2-5-bromo-2-méthylthiophène et 2-n propylthiazole, 2-chlorothiophène ou benzoxazole.

II. 2. Propriétés physiques et analyse élémentaire des ligands

Le tableau 1 englobe les propriétés physiques (couleur et point de fusion), les valeurs expérimentales et calculées de l'analyse élémentaire des ligands.

Le ligand TPC est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éthanol et pratiquement insoluble dans le chlorure de méthylène.

Les cristaux du ligand BTP sont insolubles dans l'eau. En revanche, ils sont solubles dans l'éthanol.

Tableau 1. Résultats analytiques et propriétés physiques des ligands

Ligands	Couleur M(g /mol)	P.F (°C)	C% Exp (Cal)	H% Exp (Cal)	S% Exp (Cal)
TPC C ₅ H ₃ NaO ₂ S	Poudre blanche 150,10	93	39,68 (39,97)	2,11 (1,99)	21,46 21,35
BTP C ₁₀ H ₁₀ S ₂	Cristaux Jaune-pâles 194,00	157	62,03 (61,85)	5,24 (5,15)	32,89 (33,05)

II. 3. Caractérisation des ligands par les méthodes spectroscopiques

II. 3. 1. Spectrométrie infrarouge

Les importantes bandes de vibration des ligands thiophène-2-carboxylate de sodium (TPC) et 5,5-Diméthyl-2,2-bithiophène (BTP) sont représentées sur les spectres infrarouges dans les figures 7, 8.

Le spectre infrarouge de chaque ligand montre une bande large dans la région 3300-3469 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des fonctions OH des molécules d'eau d'hydratation formées lors de préparation des pastilles.

Les bandes de faibles intensités qui apparaissent dans la zone 2850-3150 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C-H dans les cycles thiophène [20, 64].

Le spectre infrarouge de thiophène-2-carboxylate de sodium (Fig. 7) présente des bandes intenses vers 1222 cm^{-1} assignées aux vibrations d'élongation de C-O [65], et autres bandes autour de 1552 et 1396 cm^{-1} associées respectivement aux vibrations d'élongation des groupements C=O dans les fonctions COO^- asymétriques et COO^- symétriques [66-68]. Les bandes intenses observées entre 1425 et 1474 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison C=C dans le cycle thiophène [66, 69]

Dans l'intervalle 1300-1000 cm^{-1} apparaissent des bandes de vibration d'élongation attribuées aux noyaux thiophène [20].

Les bandes intenses situées dans la zone 858-1040 cm^{-1} [70] et vers 685 cm^{-1} sont assignées respectivement à la vibration d'élongation et de déformation de la liaison C-S dans C-S-C [64, 69, 71, 72,].

Dans le spectre du ligand 5,5-Diméthyl-2,2-bithiophène (Fig. 8), les bandes de vibration d'élongation caractéristiques de la liaison C-H dans les groupements CH_3 sont situées vers 1382 cm^{-1} .

Les vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H du thiophène ($\delta\text{C-H}$) apparaissent entre 720 et 830 cm^{-1} [64].

Le spectre IR de BTP est similaire aux spectres d'autres ligands de la même famille trouvés dans la littérature [73-75]. Pour ce type de ligands, il a été montré que le pic situé à 786 cm^{-1} correspond à la déformation hors du plan des liaisons C-H placées en β du soufre, tandis que

les pics situés à 725 et 836 cm^{-1} correspondent aux mêmes modes pour les liaisons C-H placées en α du soufre [74, 76-78].

Le tableau 2 regroupe les principales bandes des spectres IR de TPC et BTP.

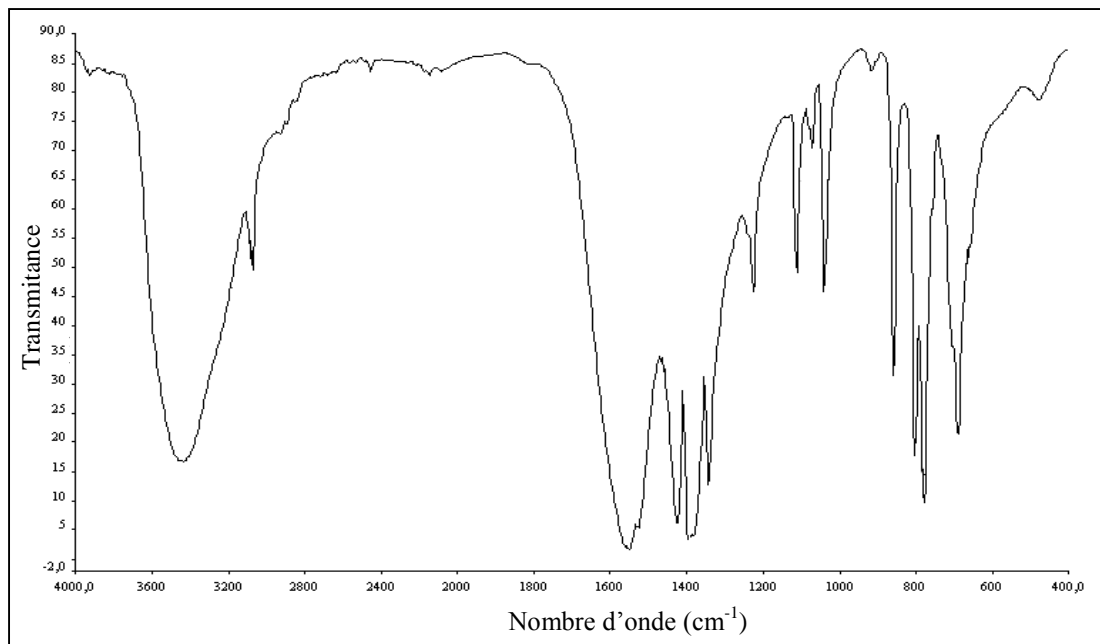


Fig. 7. Spectre infrarouge du ligand thiophène-2-carboxylate de sodium

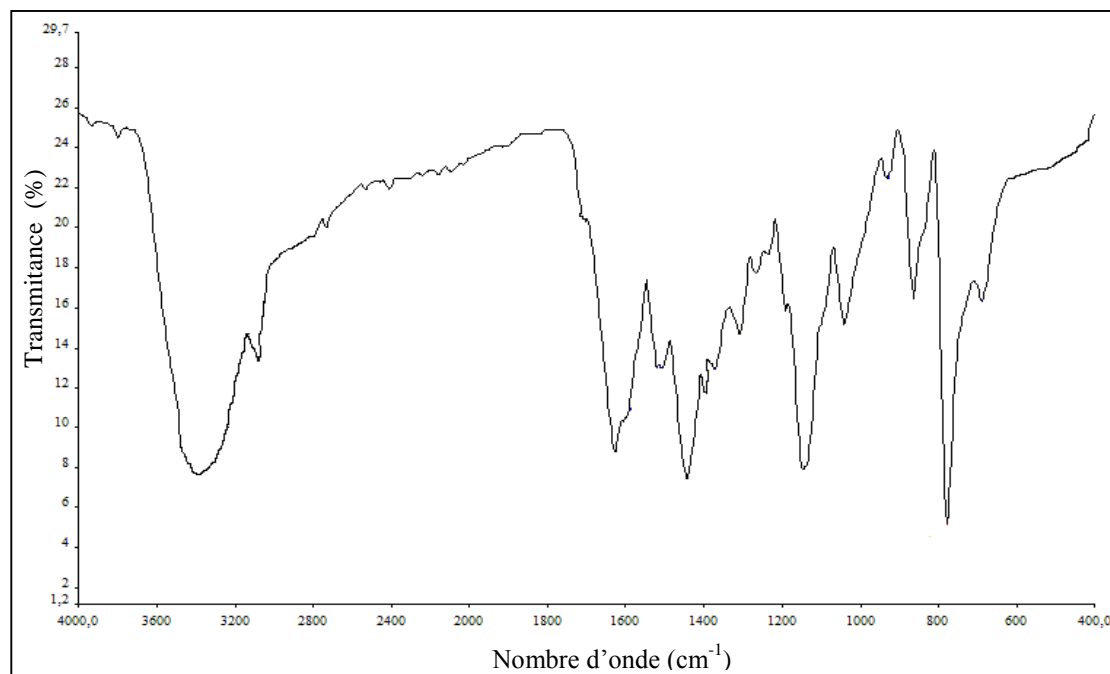


Fig. 8. Spectre infrarouge du ligand 5,5-Diméthyl-2,2-bithiophène

Tableau 2. Attribution des principaux pics des spectres IR des ligands

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution
TPC	BTP	
3434 l	3465 l	$\bar{\nu}_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{hyd}})$
3074 f	3060 m	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ (Thiophène)
778 i	778 i	$\delta_{\text{C-H}}$ (Thiophène)
-	1382 f	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ (CH ₃)
1552 l	-	$\bar{\nu}_{\text{COO}^-}$ (asym)
1396 i	-	$\bar{\nu}_{\text{COO}^-}$ (sym)
1425 i	1444 i	$\bar{\nu}_{\text{C=C}}$
1344 i	1370 f	$\bar{\nu}_{\text{C-C}}$
858-1040 i	858-1040 i	$\bar{\nu}_{\text{C-S}}$ (C-S-C)
690 i	688 f	$\delta_{\text{C-S}}$ (C-S-C)

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

II. 3. 2. Spectrométrie de Résonance magnétique nucléaire (RMN)

II. 3. 2. 1. Spectrométrie RMN-¹H

Les spectres RMN du proton des deux ligands dissous dans le diméthyle sulfoxyde deutéré (DMSO_{d6}) comporte plusieurs signaux de résonance comme le montre les figures 9, 10.

Le proton en position 3 dans le cas de thiophène-2-carboxylate de sodium montre des signaux dans la zone 6,9-6,97 ppm (1H). Tandis que la résonance des protons en 4 et 5 dans le cycle thiophène est respectivement localisée dans les intervalles 6,7-6,74 ppm et 7,2-7,33 ppm [20, 79].

Le pic caractéristique des protons des groupements CH₃ du ligand 5, 5-diméthyl-2, 2-bithiophène apparaît à 2,4 ppm (6H, 2CH₃) [80, 81]. Les pics assignés aux protons du cycle thiophène en position 3 et 4 sont situés respectivement dans les régions 6,7-6,74 ppm (2H, cycle thiophène) et 6,95-6,97 ppm (2H, cycle thiophène) [14]. Ceci est en accord avec la

littérature qui situe les déplacements chimiques du groupement CH entre 3,4-7,4 ppm [82, 83].

Les signaux qui apparaissent à 3,34 ppm, 2,07 ppm et dans le domaine 2,47-2,54 ppm sont respectivement attribués aux protons des molécules d'eau (impuretés), aux protons de l'acétone provenant lors du lavage des tubes d'RMN et aux protons du solvant (DMSO_{d6}).

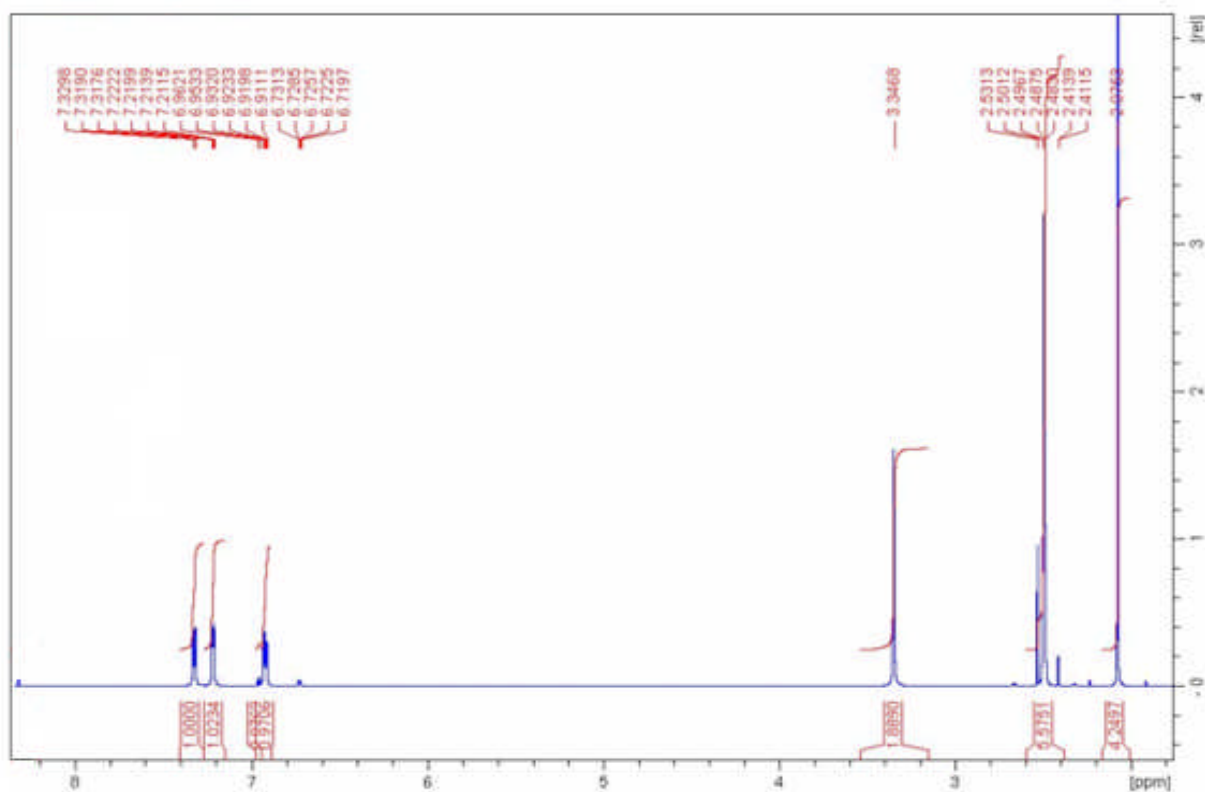


Fig. 9. Spectre RMN-¹H du ligand TPC dans DMSO_{d6}

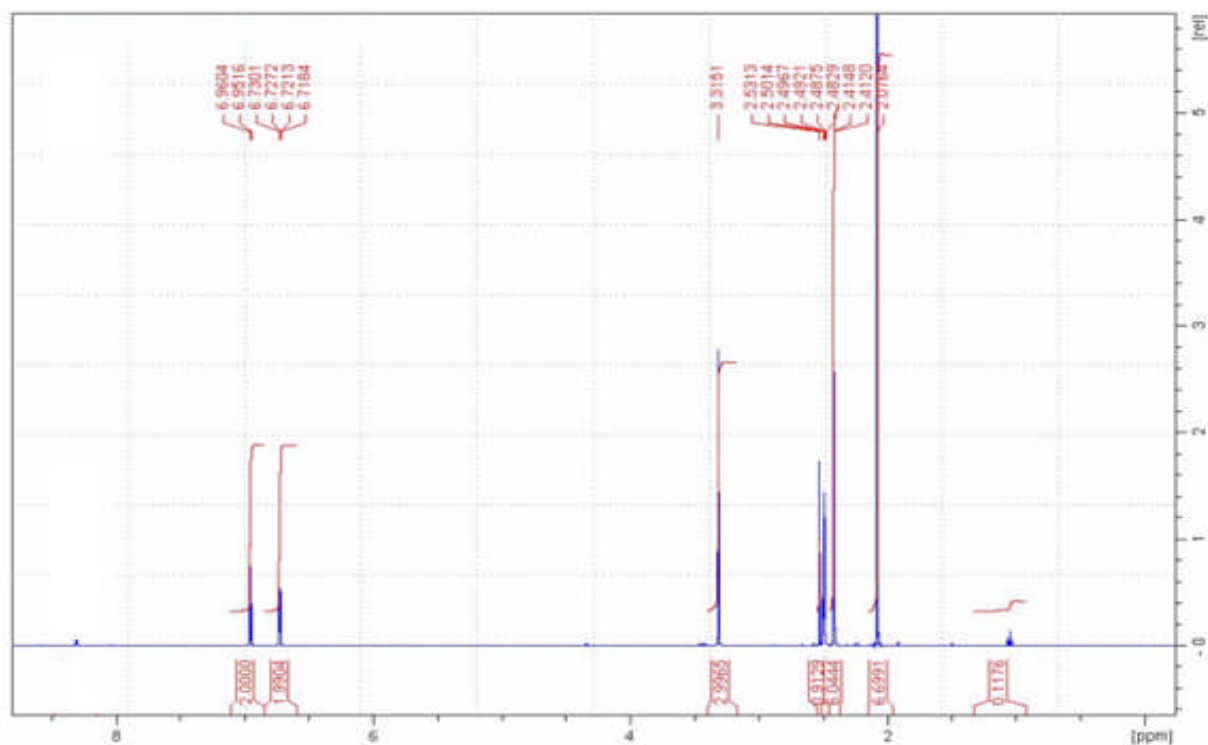


Fig. 10. Spectre RMN- ^1H du ligand BTP dans DMSO_{d6}

II. 3. 2. 2. Spectrométrie RMN- ^{13}C

Les spectres des deux ligands ont été aussi obtenus dans DMSO deutéré.

Dans le spectre RMN- ^{13}C de thiophène-2-carboxylate de sodium (Fig. 11), le signal du carbone de la fonction carboxylate se trouve vers 165 ppm, et les pics attribués aux carbones du noyau thiophène en positions 2, 3, 4 et 5 ont été respectivement localisés à 148,56; 126,82; 123,50 et 127,09-127,68 ppm [69]. Dans le ligand BTP, le spectre de la figure 12 montre que les pics des carbones du noyau thiophène, pour les mêmes positions, sont situés à 138,09, 134,46, 122,99 et 126,31 ppm [84].

La résonance du carbone du groupement méthyle (CH_3) dans le ligand 5, 5-diméthyle 2,2-bithiophène apparaît autour de 14,85 ppm [84].

L'existence des pics vers 30,6 et 206,4 ppm dans les deux spectres des deux ligands peut être attribuée aux carbones de CH_3 et $\text{C}=\text{O}$ de l'acétone respectivement.

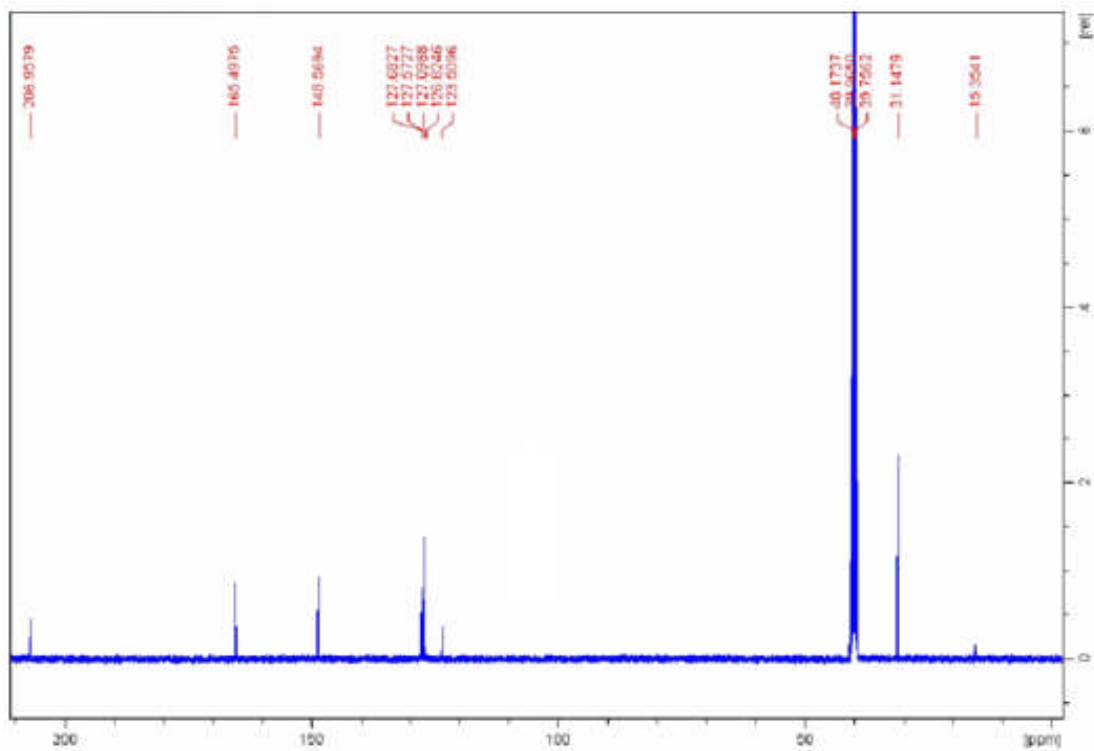


Fig. 11. Spectre RMN- ^{13}C du ligand TPC dans DMSO_{d6}

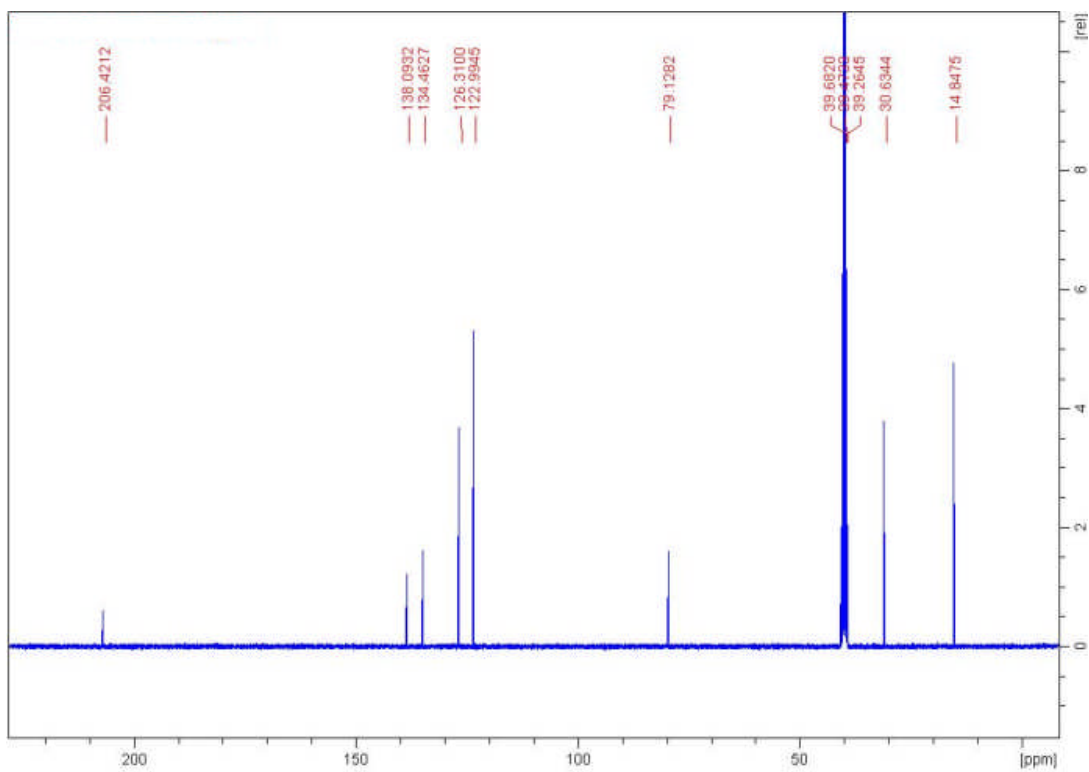


Fig. 12. Spectre RMN- ^{13}C du ligand BTP dans DMSO_{d6}

II. 3. 2. 3. Interprétation des spectres 2D

Les spectres à deux dimensions (2D) des ligands TPC et BTP montrent une très bonne corrélation entre les signaux des protons du spectre RMN- ^1H et leur carbone associé observé dans le spectre RMN- ^{13}C .

Le spectre 2D agrandi du ligand TPC (Fig. 13) montre une corrélation entre les trois protons en position 3, 4 et 5 et leurs carbones associés. Le signal du proton à 6,9 ppm correspond au carbone localisé vers 126 ppm et celui observé à 6,7 ppm correspond au carbone situé vers 123,5 ppm. Le carbone à 127 ppm montre une tache de corrélation à 7,3 ppm.

Dans le spectre 2D du ligand BTP, le signal du proton vers 2,4 ppm est lié au carbone situé vers 14,8 ppm du groupement CH_3 du ligand.

Le déplacement chimique du proton à 2,5 ppm est lié aux carbones de DMSO situés entre 39 et 40 ppm [85]. Le signal du proton à 3,4 ppm ne montre aucune tache de corrélation, donc pas de carbone, ce qui laisse supposer un OH de la molécule H_2O d'hydratation. Le pic du proton à 6,7 ppm montre une tache qui correspond au carbone localisé vers 126,31 ppm et celui observé à 6,9 ppm correspond au carbone situé vers 122,99 ppm. Les deux autres carbones à 134,46 et 138,09 ppm ne montrent pas de taches de corrélation, ceci montre que ces carbones sont donc quaternaires (pas de proton).

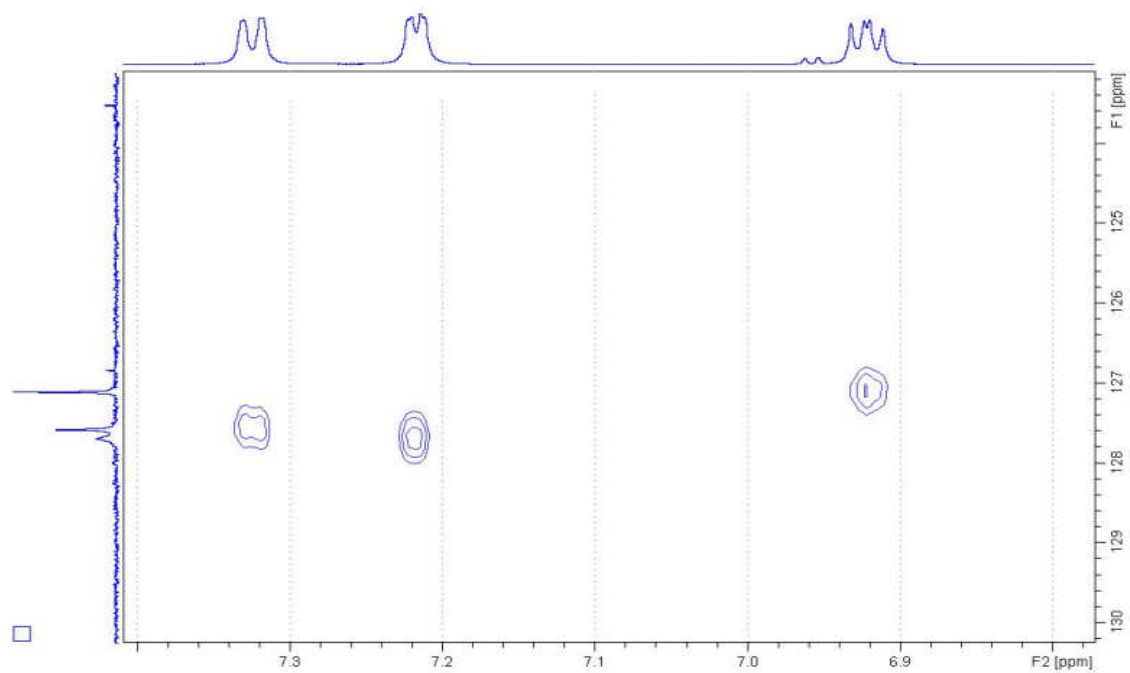


Fig. 13. Spectre RMN (2D) du ligand TPC (agrandissement)

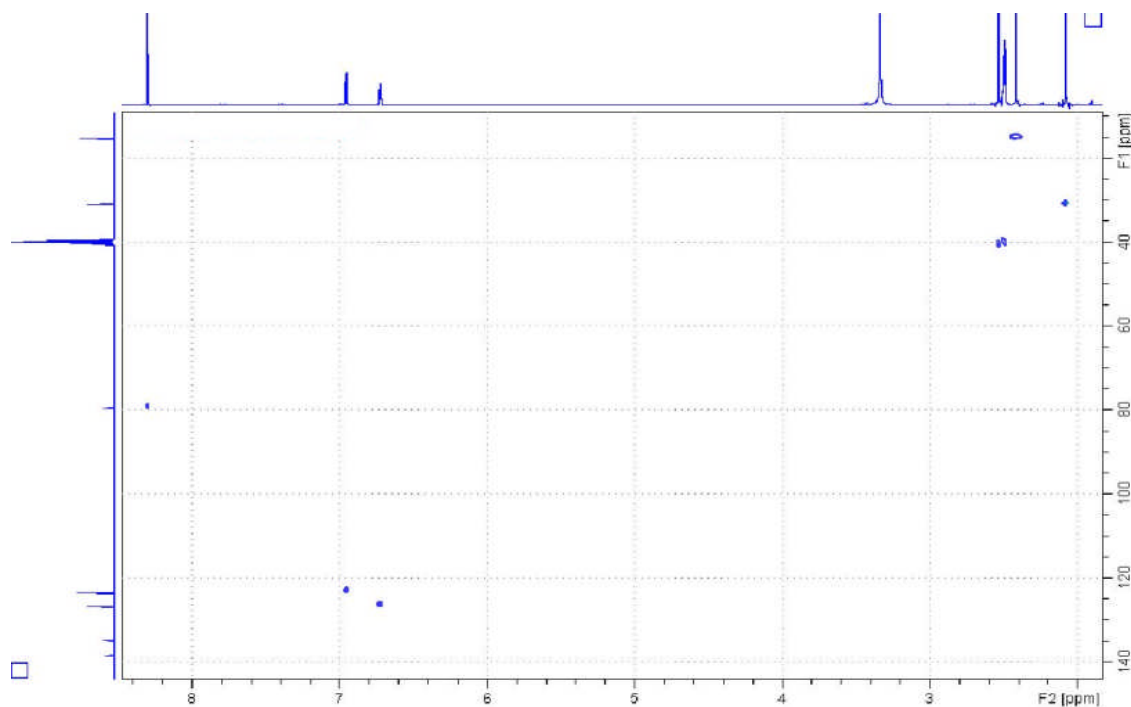


Fig. 14. Spectre RMN (2D) du ligand BTP

II. 3. 3. Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres d'absorption électroniques des ligands thiophène-2-carboxylate de sodium et de 5,5-Diméthyl-2,2-bithiophène, enregistrés en solution dans DMSO, sont représentés dans les figures 15, 16.

Le ligand TPC présente une seule bande intense à 37313 cm^{-1} (268 nm) qui est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Le spectre de la figure 16, fait apparaître une bande vers 31250 cm^{-1} (320 nm) et un épaulement autour de 28985 cm^{-1} (345 nm) qui sont dus aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

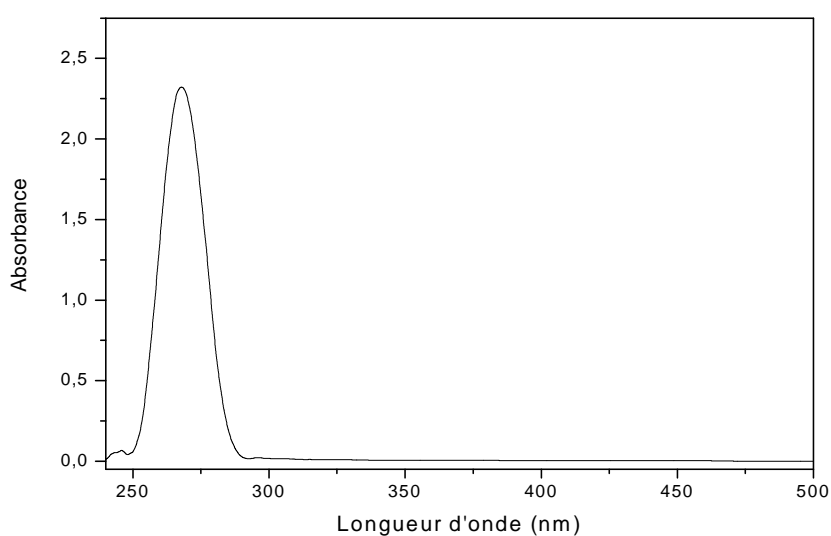


Fig. 15. Spectre électronique d'absorption du ligand TPC dans DMSO, ($C= 10^{-3}\text{ M}$, cuve=1cm).

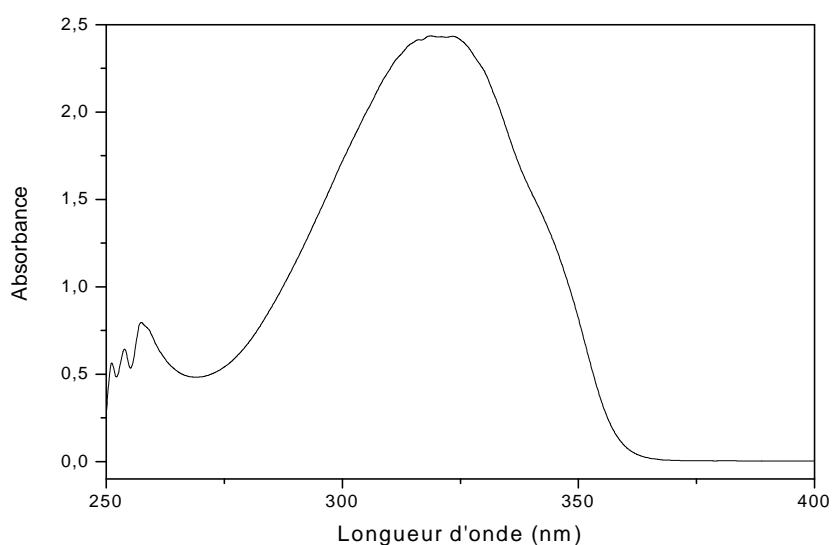


Fig. 16. Spectre électronique d'absorption du ligand BTP dans DMSO, ($C= 10^{-3}\text{ M}$, cuve=1cm)

Chapitre III
Etude en solution des complexes de
Ni(II) et Cu(II)

III. 1. Etude potentiométrique des ligands

Le but de cette étude est de vérifier que les ligands ont un pouvoir complexant sur les ions métalliques d'une part et d'autre part de déterminer les constantes de protonation de ces ligands en solution et les constantes de stabilité des complexes formés avec ces ligands, à l'aide d'un programme de calcul Sirko.

III. 1. 1. Interprétation des courbes de titrages des ligands

III. 1. 1. 1. Titrage du ligand TPC

En absence de l'ion métallique, la solution du ligand de concentration 10^{-3} M a été titrée par NaOH 0,1 M en introduisant dans une 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 (0,1 M) et nous avons complété avec le mélange eau-éthanol jusqu'au trait de jauge d'une fiole de 50 mL. L'examen de la courbe de titrage (Fig.17) révèle un seul point d'inflexion vers $\text{pH} = 7,35$, qui correspond à la neutralisation du proton du groupement carboxylique résultant de la protonation de la fonction carboxylate par l'acide HCl ajouté à la solution avant le titrage. Il faut noter que l'atome de soufre n'a pas subi de protonation car son doublet non liant est déstabilisé l'effet attracteur du groupement carboxylique.

III. 1. 1. 2. Titrage du ligand BTP

La courbe de titrage pH en fonction du volume de NaOH ajouté (Fig. 18) obtenue pour la solution du ligand seul de concentration 10^{-3} M dans les mêmes conditions que le premier ligand, présente aussi un seul point d'inflexion vers $\text{pH} = 7,43$ au lieu de deux points car la molécule est symétrique. Ce point correspond à la déprotonation du groupement thiol des deux cycles thiophène.

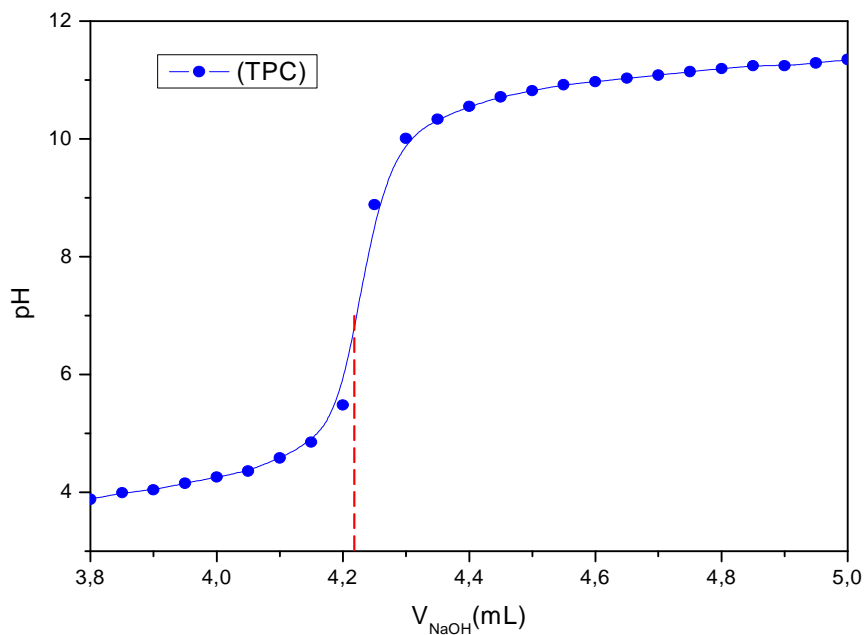


Fig. 17. Courbe de titrage de TPC dans eau-éthanol, $T = 25^\circ\text{C}$,
 $I = 0,2 \text{ M}$, $[\text{NaOH}]_{\text{titrante}} = 0,1 \text{ M}$.

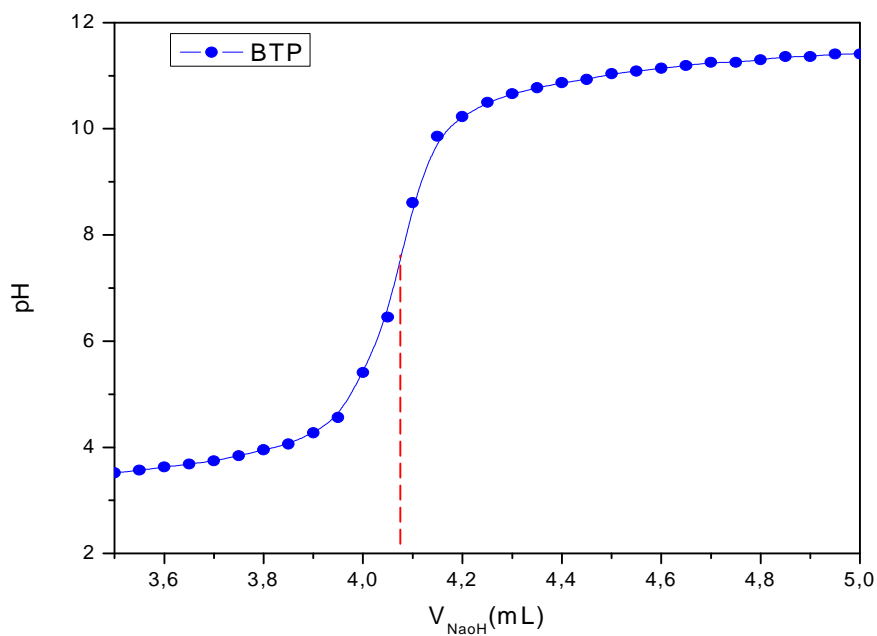


Fig. 18. Courbe de titrage de BTP dans eau-éthanol, $T = 25^\circ\text{C}$,
 $I = 0,2 \text{ M}$, $[\text{NaOH}]_{\text{titrante}} = 0,1 \text{ M}$.

III. 1. 2. Calcul des constantes de protonation des ligands par le programme Sirko

a. Détermination du produit ionique du solvant mixte eau-éthanol

Le calcul des constantes de protonation des ligands et des constantes de stabilité des complexes par le programme Sirko exige la connaissance de la valeur du produit ionique du solvant. Dans notre cas un mélange eau-éthanol (90 /10 % vol. /vol.) est utilisé comme solvant et son produit ionique est déterminé par son titrage [86- 87].

Pour cela, on introduit dans la cellule de mesure : 20 mL de NaCl (0,5M), 5 mL d'éthanol et on complète jusqu'à 50 mL avec de l'eau bidistillée. Ce mélange est titré avec une solution de NaOH (0,01M).

Les résultats des mesures ont été traités par le programme Sirko. Après affinement, la valeur retenue pour le produit de ce solvant est $pK_e = 13,96$. Cette valeur a été introduite pour tous les calculs qui ont suivis.

b. Détermination des constantes de protonation

Le calcul des constantes de protonation des ligands TPC et BTP a été fait sur la base des données de titrage des ligands seuls, et ce par introduction dans le programme informatique Sirko des valeurs approximatives des constantes de protonation des ligands similaires.

L'affinement des résultats expérimentaux a permis de calculer une seule constante pour chaque ligand. Elles sont définies par les équilibres suivants :



Les valeurs des constantes de protonation obtenues et leurs facteurs de reliabilité sont données dans le tableau 3.

La comparaison des constantes de protonation des ligands tableau 3 montre que le ligand BTP présente la constante la plus élevée, tandis que TPC présente la constante la plus faible. Ceci est dû à la disponibilité des doublets non liants des atomes du soufre et peut être aussi à

l'effet donneur des groupements CH_3 qui renforce la densité électronique des atomes du soufre. Cependant, dans le cas de TPC le groupement carboxylate COO^- produit l'effet contraire [88]. On peut donc établir l'ordre de basicité des ligands comme suit: $\text{BTP} > \text{TPC}$.

Tableau 3. Constantes de protonation ($\log K$) des ligands calculées par le programme Sirko

Paramètres/Equilibre	TPC/HTPC	BTP/ $\text{H}_2\text{BTP}^{2+}$
$\log K$	$-7,74 \pm 0,06$	$-8,16 \pm 0,05$
R%	1,21	1,36
R_{lim}	0,72	0,65

III. 1. 3. Répartition des espèces des ligands en fonction de pH

La figure 19, représente la répartition de l'espèce protonée HTPC et l'espèce déprotonée TPC en fonction du pH.

En milieu acide, l'espèce prédominante est HTPC, elle commence à se déprotoner à partir de $\text{pH} = 4,2$ pour former l'espèce TPC.

L'examen de la figure 20 montre que la déprotonation de l'espèce $\text{H}_2\text{BTP}^{2+}$ commence vers $\text{pH} = 3,7$. La forme BTP est l'espèce prédominante au delà de $\text{pH} = 7,15$.

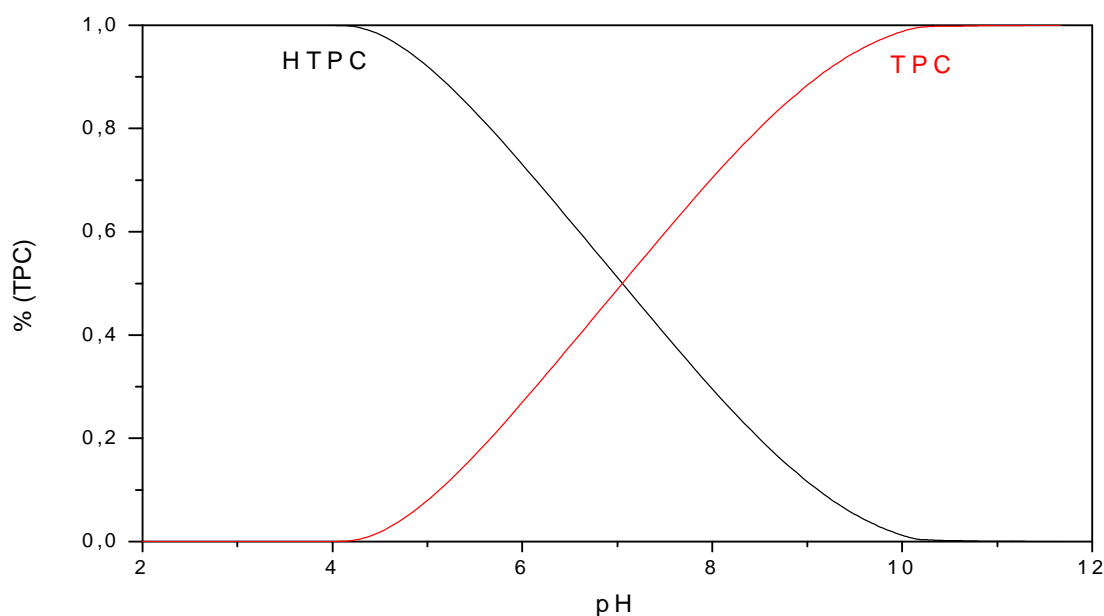


Fig. 19. Courbe de répartition des espèces du ligand TPC

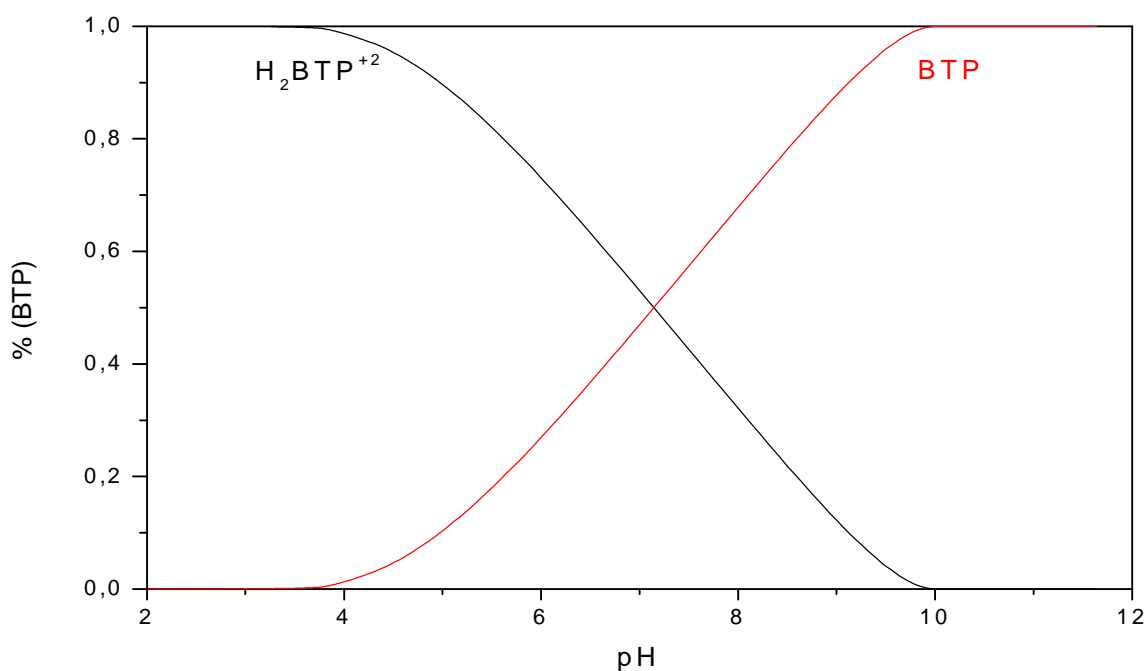


Fig. 20. Courbe de répartition des espèces du ligand BTP

III. 2. Etude potentiométrique des complexes

III. 2. 1. Titrage des complexes de Ni(II) et Cu(II)

Dans l'étude de la complexation du nickel(II) et cuivre(II), les concentrations du ligand et des cations métalliques sont égales à 10^{-3} M, tandis que le rapport molaire métal: ligand est égale à 1:2.

III. 2. 1. 1. Principe du dosage

Dans la cellule de mesure, on introduit 20 mL d'électrolyte support NaCl (0,5 M), 5 mL de solution du ligand (10^{-3} M), 5 mL d'acide HCl (0,1 M) et 15 mL d'un mélange eau-éthanol. Pour avoir 50 mL de la solution dans la cellule de mesure, on a complété avec 5 mL de la solution de sel métallique, puis nous dosons la solution résultante par une solution de soude 0,1 M.

Les valeurs de pH mesurées et les volumes de la solution titrante permettent de calculer les constantes de formation des complexes de Ni(II) et Cu(II) par le programme Sirko.

III. 2. 1. 2. Complexes de TPC

La courbe de titrage du ligand TPC en présence du nickel(II) (Fig. 21) possède deux points d'inflexion localisés vers pH=7,24 et pH=9,95 correspondant à la formation des espèces NiTPC^+ et Ni(TPC)_2 respectivement.

Deux points d'inflexion bien distincts ont été déterminés sur la courbe de titrage du système Cu(II)-TPC vers pH=5,96 et pH=8,71, qui mettent en évidence la formation de deux nouvelles espèces en solution et laisse supposer que le second complexe ne se forme qu'après la formation totale du premier.

La comparaison des courbes de titrages des ligands seuls à celles des complexes correspondants de rapport molaire 1:2 montre l'apparition d'une zone de divergence dans le domaine acide, celle-ci indique la formation de nouvelles espèces en solution après complexation de l'ion métallique.

La convergence des courbes observées à pH basique pourrait être attribuée à l'absence de l'ion métallique libre, donc à une complexation totale.

III. 2. 1. 3. Complexes de BTP

Les courbes de titrage des complexes du nickel(II) et du cuivre(II) formés avec le ligand BTP (Fig. 22) présentent deux points d'inflexion, qui peuvent être associés à la formation de deux espèces différentes, la première vers pH=7,10 et la seconde vers pH=10,37 dans le cas de nickel.

Les deux points apparus dans la courbe de titrage du complexe du cuivre sont situés vers pH=5,71 4 et pH= 8,77.

La courbe de titrage de BTP s'est trouvée confondue avec celle du système Ni(II)-BTP, alors que la courbe de titrage Cu(II)-BTP a montré une certaine divergence.

La superposition de la courbe de titrage de BTP avec celle de titrage du système Ni(II)-BTP aux pH acides peut être expliquée par la formation de complexes peu stables.

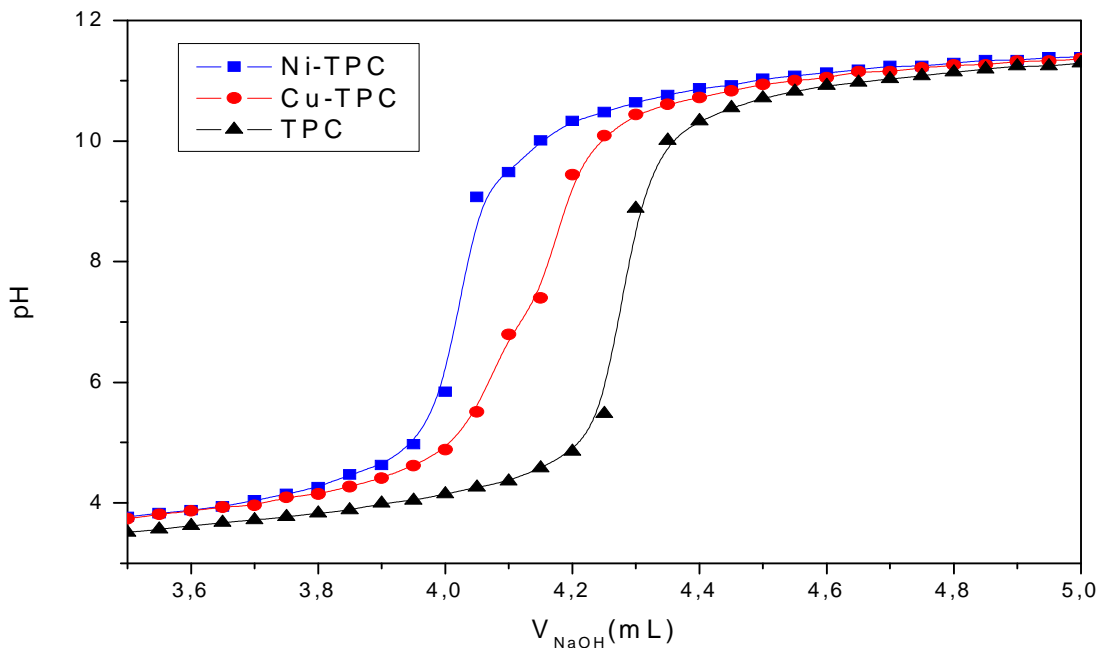


Fig. 21. Courbe de titrage des systèmes M-TPC, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $I = 0,2 \text{ M}$, $[\text{NaOH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$.

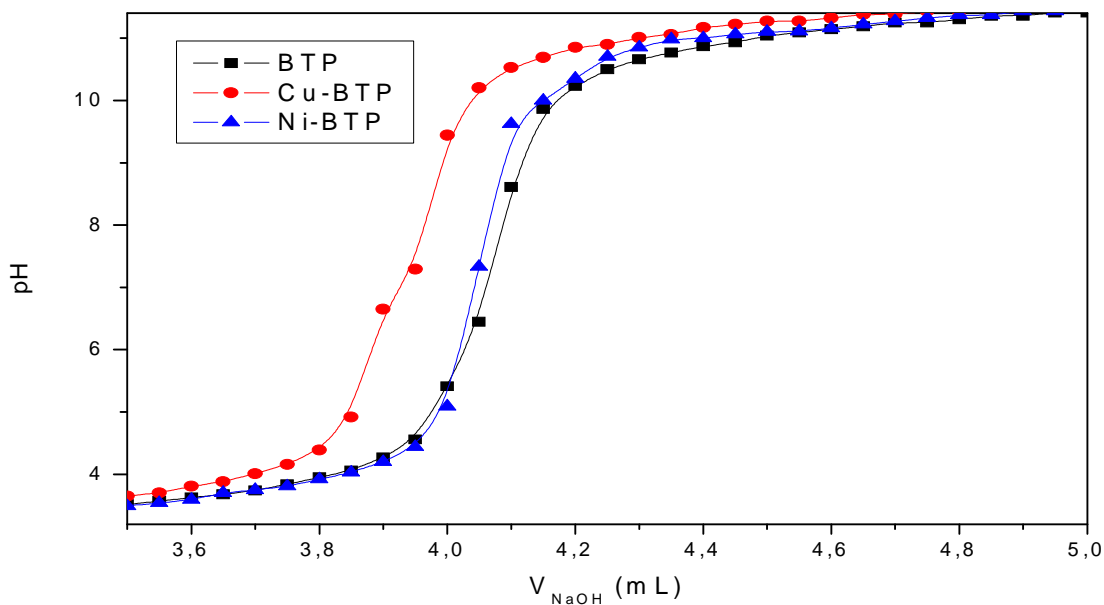
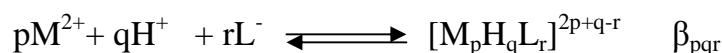


Fig. 22. Courbe de titrage des systèmes M-BTP, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $I = 0,2 \text{ M}$, $[\text{NaOH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$.

III. 2. 2. Détermination des constantes de stabilité des complexes

Les constantes de stabilité des complexes ont été calculées en utilisant les constantes de protonation des ligands.

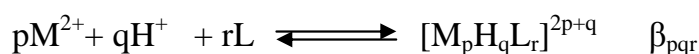
L'équilibre général de la complexation du métal avec un ligand L^- est représenté par la réaction suivante :



La constante de stabilité est donnée par la formule :

$$\beta_{pqr} = [M_pH_qL_r]^{2p+q-r} / [M^{2+}]^p [H^+]^q [L^-]^r$$

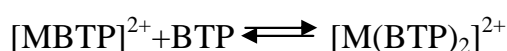
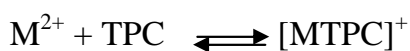
L'équilibre de la complexation du métal avec un ligand L est le suivant:



$$\beta_{pqr} = [M_pH_qL_r]^{2p+q} / [M^{2+}]^p [H^+]^q [L]^r$$

Les constantes de stabilité des complexes ont été calculées en utilisant les données potentiométrique du titrage des ligands en présence des ions métalliques Ni(II) et Cu(II).

Le programme Sirko a permis de proposer les modèles de complexation suivants :



Pour le calcul des constantes de stabilité des complexes avec le programme Sirko, il a fallu tester plusieurs modèles d'équilibres susceptibles de modéliser la formation de ces

complexes en solution. Le modèle retenu est celui qui correspond au facteur de reliabilité R le plus convergeant vers le facteur R_{lim} donné par le programme [89].

Les résultats obtenus par le programme de calcul avec les intervalles d'erreur et les valeurs de facteur de reliabilité R sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4. Constantes de stabilité des complexes des systèmes M(II)-TPC et M(II)-BTP calculées par le programme Sirko.

P	q	r	Espèces	$\log \beta_{pqr}$	R (%)	R_{lim} (%)
1	0	1	[Ni TPC] ⁺	7,59 ± 0,08	2,40	0,12
1	0	2	[Ni (TPC) ₂]	12,17 ± 0,09	2,40	0,12
1	0	1	[Ni BTP] ⁺²	9,56±0,03	0,42	0,17
1	0	2	[Ni (BTP) ₂] ⁺²	14,42±0,07	0,42	0,17
1	0	1	[Cu TPC] ⁺	8,96 ± 0,05	2,22	0,52
1	0	2	[Cu (TPC) ₂]	13,68 ± 0,08	2,22	0,52
1	0	1	[Cu BTP] ⁺²	9,75 ± 0,06	1,64	0,13
1	0	2	[Cu(BTP) ₂] ⁺²	15,74 ± 0,04	1,64	0,13

Après l'examen des valeurs des constantes de stabilité obtenues, il apparaît que les complexes du système M(II)-BTP (M(II): Ni(II), Cu(II)) présentent des constantes de stabilité plus élevées que celles du système M(II)-TPC, ceci peut s'expliquer par l'effet donneur des deux groupements méthyle, qui enrichissent les atomes de soufre en électrons et rendent donc le ligand BTP plus complexant [88]. En revanche, l'effet attracteur du groupement carboxylique du ligand TPC conduit à des complexes moins stables.

L'ordre de stabilité des complexes pour un même ion métallique est donné comme suit : BTP > TPC, il est en accord avec l'ordre de basicité.

D'autre part, en comparant les constantes de stabilité des complexes formés avec un même ligand, nous constatons que les complexes formés avec le cuivre sont les plus stables, ceci est tout à fait en accord avec la série d'Irving et Williams.

III. 2. 3. Répartition des espèces des complexes du nickel(II) en fonction de pH

Les courbes de répartition des différentes espèces ont été tracées en fonction de pH à l'aide du programme Sirko, et elles sont représentées sur les figures 23-26.

L'examen de la figure 23, montre que pour le système Ni(II)-TPC la complexation commence à partir de pH=3 avec la formation de $[\text{NiTPC}]^+$ qui atteint son maximum de formation (70%) à pH=7. A partir de pH=7,35, l'espèce $[\text{Ni}(\text{TPC})_2]$ est prédominante, elle atteint son maximum de formation (100%) à pH=11,5.

Pour le système Ni(II)-BTP (Fig. 24), l'espèce $[\text{NiBTP}]^{2+}$ commence à se former vers pH= 3,2 et atteint un maximum de formation (73%) à pH=7,5. Au-delà de pH=8,39, le complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]^{2+}$ prédomine.

III. 2. 4. Répartition des espèces des complexes du cuivre(II) en fonction de pH

Les différentes espèces du cuivre(II) formées avec les ligands TPC et BTP (Fig. 25, 26) sont apparues dans le domaine de pH: $3,2 < \text{pH} < 11$.

La formation de l'espèce $[\text{CuTPC}]^+$ (Fig. 25) a débuté à pH=3,3, elle atteint un pourcentage de 57% à pH=6,93, tandis que l'espèce $[\text{Cu}(\text{TPC})_2]$ atteint son maximum de formation (100%) à pH=10,8.

L'espèce $[\text{CuBTP}]^{2+}$ (Fig. 26) commence à se former à pH=3,3 et atteint un maximum de formation de 49% à pH=6,03. Dans la zone de pH $> 6,65$, l'espèce $[\text{CuBTP}_2]^{2+}$ est majoritaire et devient l'unique espèce à pH=10,8 où elle atteint 100% de formation.

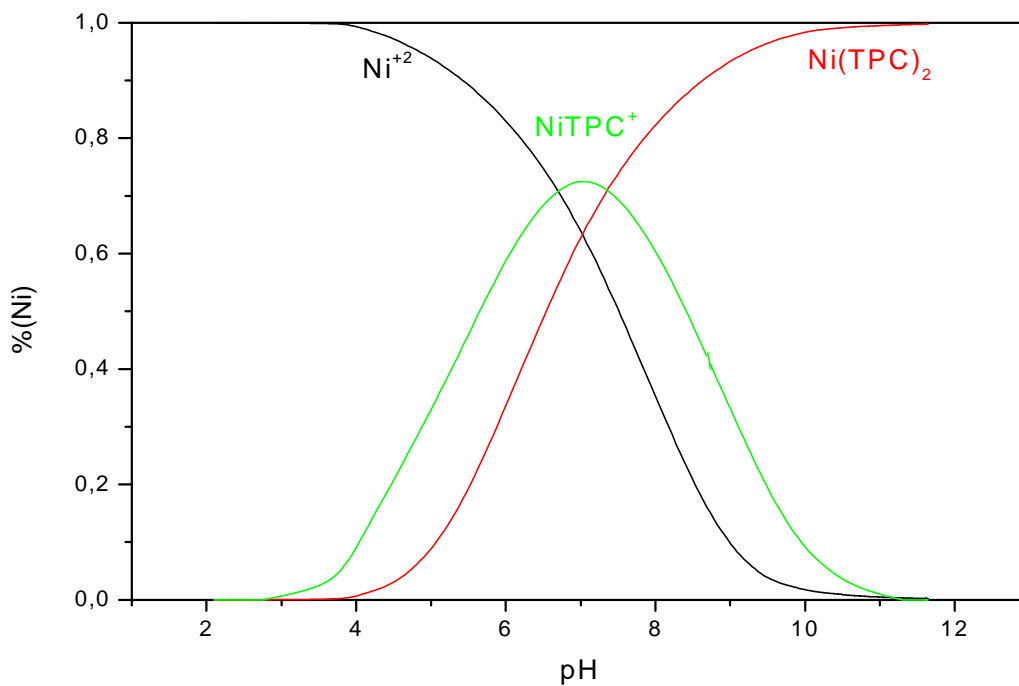


Fig. 23. Courbe de répartition des espèces en solution du système Ni(II)-TPC

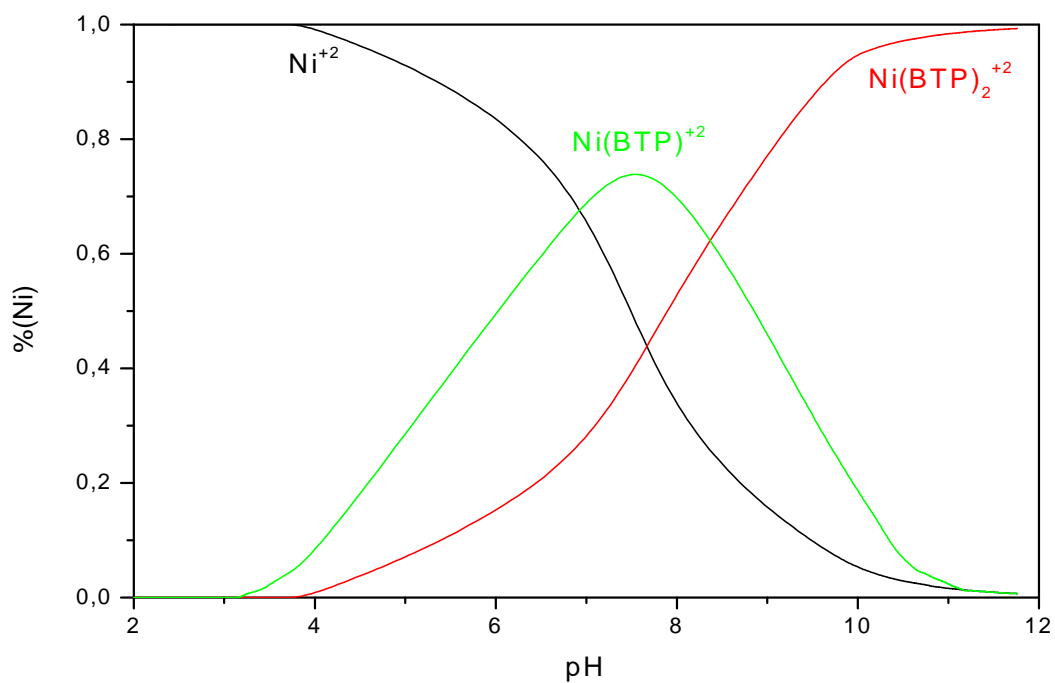


Fig. 24. Courbe de répartition des espèces en solution du système Ni(II)-BTP

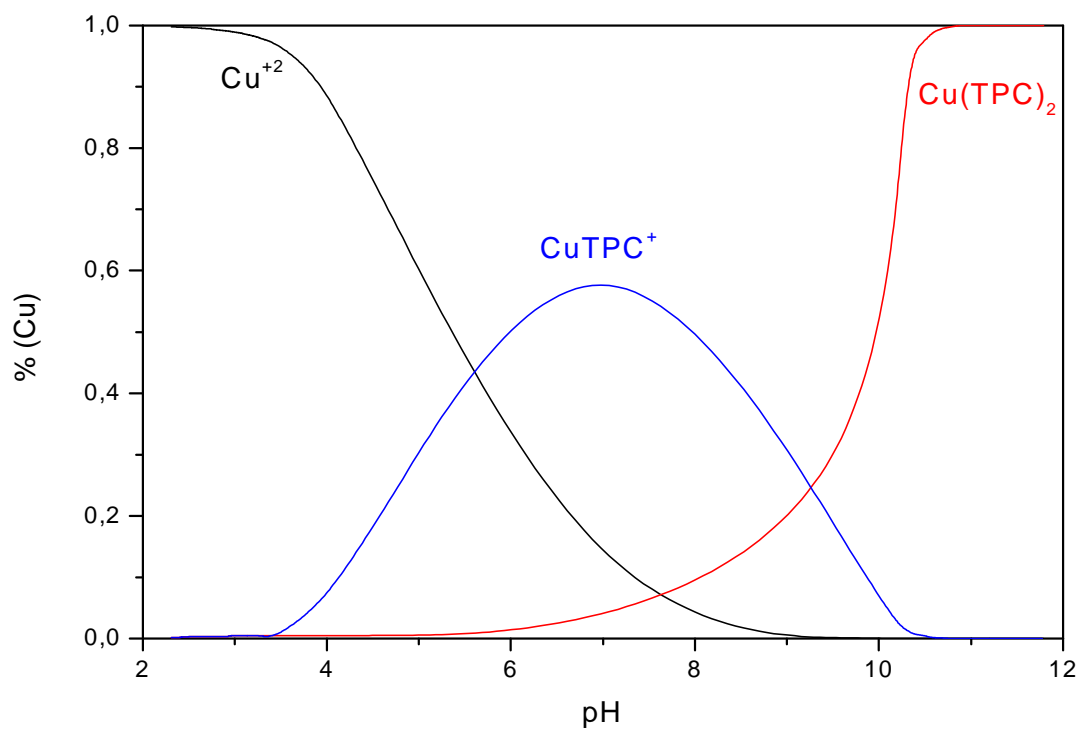


Fig. 25. Courbe de répartition des espèces en solution du système Cu(II)-TPC

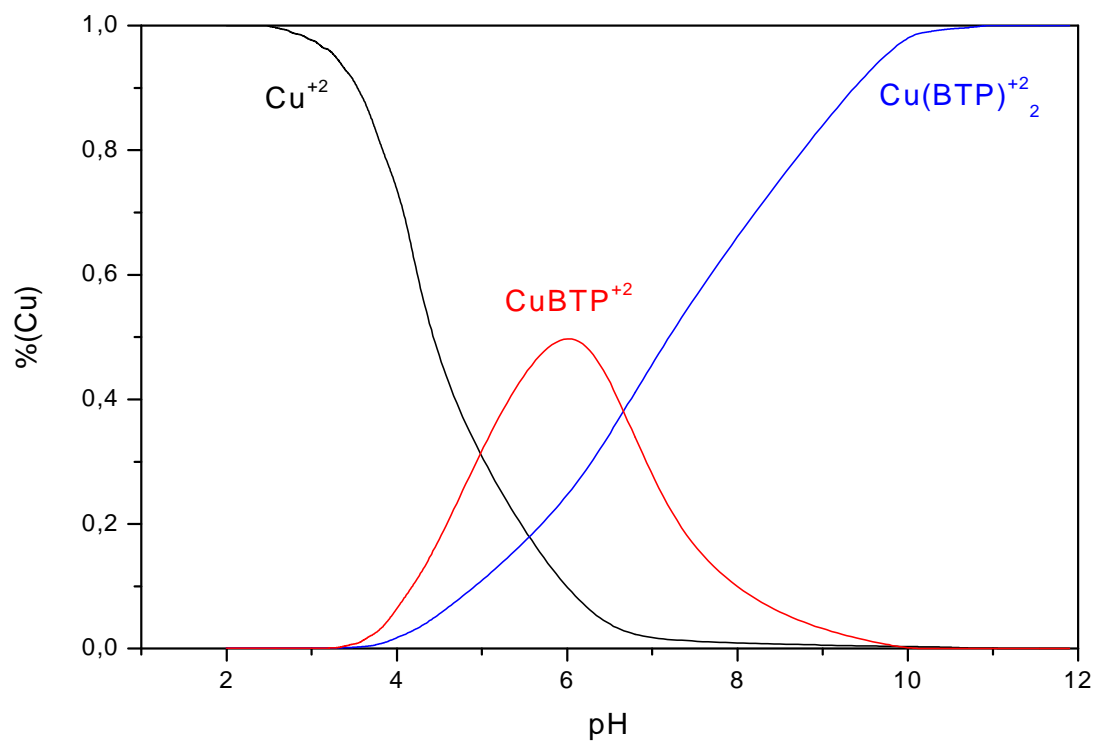


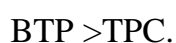
Fig. 26. Courbe de répartition des espèces en solution du système Cu(II)-BTP

Conclusion

L'étude de la stabilité des complexes du nickel(II) et cuivre(II) du formés avec les ligands TPC et BTP a été entreprise par potentiométrie à 25°C, en milieu eau-éthanol (10/90% vol./vol.) et à force ionique constante (I=0,2M).

L'affinement des résultats expérimentaux effectué à l'aide du programme Sirko a permis de calculer les constantes de protonation des ligands, d'identifier les complexes formés en solution et de calculer les constantes de stabilité.

Les résultats obtenus ont permis également d'établir l'ordre de basicité suivant:



Dans l'étude en solution des complexes l'affinement de plusieurs modèles théoriques a montré la formation de deux espèces pour chaque ligand :

- $[\text{MTPC}]^+$ et $[\text{M}(\text{TPC})_2]$ pour le ligand TPC.
- $[\text{MBTP}]^{+2}$ et $[\text{M}(\text{BTP})_2]^{2+}$ pour le ligand BTP.

Les résultats de cette étude ont montré que :

Pour un même ligand, le complexe le plus stable se forme avec le cuivre, ceci est en accord avec la série d'Irving Williams.

Pour un même ion métallique, le complexe le plus stable se forme avec le ligand BTP et l'ordre de stabilité est en accord avec l'ordre de basicité des ligands.

Les courbes de répartition des différentes espèces en fonction du pH ont été tracées, et elles ont permis de déterminer les domaines de prédominance des différentes espèces formés en solution en fonction du pH.

Chapitre IV
Synthèse, analyse et caractérisation
des complexes

IV. 1. pH optimum de la complexation

La spectrophotométrie d'absorption électronique UV-Visible des complexes en solution a permis de renseigner sur l'environnement de l'ion central. Ainsi de déterminer la valeur de pH optimal de formation de chaque complexe et de reproduire les conditions opératoires de la potentiométrie dans la mesure du possible, car si les concentrations sont inférieure à 10^{-4} M les solutions sont pratiquement transparentes et aucune bande ne peut être enregistrée dans le visible, et si elles sont supérieure à 10^{-3} M, les complexes précipitent. Donc il faut choisir la concentration la plus proche des conditions expérimentales et qui permet l'enregistrement des spectres avec des cuves de 1cm.

IV. 1. 1. Complexe du système Ni(II)-TPC

Les spectres UV-Visible du système Ni(II)-TPC à différent pH sont représentés sur la figure 27.

Le spectre du nickel(II) seul comporte trois bandes d'absorption situées respectivement aux longueurs d'ondes : 1100 nm (9090cm^{-1}), 660 nm (15151cm^{-1}) et 392 nm (25510cm^{-1}).

A pH =6,1; 7,21 et 8,03, les spectres présentent les mêmes bandes d'absorptions que celles de nickel (II) seul mais avec des intensités plus aux moins élevées, ce qui indique le début de la formation des complexes. A pH=9, une augmentation brusque dans l'intensité des bandes par rapport à celle enregistrées pour les valeurs de pH inférieurs.

Les bandes de plus grandes intensités situées vers 670 nm (14925cm^{-1}) et 384 nm (26041cm^{-1}) sont enregistrées pour un pH =10,01, ceci dit qu'à cette valeur de pH, le complexe est totalement formé.

Il faut noter que ces bandes sont caractéristiques d'une géométrie octaédrique autour de l'ion central Ni(II).

IV. 1. 2. Complexe du système Cu(II)-TPC

Les spectres UV-Visibles du système Cu(II)-TPC sont représentés sur la figure 28.

La comparaison entre les spectres du complexes du cuivre à différentes valeurs pH montre qu'à pH =7,05, la bande observée vers 800 nm (12500cm^{-1}) à pH =6,12 est déplacée vers les faibles longueurs d'ondes (effet hypsochrome), ce qui confirme le début de formation du complexe.

L'intensité maximale de la bande située vers 655nm (15267cm^{-1}) est observée pour la valeur de pH =10,02. Celle-ci est la valeur de pH optimale de formation du complexe.

On note alors que pour les deux complexes, le pH optimum de la complexation est au voisinage de pH=10.

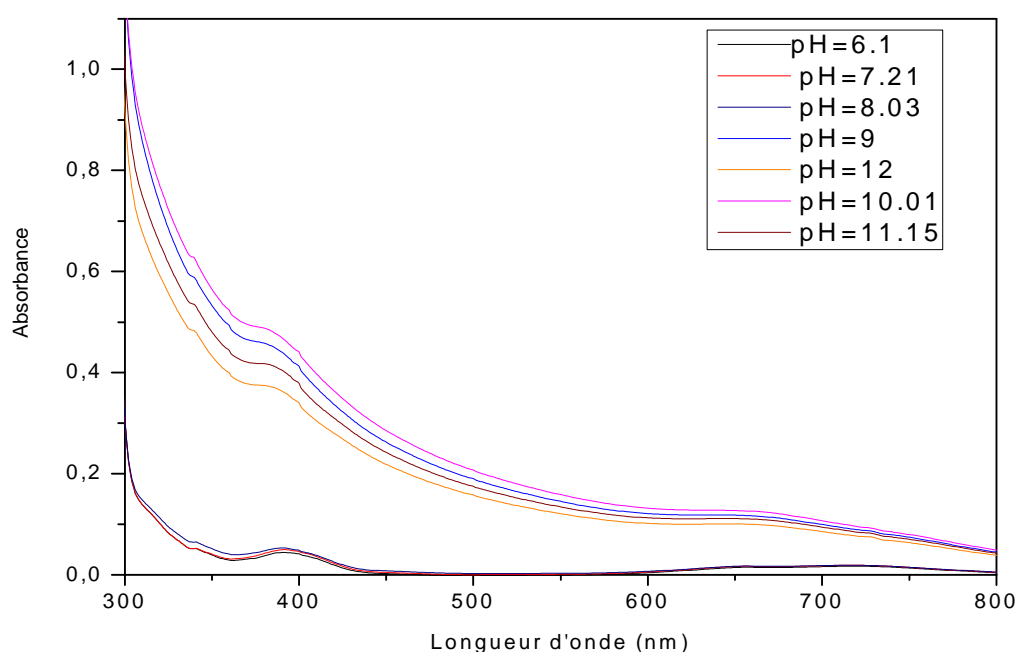


Fig. 27. Spectres électronique du système Ni(II)-TPC en solution à différentes valeurs de pH, $C=10^{-3}$ M, cuve=1cm.

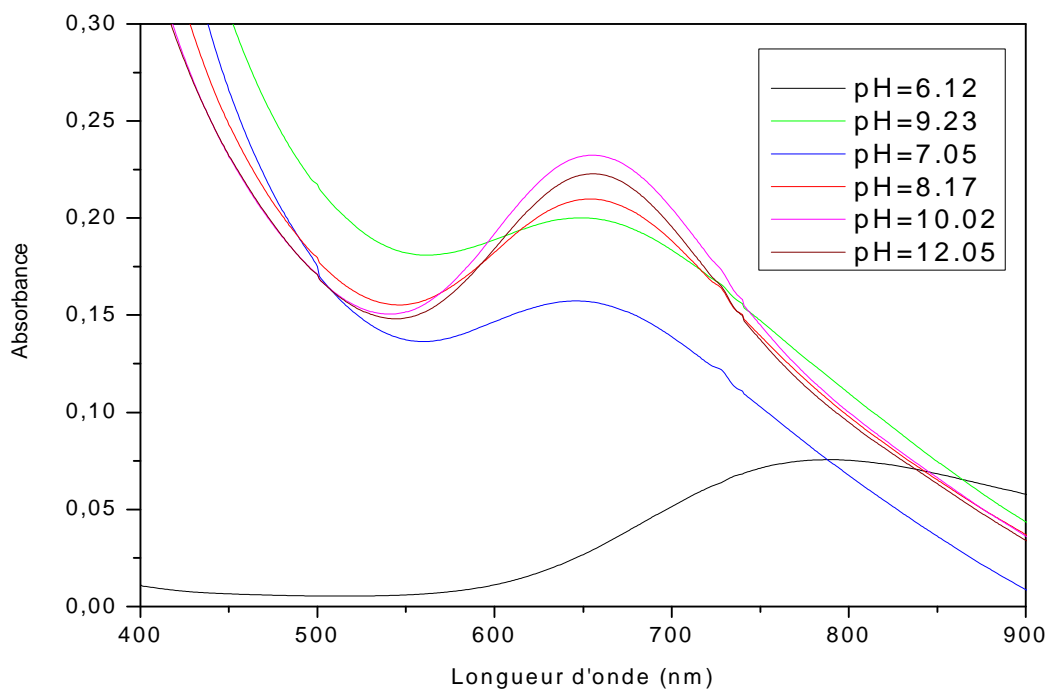


Fig. 28. Spectres électroniques du système Cu(II)-TPC en solution à différentes valeurs de pH, $C=10^{-3}$ M, cuve=1cm.

IV. 2. Synthèse des complexes

Les complexes de nickel et du cuivre avec le ligand thiophène-2-carboxylate de sodium ont été synthétisés par réaction de précipitation après agitation à température ambiante pendant 3 heures, en mélangeant 2 mmole du ligand (0,450g) dissoute dans un volume de 10 mL d'eau bidistillée avec 1 mmole de sel métallique dissoute dans le même volume d'eau. Les complexes isolés à l'état solide avec 5, 5-diméthyle 2,2-bithiophène ont été obtenus en ajoutant la même quantité du ligand (2 mmole ; 0,808g) dissoute dans 10 mL d'éthanol à 1 mmole de la solution métallique. Pour chaque mélange réactionnel quelques gouttes de NaOH (0,1 M) ont été ajoutées jusqu'à pH=10.

Après 24 heures de repos, les précipités obtenus ont été filtrés, lavés avec l'eau bidistillée et un mélange eau-éthanol et finalement séchés à 50°C. Aucun changement de couleur n'a été observé à l'air libre et à température ambiante, ce qui explique la stabilité des complexes synthétisés. Ces composés sont peu solubles dans l'eau, le DMSO et la DMF, par contre ils ne sont pas solubles dans les autres solvants organiques.

IV. 3. Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes

Les images des complexes isolés sous forme de poudre obtenues par microscope optique sont représentées dans les figures 29-32. Ces images montrent les différentes couleurs des complexes formés.

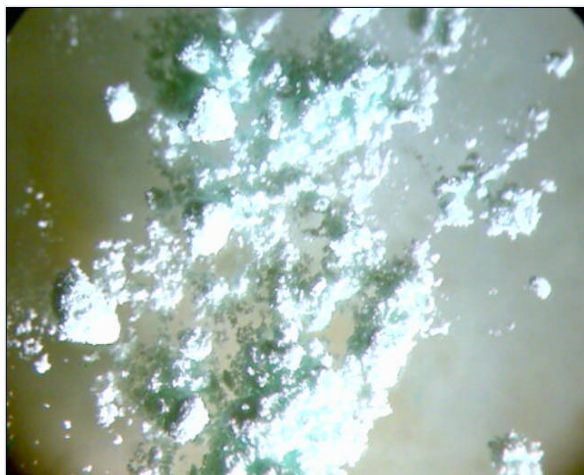


Fig. 29. Observation du complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par microscope optique



Fig. 30. Observation du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par microscope optique



Fig. 31. Observation du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ par microscope optique



Fig. 32. Observation du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ par microscope optique

Les valeurs de conductivité molaire [90, 91] des complexes de Ni(II) et Cu(II) déterminées en solution dans DMSO à des concentrations 10^{-3} M révèlent que les complexes de TPC sont non électrolytes et les complexes de BTP sont des électrolytes 1 :2.

La couleur, la température de fusion et la conductivité de tous les complexes et leur analyse élémentaire sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau 5. Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de Ni(II) et de Cu(II).

Complexes	Couleur (M(g/mol))	m.P (°C)	Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	R (%)	exp (%) (cal)					
					C	H	S	M	Cl	H ₂ O ^{hyd}
[Ni(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂].3.H ₂ O	Vert clair (403,14)	360	0,78	58	30,01 (29,79)	2,77 (2,48)	15,65 (15,90)	14,75 (14,55)	-	13,60 (13,39)
[Cu(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂].3.H ₂ O	Bleu (407,97)	250	3,50	66	30,05 (29,41)	2,21 (2,45)	15,95 (15,71)	15,22 (15,57)	-	13,55 (13,23)
[Ni(BTP) ₂]Cl ₂ .5H ₂ O	Marron (607,93)	112	241	62	39,81 (39,48)	3,19 (3,30)	21,51 (21,10)	09,23 (09,66)	11,71 (11,66)	14,55 (14,80)
[Cu(BTP) ₂]Cl ₂ . 5,5H ₂ O	Vert foncé (621,78)	104	218	68	38,22 (38,59)	3,72 (3,22)	20,35 (20,63)	10,67 (10,22)	11,46 (11,42)	15,59 (15,92)

H₂O^{hyd} : Molécules d'eau d'hydratation.

IV. 4. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques

Les méthodes spectroscopiques telles que l'IR, RMN et UV-Visible sont des techniques très importantes pour la détermination de la structure d'un complexe.

La comparaison des spectres IR des ligands avec ceux des complexes nous permet d'identifier les fonctions du chélatant misent en jeu dans la complexation et d'avoir des informations sur les mouvements de vibration interne des molécules. Le déplacement et l'apparition de nouvelles bandes de vibration dans le spectre du complexe impliquent la coordination de l'ion métallique au ligand.

Les spectrométries RMN-¹H et RMN-¹³C ont été utilisées pour la confirmation de la structure du composé étudié en déterminant le type du proton et du carbone constituant la molécule respectivement. Tandis que la spectrophotométrie UV-Visible nous informe sur l'environnement du cation dans le complexe et la géométrie de ce dernier.

Les complexes du ligand thiophène-2-carboxylate de sodium n'ont pas donné de spectres RMN-¹H et RMN-¹³C. Ceci est dû probablement au paramagnétisme de Ni(II) et Cu(II) dans l'environnement octaédrique.

IV. 4. 1. Spectrométrie Infrarouge des complexes

L'étude comparative des spectres infrarouge des complexes (Fig. 33-36) avec ceux des ligands correspondant montre l'apparition de nouvelles bandes aussi bien qu'un abaissement dans le nombre d'onde des sites de coordination dans le cas des complexes.

Dans le cas des complexes de thiophène-2-carboxylate de sodium, l'apparition de nouvelles bandes entre 3500 et 3100 cm⁻¹ et des épaulement vers 1600 cm⁻¹ indiquent respectivement les vibrations d'élongation et de déformation de la liaison OH dues aux molécules d'eau d'hydratation et de coordination [92, 93].

Les bandes de vibrations asymétriques du groupement COO⁻ ont subi des déplacements vers les grandes énergies de 24 cm⁻¹ (1575,08 cm⁻¹), par contre celles des vibrations symétriques sont déplacées de 10 cm⁻¹ vers des énergies faibles Ceci montre la coordination de l'ion métallique au ligand par le groupe carboxylique [94].

La valeur de Δ tel que $\Delta = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$ peut être employée comme un critère pour distinguer le mode monodentate de la coordination du groupement carboxylate. Les valeurs de Δ trouvées pour les complexes de nickel (177 cm^{-1}) et cuivre (216 cm^{-1}) correspondent à la coordination monodentate de la fonction carboxylate [66].

La bande de vibration de la liaison C-S dans le noyau thiophène à 858 cm^{-1} dans le cas de thiophene-2-carboxylate est déplacée vers les faibles nombres d'onde de 33 cm^{-1} dans le cas du complexe de nickel. Tandis que dans le complexe de cuivre la bande C-S est déplacée vers les plus grandes énergies. Ceci indique clairement la participation du soufre du noyau de thiophène dans la complexation [39, 71, 95]. Ce résultat a été constaté avec la complexation de thiophène-2-carboxylate avec le zinc [96]. En revanche, dans le cas des complexes de 5, 5-diméthyle 2,2-bithiophène, les bandes observées vers 3400 cm^{-1} et au alentour de 1600 cm^{-1} sont respectivement caractéristique des liaisons des vibrations d'élongation et de déformation de la liaison OH des molécules d'eau d'hydratation. Le déplacement de la bande de vibration de la liaison C-S-C vers les grandes énergie par rapport à celle du ligand seul est de 25 cm^{-1} pour le Cu(II) et 27 cm^{-1} pour le Ni(II) [72, 97].

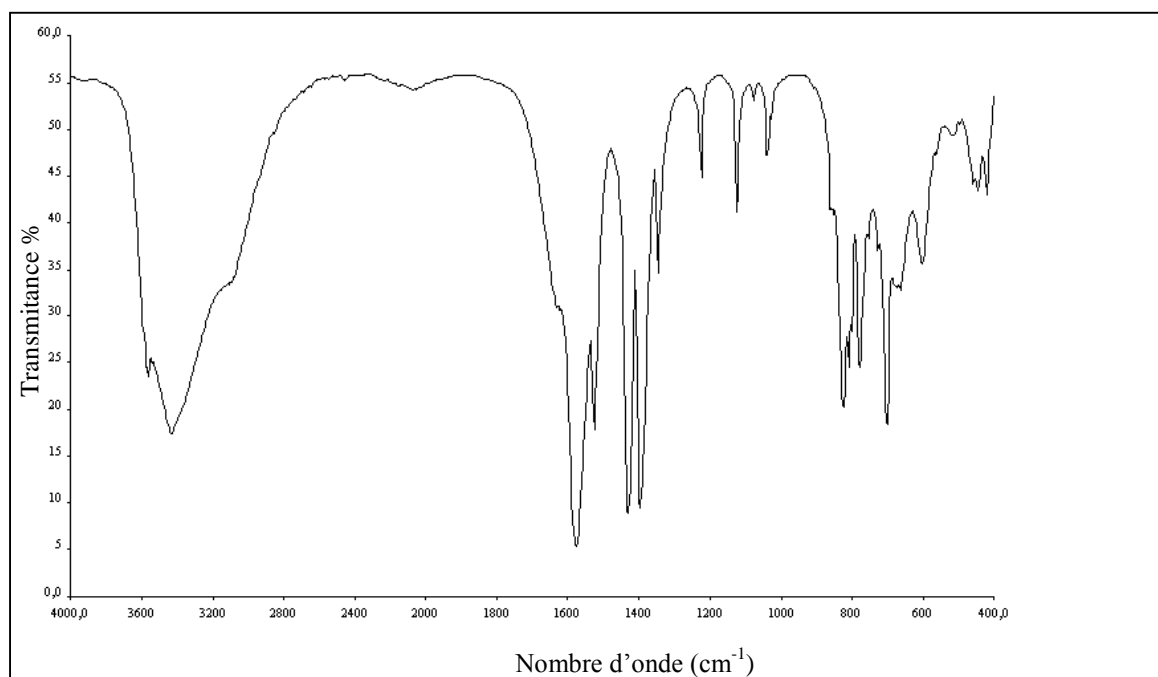
La disparition des bandes intenses située vers 1051 et 781 cm^{-1} dans le spectre du ligand confirme aussi la coordination de 5, 5-diméthyle 2,2-bithiophène avec l'ion métallique par l'atome du soufre.

La coordination des ligands aux ions métalliques par les atomes S et O est caractérisée par l'apparition de nouvelles bandes dans les zones $580-588$ et $400-600 \text{ cm}^{-1}$ due à la formation des liaisons Ni-S, Cu-S [71] et Ni-O, Cu-O [98].

Tableau 6. Attribution des principales vibrations IR des complexes

[Ni(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂] .3.H ₂ O	[Cu(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂] .3.H ₂ O	[Ni(BTP) ₂] ₂ Cl ₂ .5H ₂ O	[Cu(BTP) ₂] ₂ Cl ₂ . 5,5H ₂ O	Attribution
3100-3500 l	3600-3200 l	3455 l	3400 l	$\bar{\nu}_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{hyd}})$
3100-3500 l	3600-3200 l	-	-	$\bar{\nu}_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{coord}})$
3080 é	3050 f	2924 m	2924 f	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ (Thiophène)
779 i	782 i	827 l f	836 m	$\delta_{\text{C-H}}$ (Thiophène)
-	-	1373 f	1376 f	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ (CH ₃)
1575 i	1606 i	-	-	$\bar{\nu}_{\text{COO}^-}$ (asym)
1400 i	1392 i	-	-	$\bar{\nu}_{\text{COO}^-}$ (sym)
1432 i	1426 i	1466 i	1466 m	$\bar{\nu}_{\text{C=C}}$
1347 m	1345 m	1309 m	1311 f	$\bar{\nu}_{\text{C-C}}$
825 i	863 m	885 f	883 f	$\bar{\nu}_{\text{C-S}}$ (C-S-C)
701 i	664 m	680 m	682 m	$\delta_{\text{C-S}}$ (C-S-C)
589 m	547 m	584 m	580m	$\bar{\nu}_{\text{M-S}}$
410-420 m	499	-	-	$\bar{\nu}_{\text{M-O}}$

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

**Fig. 33.** Spectre infrarouge du complexe [Ni(TPC)₂(H₂O)₂].3.H₂O

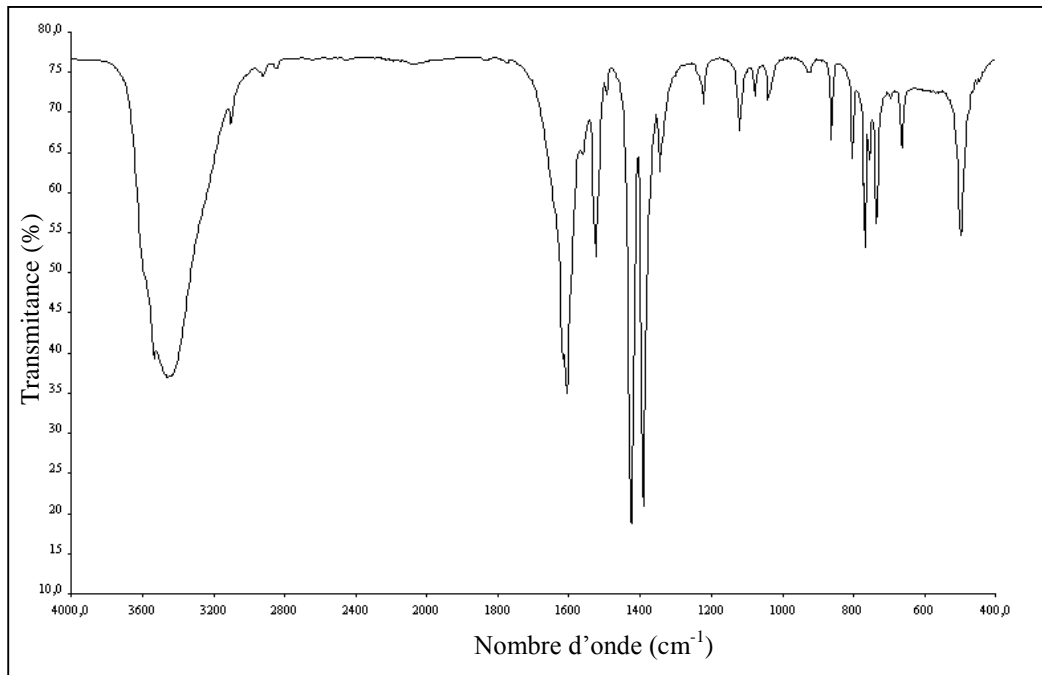


Fig. 34. Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

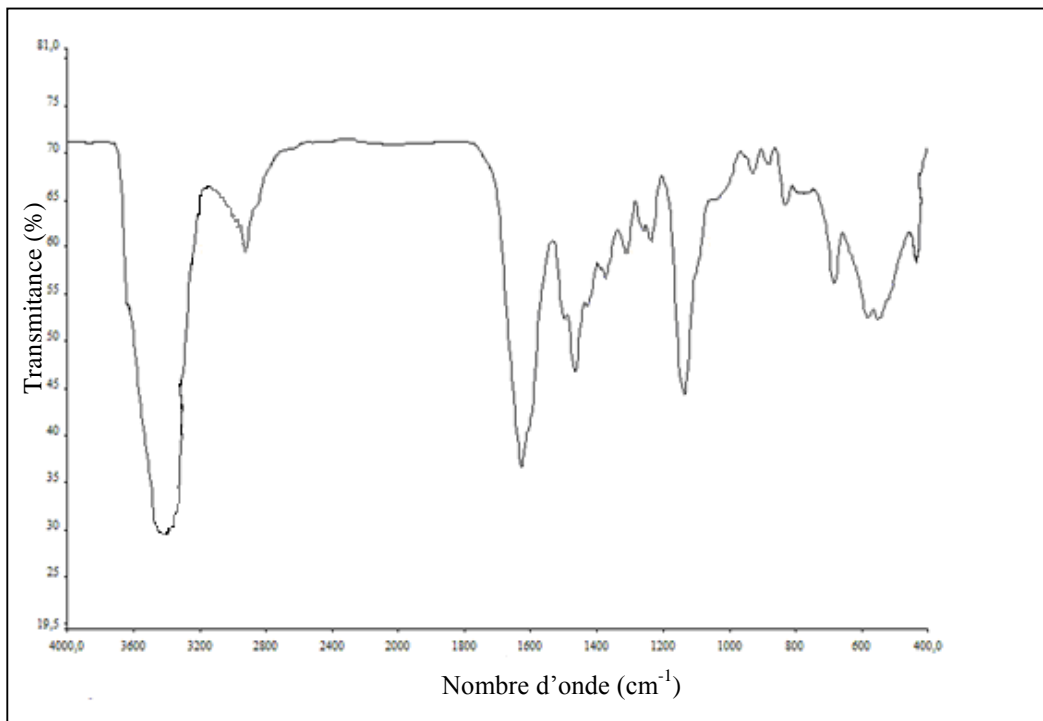


Fig. 35 Spectre infrarouge du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

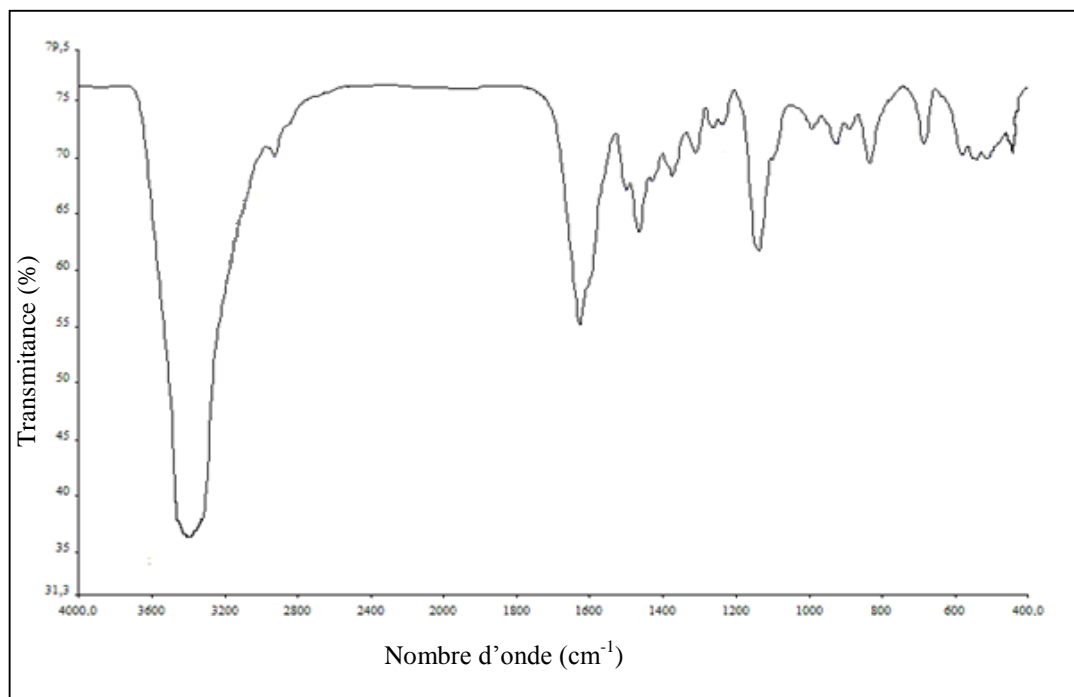


Fig. 36. Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2] \text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$

IV. 4. 2. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

IV. 4. 2. 1. Spectrométrie RMN- ^1H des complexes

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des protons des complexes de Ni(II) et Cu(II) avec le ligand 5, 5-diméthyle 2,2-bithiophène en solution dans DMSO deutéré ont permis l'identification de ce ligand dans les complexes, vérifiée par les déplacements chimiques des différents types de protons existés.

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

Le signal localisé à 3,37 ppm est attribué à la résonance du proton de la molécule d'eau d'hydratation [99]. Ce résultat confirme ce qui a été déduit par spectrométrie infrarouge.

Les signaux caractéristiques des protons en position 3 et 4 dans les complexes ont subi des déplacements vers les grands déplacements chimiques (δ) par rapport au spectre du ligand seul. Ce « shift » est probablement le résultat de la complexation.

Du fait de la complexation, les signaux RMN-¹H des groupements méthyles se sont trouvés déplacés vers les plus grands déplacements chimiques (δ) (déblindage). Ceci confirme l'engagement des atomes donneurs voisins dans la liaison avec le métal.

Les déplacements chimiques des complexes sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7. Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons des molécules des complexes de nickel et de cuivre.

Protons	TPC	[Ni(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂] .3. H ₂ O	[Cu(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂] .3. H ₂ O	BTP	[Ni(BTP) ₂] ₂ Cl ₂ .5 H ₂ O	[Cu(BTP) ₂] ₂ Cl ₂ .5.5 H ₂ O
CH ₃	-	-	-	2,4	2,87	2,88
C3-H	6,9	-	-	6,7	7,93	7,92
C4-H	6,7	-	-	6,9	8,28	8,28
C5-H	7,3	-	-	-	-	-

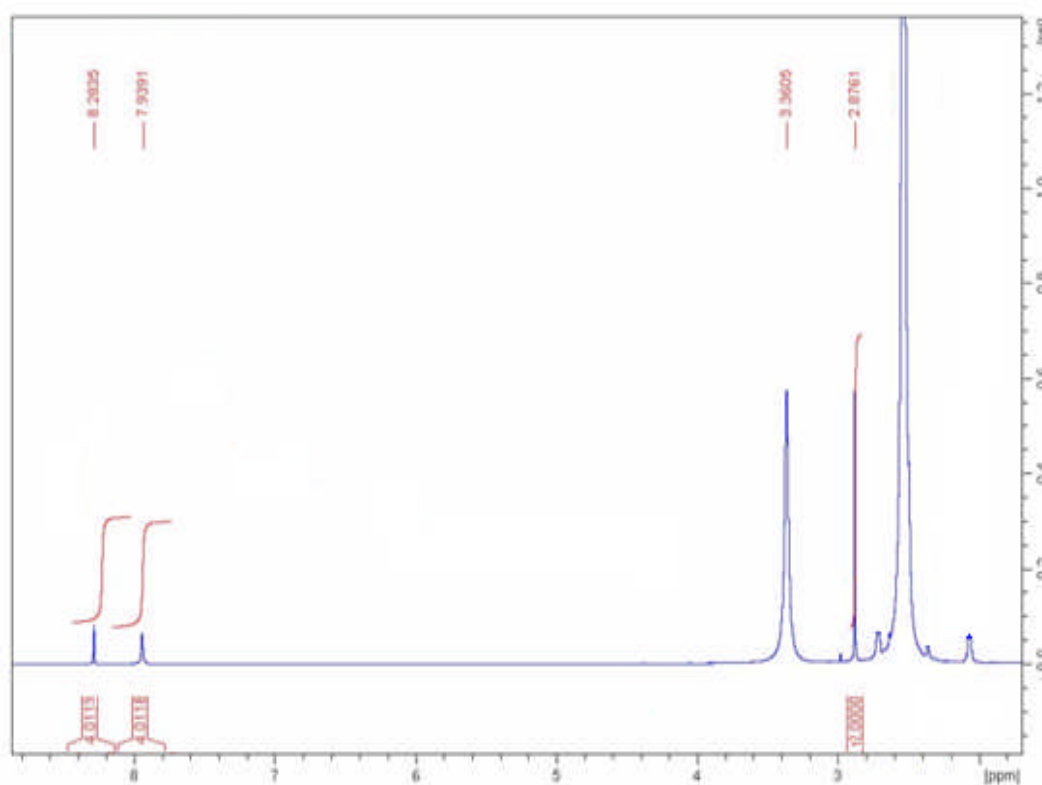


Fig. 37. Spectre RMN-¹H du Complexe [Ni(BTP)₂]₂Cl₂.5H₂O

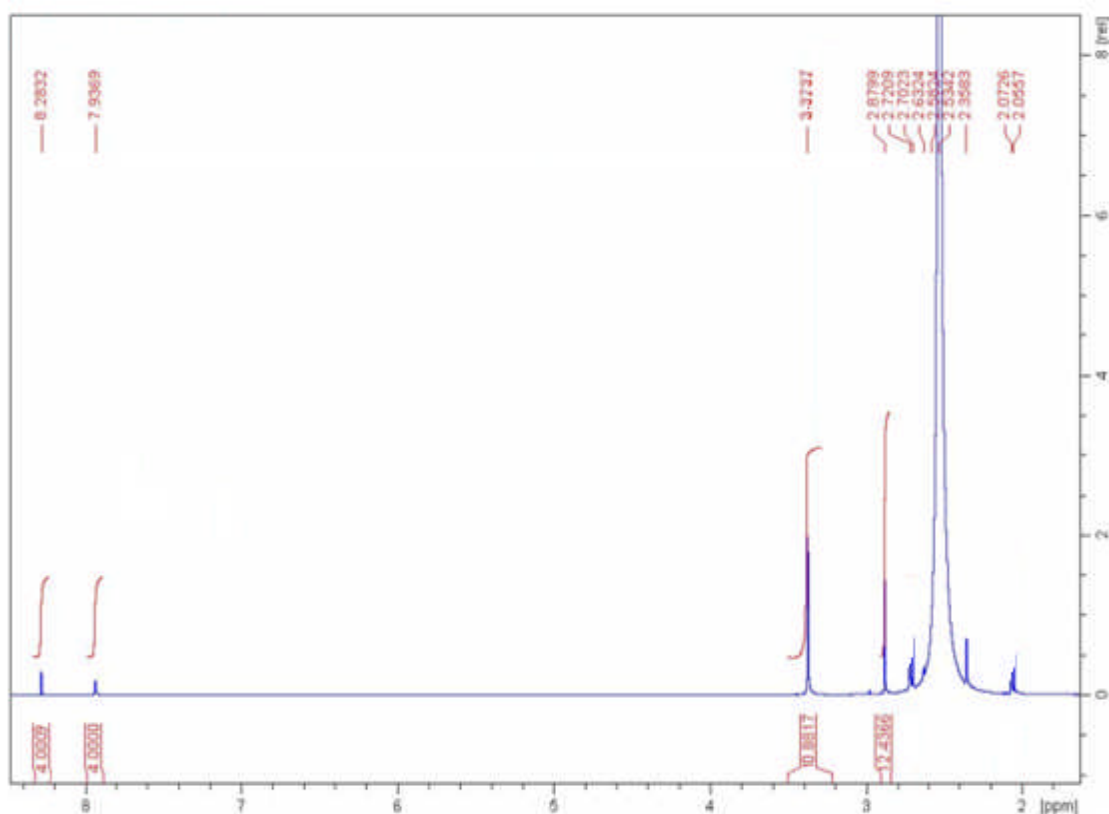


Fig. 38. Spectre RMN- ^1H du Complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$

IV. 4. 2. 2. Spectrométrie RMN- ^{13}C des complexes

Les spectres RMN- ^{13}C des complexes formés avec le ligand 5,5-diméthyle 2,2-bithiophène enregistrés dans DMSO deutéré montrent des signaux correspondant à la résonance magnétique des différents carbones existants dans la molécule du complexe.

Les signaux attribués aux carbones des groupements CH_3 liés aux cycles thiophène se trouvent déplacés vers les champs faibles du fait de la participation des atomes donneurs dans la coordination.

Aussi la résonance magnétique des carbones proches d'atome de soufre donne des pics déplacés vers des champs forts par rapport au spectre du ligand seul. Ceci confirme la liaison métal-ligand.

Les spectres RMN- ^{13}C des ces complexes sont représentés par la figure 39-40, et leurs déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8. Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones des molécules des complexes de nickel et de cuivre

Carbones	TPC	[Ni(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂] .3. H ₂ O	[Cu(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂] .3. H ₂ O	BTP	[Ni(BTP) ₂ Cl ₂] .5H ₂ O	[Cu(BTP) ₂ Cl ₂] .5,5H ₂ O
CH ₃	-	-	-	14,85	29,49	36,24
COO ⁻	165,49	-	-	-	-	-
C2	148,56	-	-	138,09	134,66	136,45
C3	126,82	-	-	126,31	121,23	122,78
C4	123,50	-	-	122,99	116,93	118,49
C5	127,09- 127,68	-	-	134,46	129,54	131,22

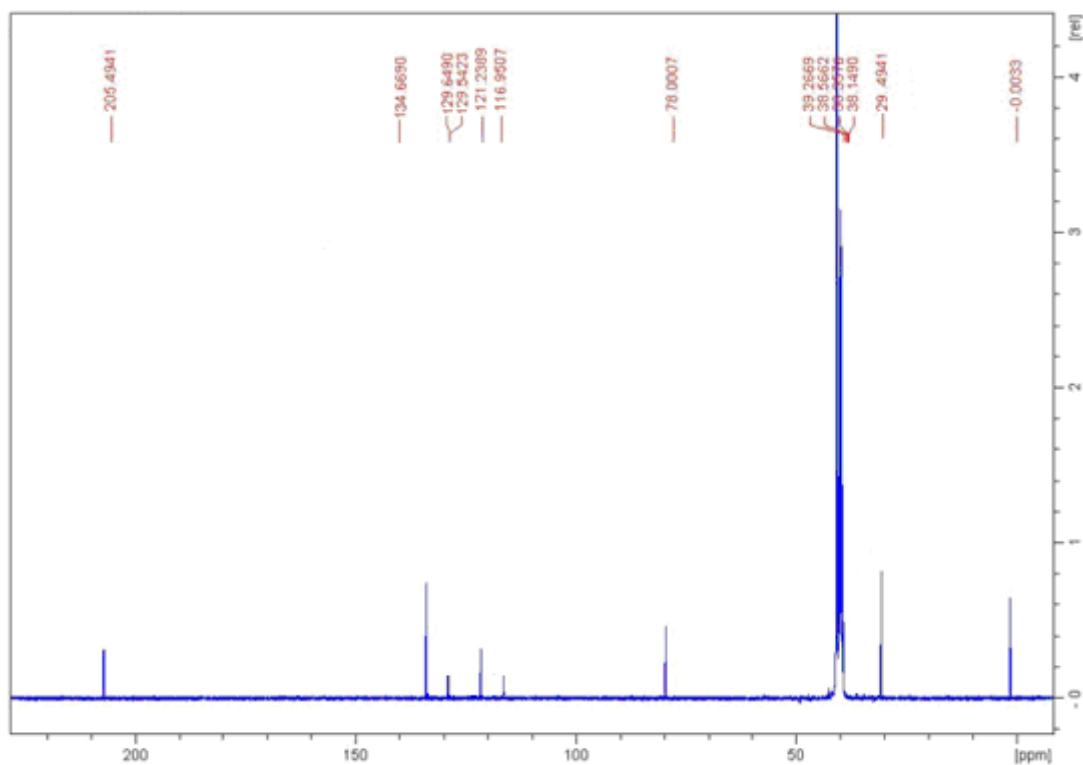


Fig. 39. Spectre RMN-¹³C du complexe [Ni(BTP)₂Cl₂.5H₂O

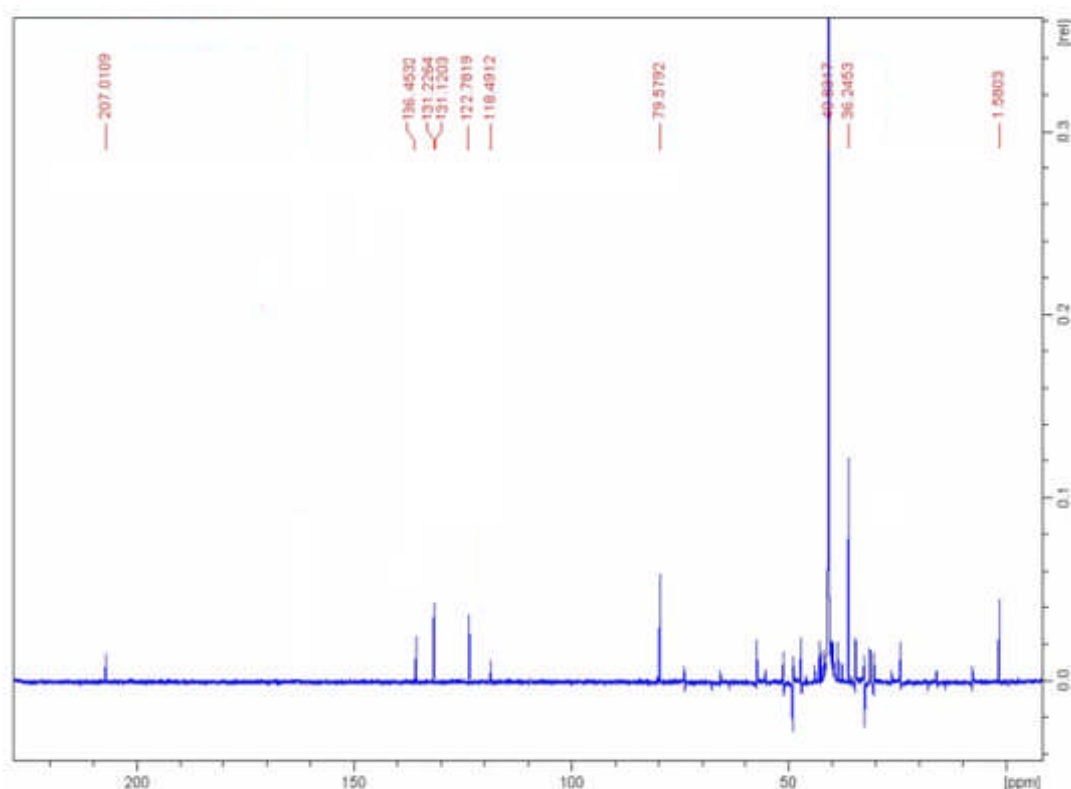


Fig. 40. Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$

IV.4.3. Spectrophotométrie d'absorption électronique des complexes

Les spectres électroniques des complexes du ligand thiophène-2-carboxylate de sodium formés avec Ni(II) et Cu(II) (Fig. 41-44) ont été enregistrés dans DMSO.

Dans le domaine ultra violet (Fig. 41) deux bandes apparaissent vers 36535cm^{-1} (273 nm) et 25376cm^{-1} (394 nm), dues respectivement aux transitions électroniques intra ligands $\pi \rightarrow \pi^*$ et transfert de charge $n \rightarrow \pi^*$ au sein de ligand complexé.

Les trois bandes situées dans le proche infrarouge et dans le visible dans le spectre du complexe de nickel vers 10050cm^{-1} (995 nm), 14925cm^{-1} (670 nm) et 24390cm^{-1} (410nm) (Fig. 42) sont attribuées respectivement aux transitions électroniques ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ (ν_1), ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ (ν_2) et ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3), ceci indique une géométrie octaédrique pour le complexe du nickel(II) [95, 100-104].

Le spectre d'absorption du complexe de Cu(II) avec le même ligand (Fig. 43-44) révèle l'existence d'une bande intense vers 37313 cm^{-1} (268 nm), assignée à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$. Le spectre du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ présente dans le domaine du visible une bande d'absorption large autour de 13192 cm^{-1} (758 nm) caractéristique de la transition ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ dans l'environnement octaédrique [85, 101, 102, 105].

Le spectre électronique du complexe 5, 5-diméthyle 2,2-bithiophène avec Ni(II) (Fig. 46) est caractérisé par l'apparition d'une bande large située vers 17953 cm^{-1} (553 nm) et un épaulement à 25000 cm^{-1} (400 nm) qui sont attribués respectivement aux transitions électroniques d-d, ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$ et ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$, indiquant la géométrie carrée plane autour du nickel (II) [106, 107]. Les deux bandes qui apparaissent vers 40000 cm^{-1} (250 nm) et 29411 cm^{-1} (340 nm) (Fig. 45) sont assignées aux transitions intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$.

Le spectre électronique d'absorption du complexe 5, 5-diméthyle 2,2-bithiophène avec Cu(II) dans DMSO (Fig. 47-48) présente dans l'ultraviolet deux bandes à 37159 cm^{-1} (269 nm) et 29585 cm^{-1} (338 nm), dues à la transition intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$. La bande située aux alentours de 25000 cm^{-1} (400 nm) est caractéristique de la transition de transfert de charge S-Cu ($n \rightarrow \pi^*$) indiquant la liaison du métal avec l'atome de soufre [107]. Il a été rapporté que la bande localisée vers 14925 cm^{-1} (670nm) et les épaulements observés vers 17857 cm^{-1} (560 nm) et 16393 cm^{-1} (610 nm) sont caractéristiques d'une symétrie carrée-plane et ils sont attribués respectivement aux transitions ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ [108-110] ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ [69-111] et ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ [108- 110].

En utilisant les diagrammes de Tanabé-Sugano et les valeurs des énergies $\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_2$ correspondant aux absorptions, on a pu déterminer la force du champ cristallin q , le paramètre de Racah B et le paramètre néphelauxétique β pour le complexe de nickel(II).

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

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

Les valeurs des paramètres du champ cristallin $10Dq$, B , β sont donnés dans le tableau 9.

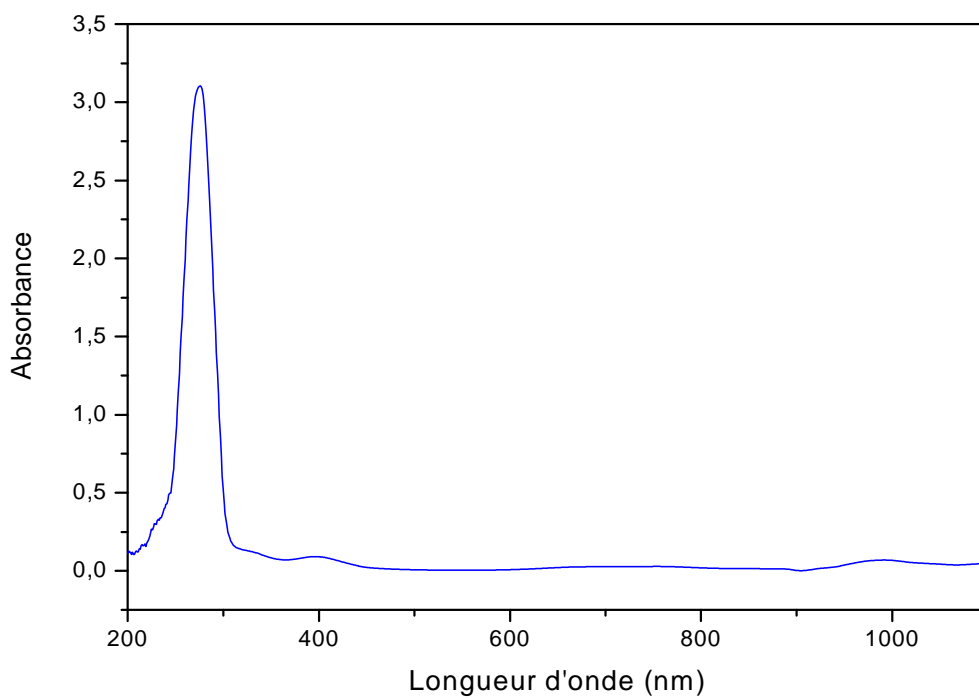


Fig. 41. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-4} M

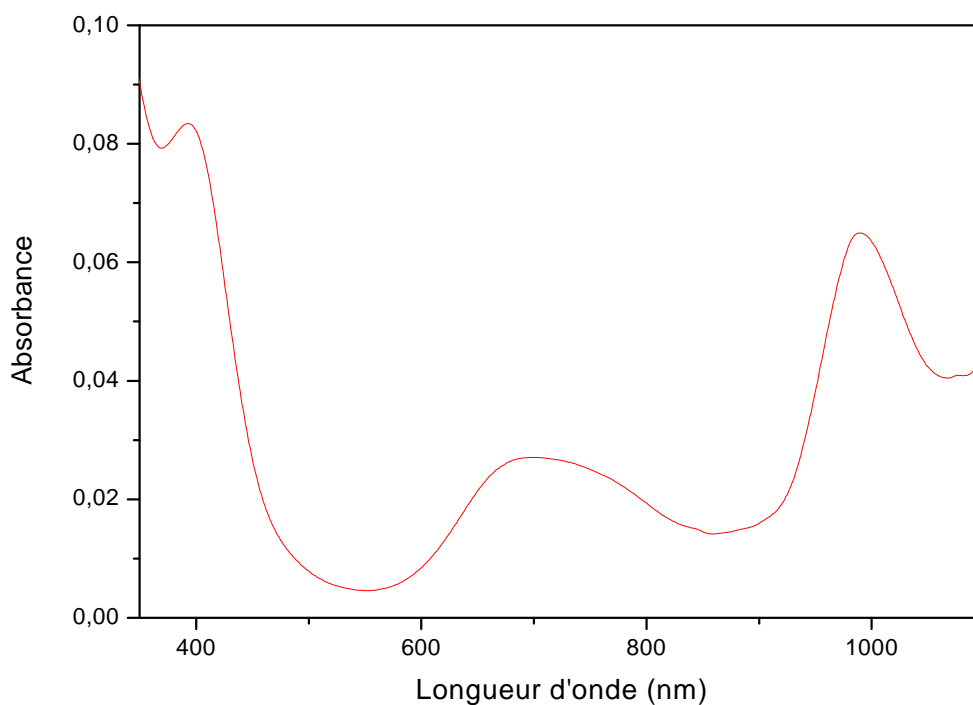


Fig. 42. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

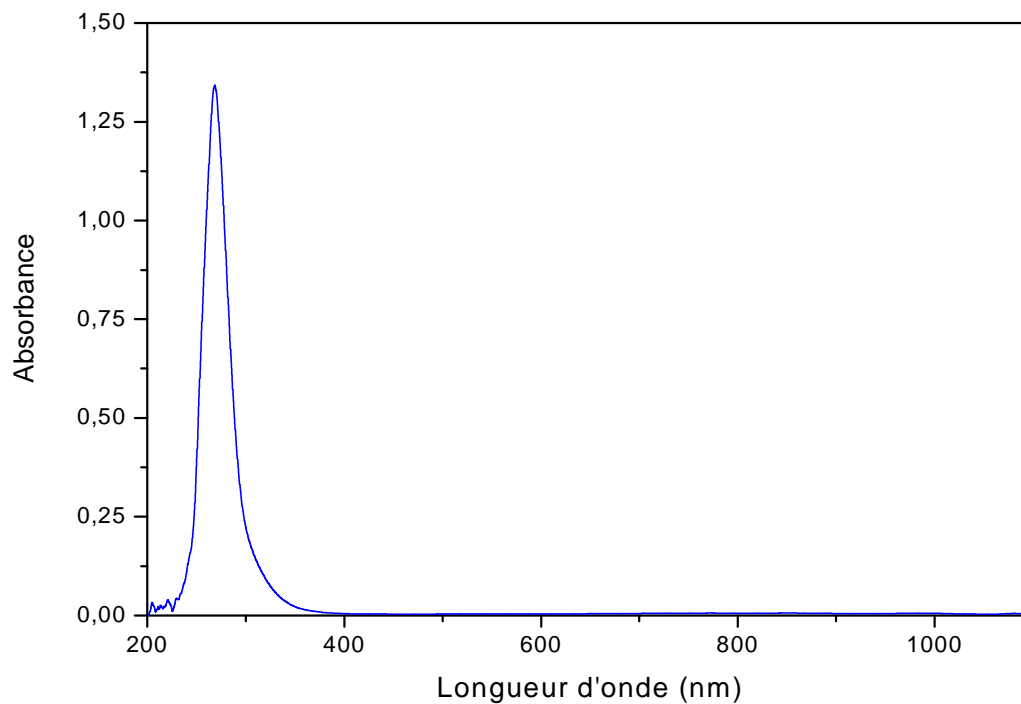


Fig. 43. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3.\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-4}M

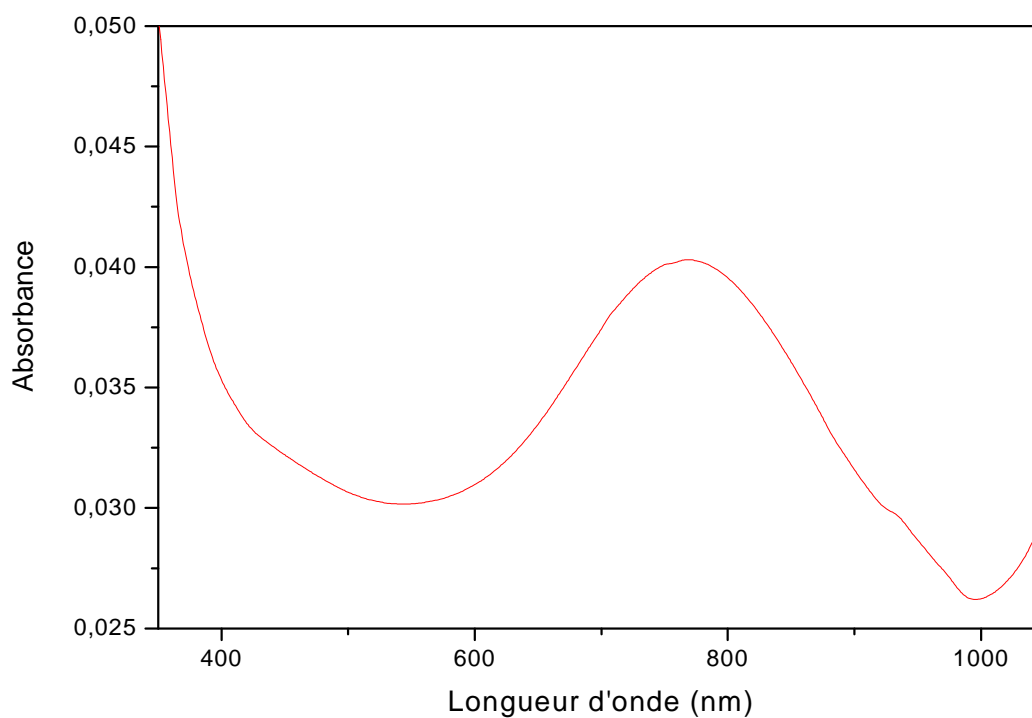


Fig. 44. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3.\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-3}M .

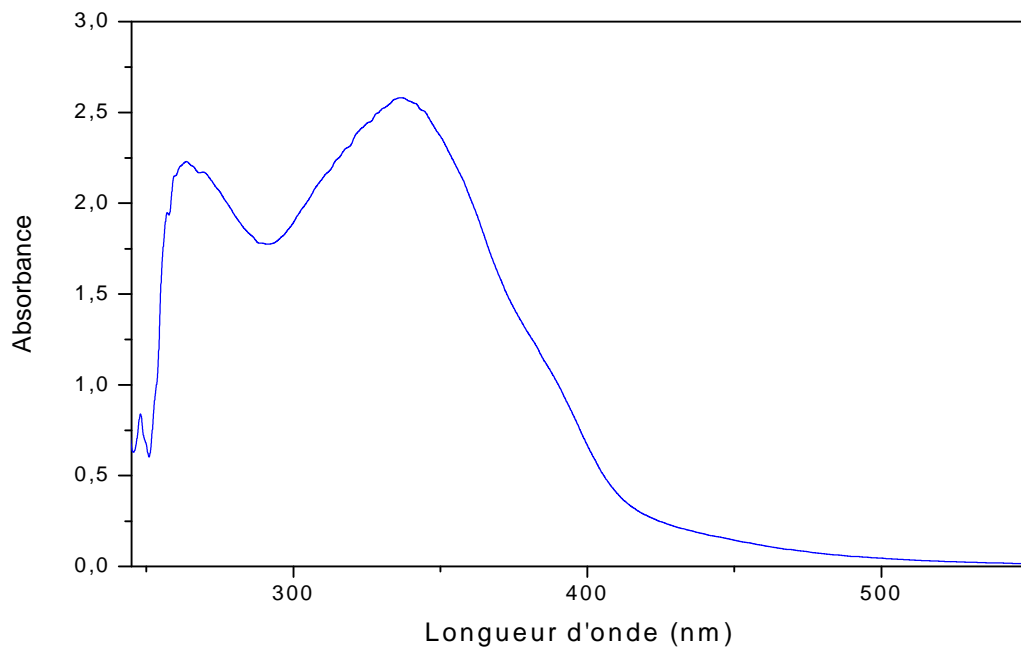


Fig. 45. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-4}M .

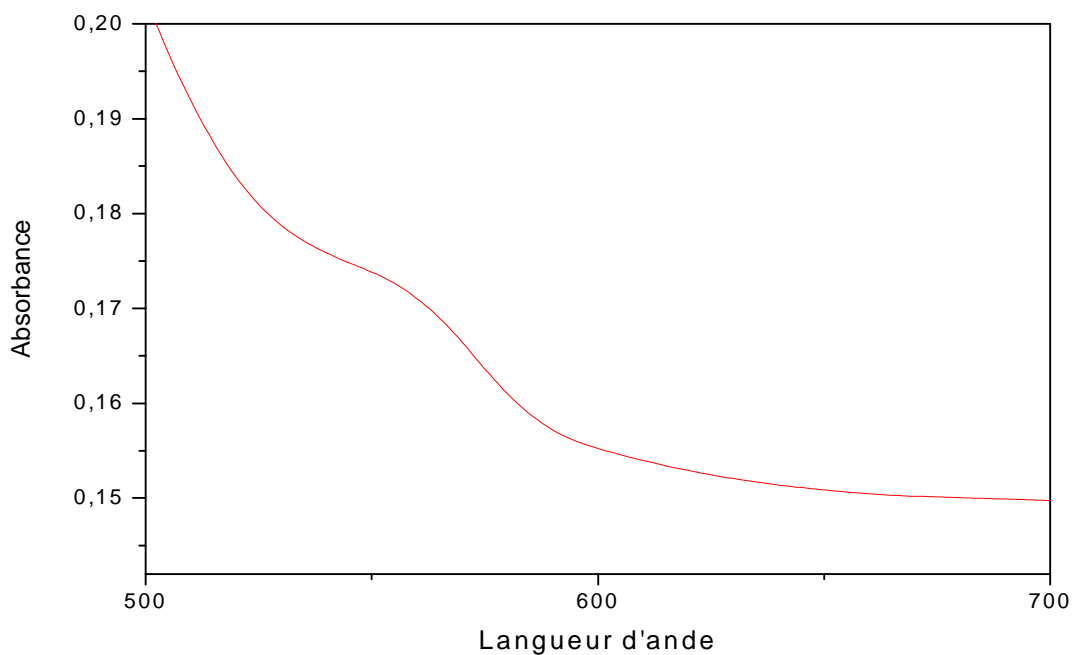


Fig. 46. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

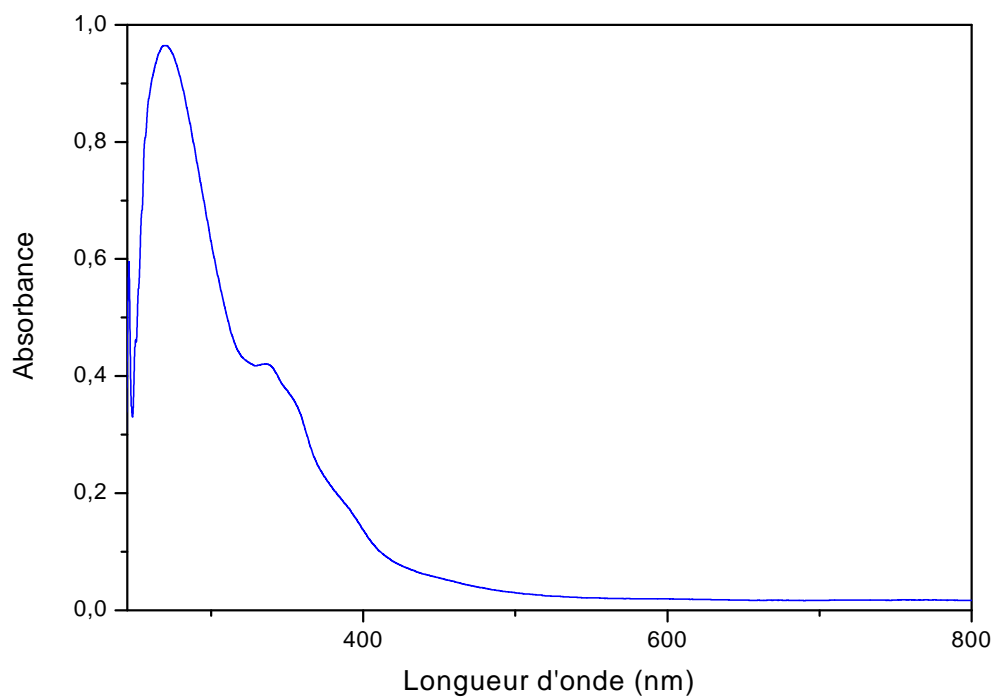


Fig. 47. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2] \text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-4}M

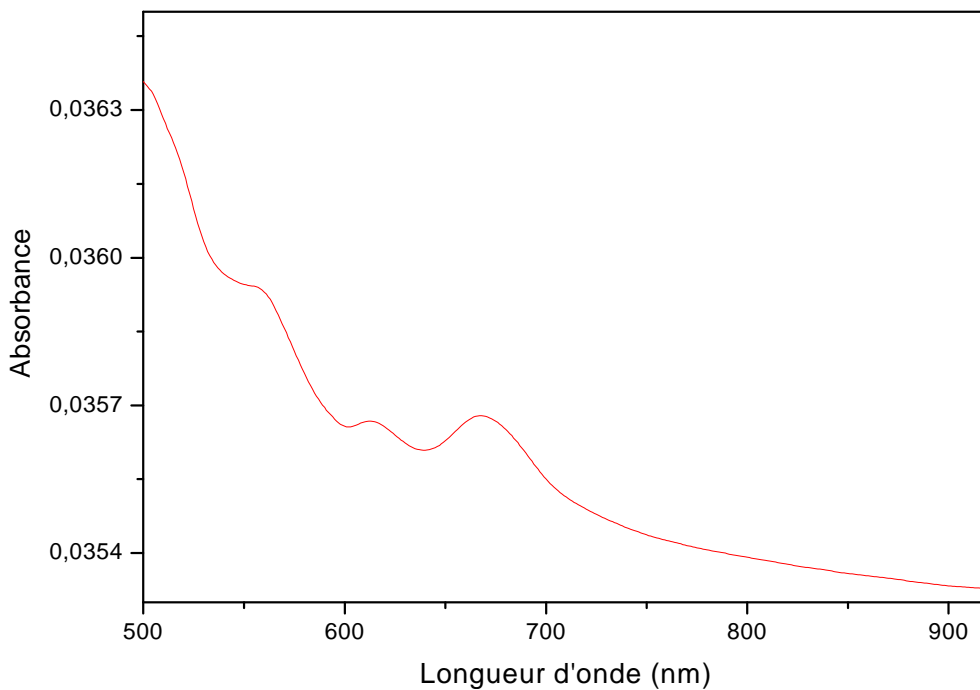


Fig. 48. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2] \text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

Tableau 9. Résultats des spectres électroniques des complexes

Complexes	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)(λ nm)	ε(M.cm ⁻¹)	Transitions	$\bar{\nu}_1$ $\bar{\nu}_2$ 10Dq B β
[Ni(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂].3.H ₂ O	36535 (273)	30990	$\pi \rightarrow \pi^*$	1,63 12797 882 0.84
	25376 (394)	830	$n \rightarrow \pi^*$	
	10050 (995)	130	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	
	14925 (670)	52	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	
	24390 (410)	170	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	
[Cu (TPC) ₂ (H ₂ O) ₂].3.H ₂ O	37313 (268)	13350	$\pi \rightarrow \pi^*$	- - - -
	13192 (758)	40	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	
[Ni(BTP) ₂]Cl ₂ .5H ₂ O	4000 (250)	22200	$\pi \rightarrow \pi^*$	- - - -
	29411 (340)	25600	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	17953 (530)	360	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$	
	25000 (400)	1800	$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$	
[Cu(BTP) ₂]Cl ₂ .5,5H ₂ O	37159 (269)	9610	$\pi \rightarrow \pi^*$	- - - -
	29585 (338)	4190	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	25000 (400)	1610	$n \rightarrow \pi^*$	
	16393 (610)	71.2	$^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$	
	14925 (670)	71.2	$^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$	
	17857 (560)	71.8	$^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$	

-Schémas structuraux proposés

Les résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyse et les différentes techniques spectroscopiques de caractérisation suggèrent les schémas structuraux représentés dans les figures 49-52.

Dans les complexes de Ni(II) et de Cu(II) avec le ligand TPC (Fig. 49-50), l'environnement des ions métalliques est octaédrique dans lequel deux sites de coordination sont occupés par deux molécules d'eau, les autres sites par les deux atomes d'oxygènes des fonctions carboxyliques et les soufres des cycles thiophènes.

Dans les complexes de BTP (Fig. 51-52), l'environnement des ions nickel(II) et cuivre(II) est carré plan ou tétragonale déformée dans lequel les quatre sites sont occupés par le ligand à travers des atomes de soufre.

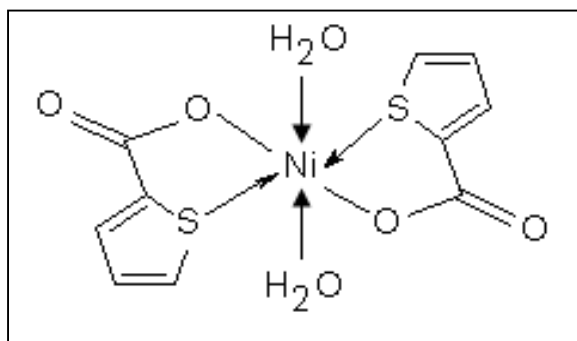


Fig. 49. Structure du complexe
 $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

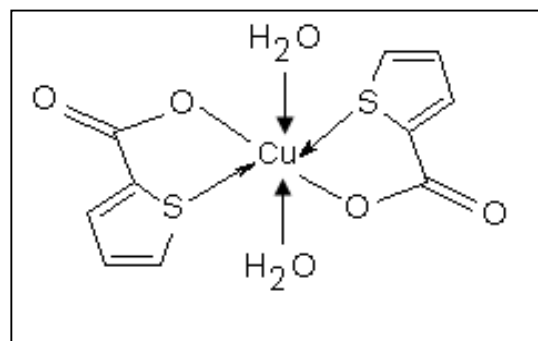


Fig. 50. Structure du complexe
 $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

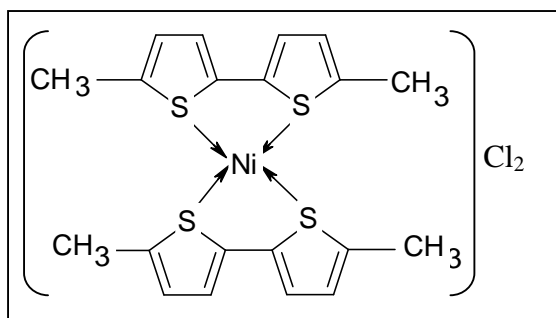


Fig. 51. Structure du complexe
 $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

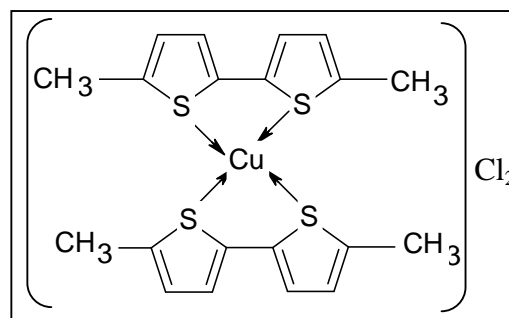


Fig. 52. Structure du complexe
 $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$

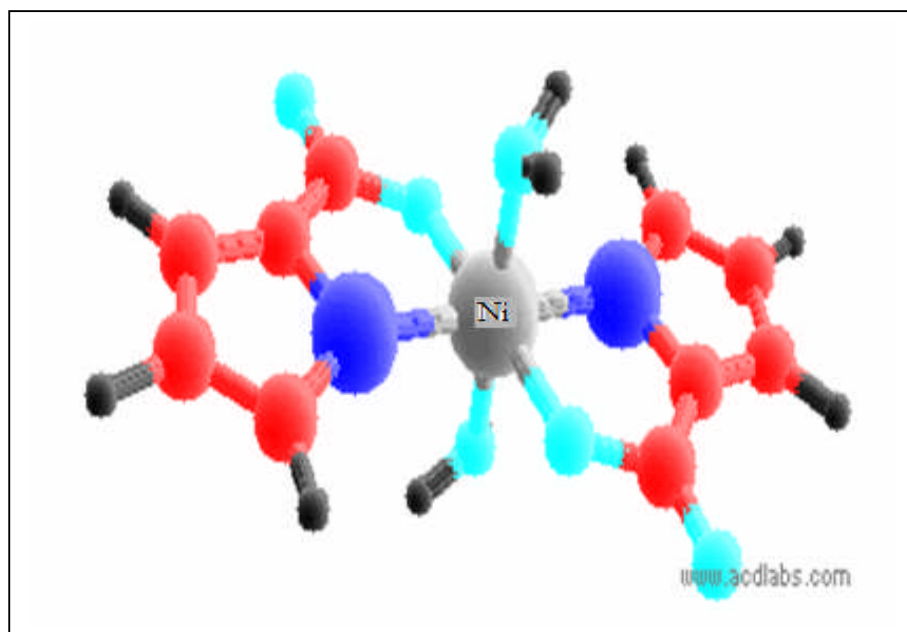


Fig. 53. Structure tridimensionnelle proposée pour le complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

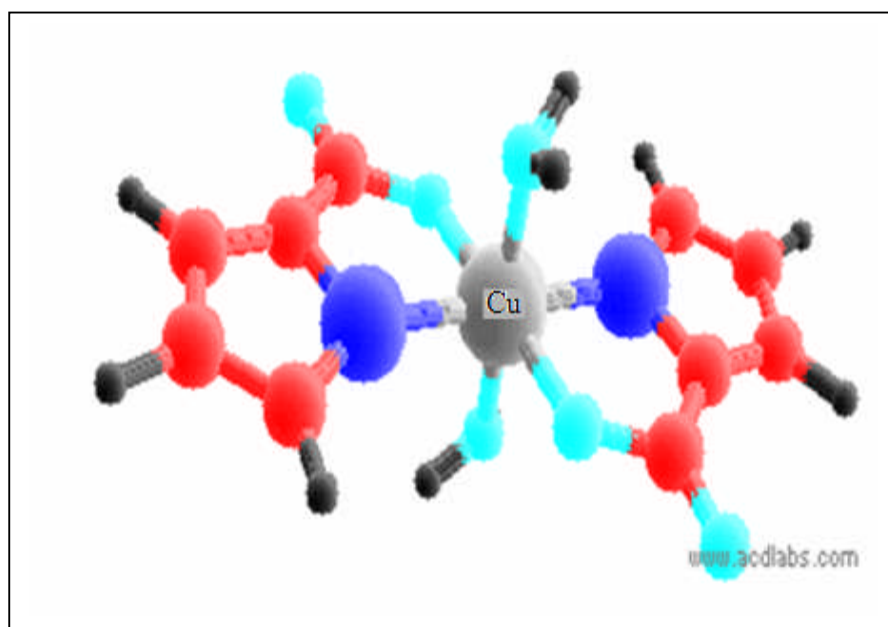


Fig. 54. Structure tridimensionnelle proposée pour le complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

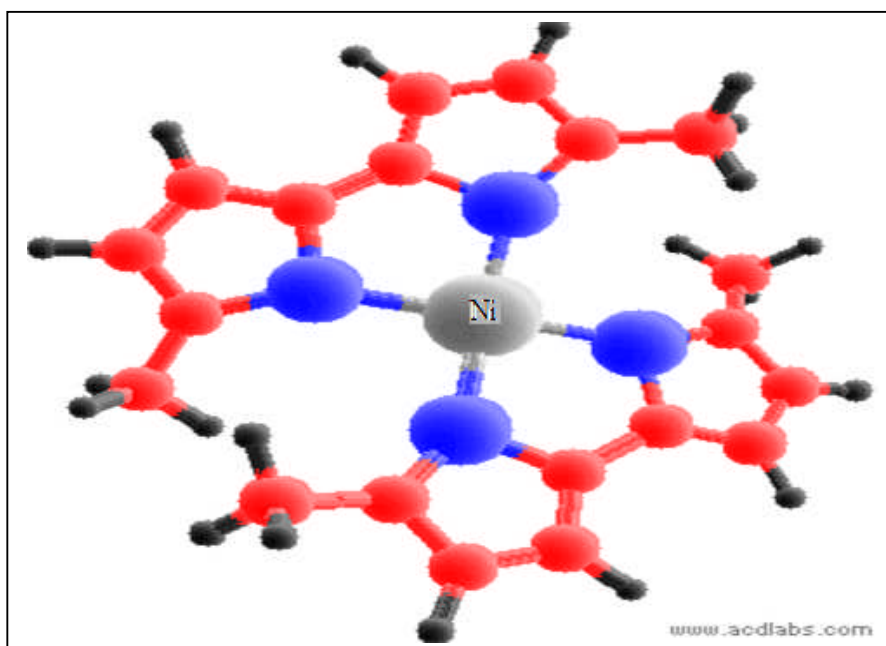


Fig. 55. Structure tridimensionnelle proposée pour le complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

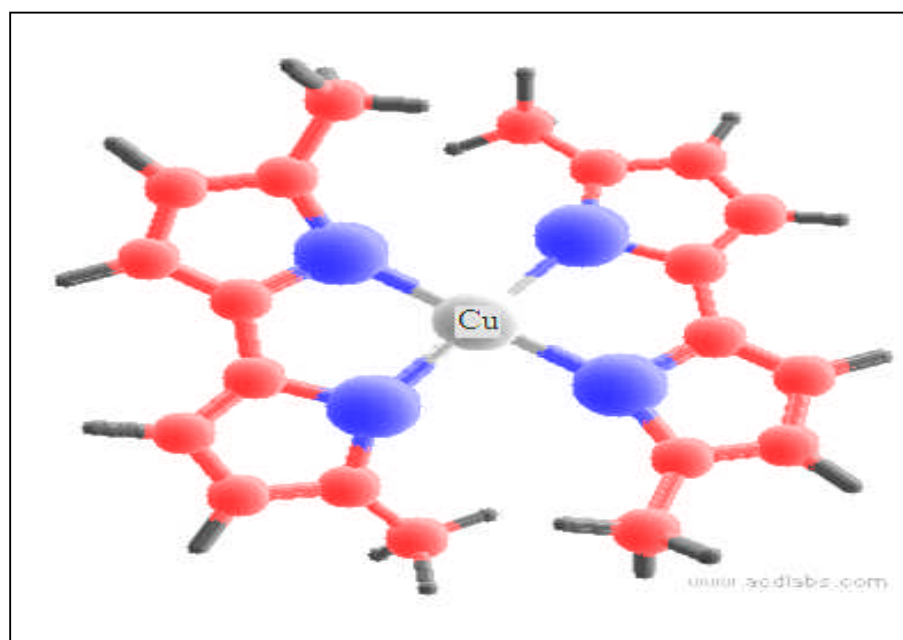


Fig. 56. Structure tridimensionnelle proposée pour le complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$

IV. 5. Etude électrochimique des complexes par voltamétrie cyclique

Le comportement électrochimique des complexes de Ni(II) et Cu(II) a été étudié par voltamétrie cyclique en utilisant une électrode de platine. Les voltamogrammes ont été obtenus en solution dans DMSO par balayage du potentiel de +1,5 à -2,0 V.

Les résultats électrochimiques obtenus pour les complexes de Ni(II) et Cu(II) à une vitesse de balayage à 100 mV/s sont données dans le tableau 10.

IV. 5. 1. Comportement électrochimique des ligands

Les résultats électrochimiques des ligands montrent deux processus de réduction pour le ligand thiophène-2-carboxylate (Fig. 57) qui peuvent correspondre à la réduction de la fonction carboxylate et du groupe thiophène. Le pic cathodique situé dans la zone du potentiel allant de -1,5V à -0,4 V est assigné à la réduction du groupement fonctionnel de thiophène, tandis que celui situé dans la région -0,4 V à 0 V correspond à la réduction du groupement COO⁻.

Le ligand 5,5-diméthyle 2,2-bithiophène (Fig.58) possède un seul processus de réduction qui peut être assigné à l'oxydoréduction du groupement fonctionnel de thiophène.

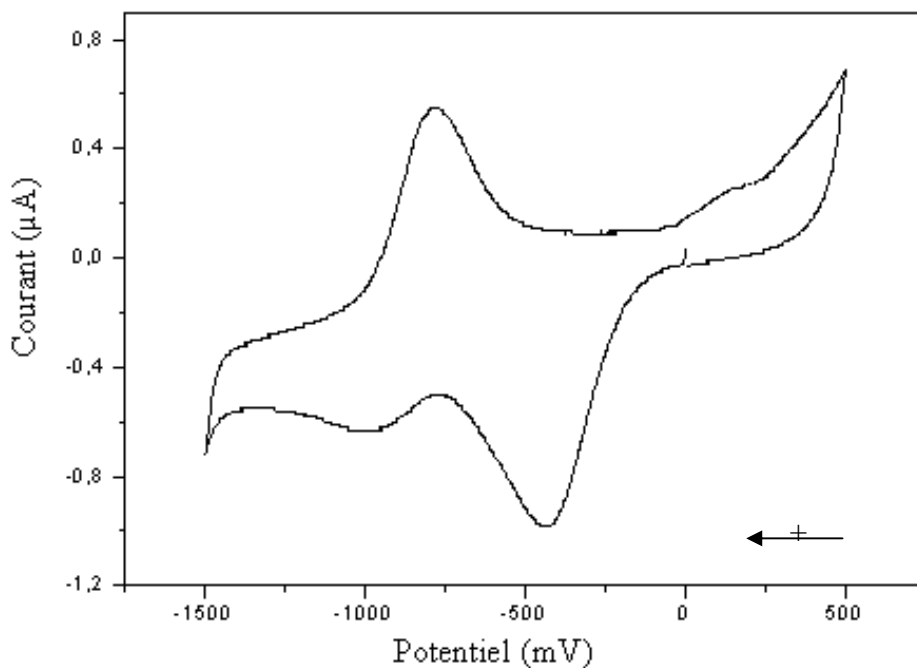


Fig . 57. Voltamogramme cyclique du ligand TPC dans DMSO et NBu_4PF_6 (0,1 M) à 25°C, $V=100$ mV/S.

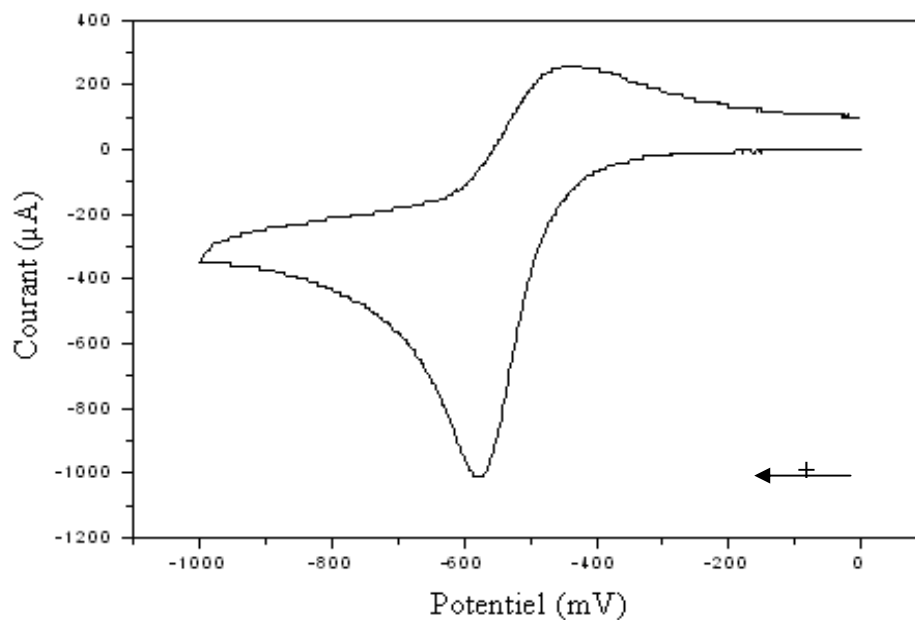


Fig . 58. Voltamogramme cyclique du ligand BTP dans DMSO et NBu_4PF_6 (0,1 M) à 25°C, $V=100$ mV/s

IV. 5. 2. Comportement électrochimique des complexes du nickel

Le voltamogramme cyclique de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ présente une vague cathodique à la limite du domaine des potentiel cathodique et son pic anodique associé a été observé à $E_{pa} = -0,06\text{V}$.

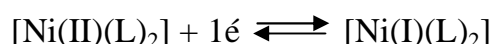
En comparant les voltamogrammes cycliques des complexes avec ceux des ligands et à celui de sel métallique ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pris comme référence. Le processus cathodique situé vers $-1,584\text{V}$ (Fig. 59) peut être attribué à la réduction de Ni(II) en Ni(I) [98] et la réduction obtenue entre 0 et $0,5\text{V}$ pourrait correspondre à une réduction au sein du ligand TPC.

La figure 60, présente un pic de réduction cathodique vers $-1,403\text{V}$ couplé un pic d'oxydation situé entre 0 et $0,4\text{V}$, ce processus électrochimique peut être dû à l'oxydo-réduction du couple Ni(II)/Ni(I) et ce, en présence du BTP.

Le potentiel de réduction du Ni(II) avec le ligand TPC qui est un ligand à champ faible est plus négatif, ceci peut être expliqué par la répulsion électronique entre les 3 électrons célibataires du métal et l'électron étranger.

Avec le ligand BTP la réduction est plus facile car le complexe reçoit plus facilement l'électron étranger à cause de la nature du ligand qui est un ligand à champ fort qui fait apparier les électrons propres au métal central.

D'après les résultats précédents le mécanisme électrochimique de processus du réduction du Ni(II) est le suivant :



avec L est le ligand

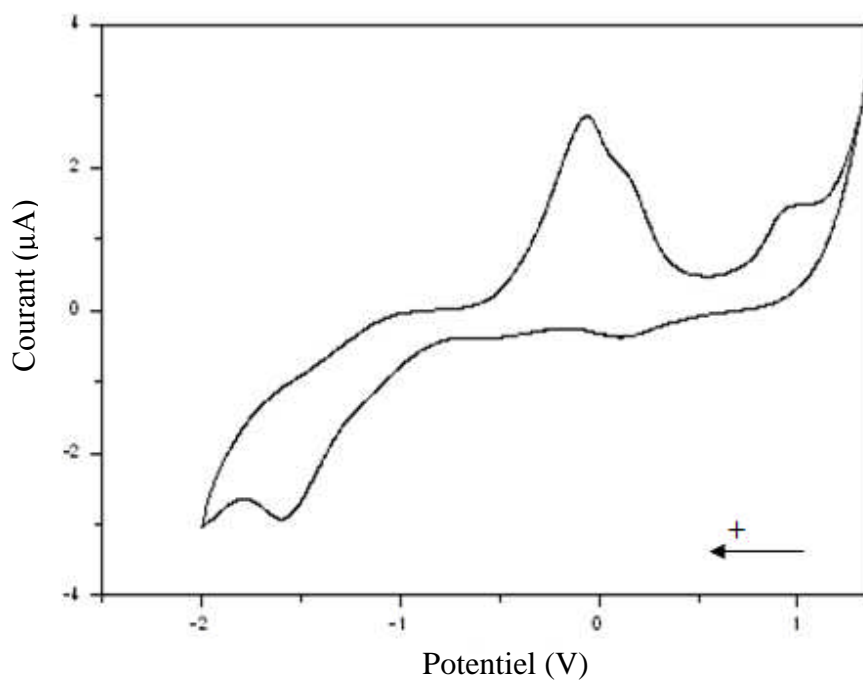


Fig. 59. Voltammogramme cyclique du complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO et NBu_4PF_6 (0,1 M) à 25°C, $V=100$ mV/s.

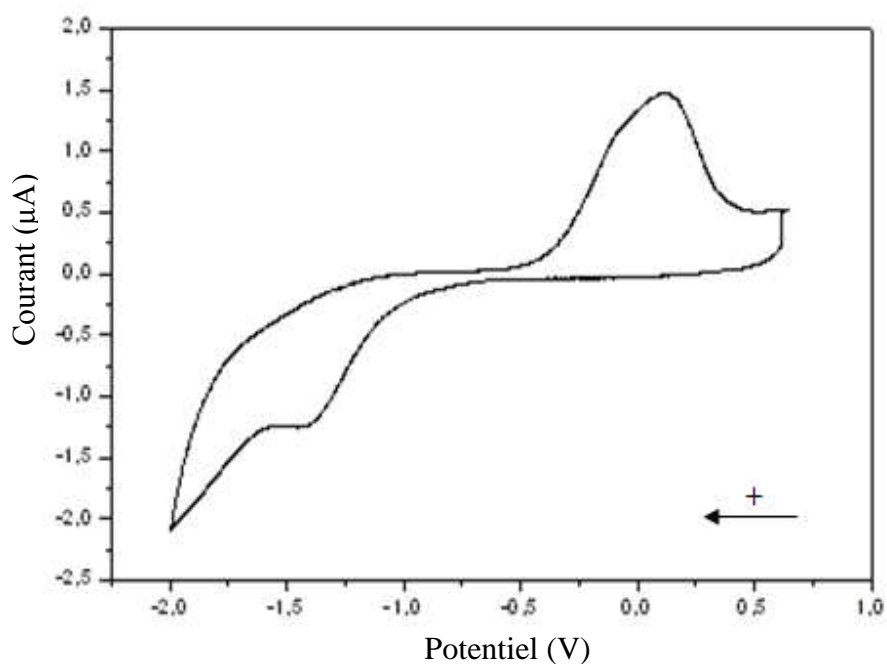


Fig. 60. Voltammogramme cyclique du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO et NBu_4PF_6 (0,1 M) à 25°C, $V=100$ mV/s.

IV. 5. 3. Comportement électrochimique des complexes du cuivre

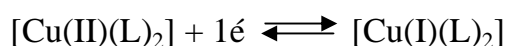
Le voltamogramme cyclique de $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ montre deux vagues cathodiques à $-0,32\text{V}$ et $-0,96\text{V}$. La première est attribuée à la réduction du Cu(II) en Cu(I) , tandis que la deuxième correspond à la réduction du Cu(I) en Cu(0) .

En comparant les voltamogrammes cycliques des complexes du cuivre avec ceux des ligands seuls et celui du sel métallique ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pris comme référence, la réduction cathodique (Fig. 61) observée vers $-0,69\text{V}$ associée à un pic anodique vers $0,01\text{V}$ peut éventuellement correspondre à la réduction de Cu(II) en Cu(I) . La vague cathodique observée vers $-0,17\text{V}$ peut être assignée à une réduction au sein du ligand [6,112].

Le voltamogramme présenté dans la figure 62, montre que dans le domaine des potentiels positifs (entre 0 et 500 mV) un processus redox de pic cathodique à $E_{\text{pc}} = 0,04\text{V}$ et de pic anodique à $E_{\text{pa}} = 0,17\text{V}$ peut être affecté à l'oxydo-réduction du couple $\text{Cu(III)}/\text{Cu(II)}$ [113]. Dans le domaine des potentiels négatifs (entre $-0,5$ et $-1,5$ mV) le pic de réduction à $-1,17\text{V}$ est attribué à la réduction du Cu(II) en Cu(I) [39]. On remarque qu'aucun autre pic lié au ligand n'est apparu, ceci confirme la liaison de soufre avec l'ion métallique.

La complexation avec le ligand BTP a rendu plus difficile la réduction de l'ion métallique par rapport à TPC, elle s'effectue vers les potentiels plus cathodiques en présence de ce ligand (BTP). Ceci peut être expliqué par l'existence de deux groupements méthyles donneurs à l'extrémité de chaque cycle thiophène qui enrichissent le nuage électronique autour du métal central [114]. Ce ligand (BTP) permet aussi au métal central de s'oxyder plus facilement que TPC avec lequel l'oxydation se produit probablement en dehors du domaine de potentiel étudié.

Pour les deux complexes, le processus redox irréversible est donné par la réaction suivante:



avec L est le ligand

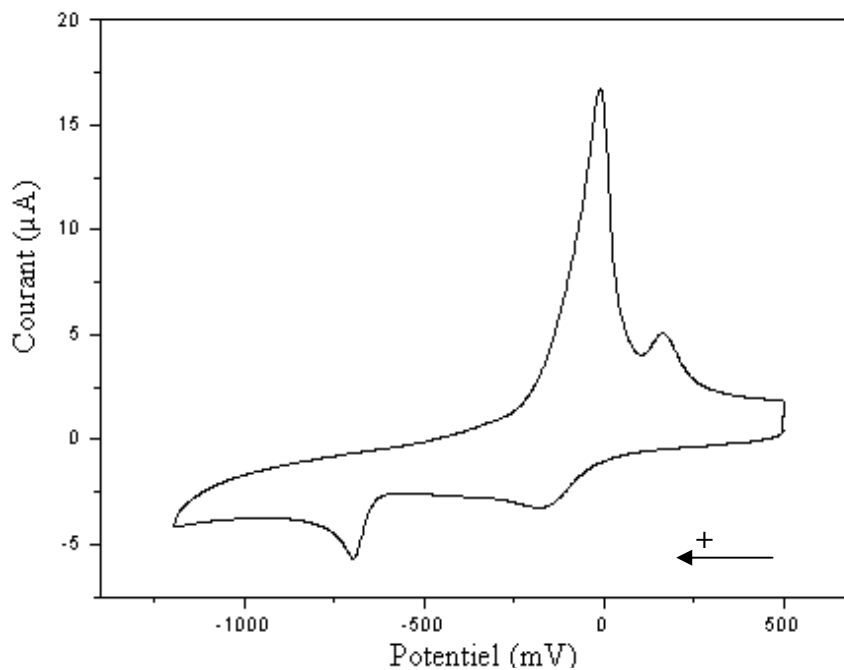


Fig. 61. Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO et NBu_4PF_6 (0,1 M) à 25°C , $V=100$ mV/s

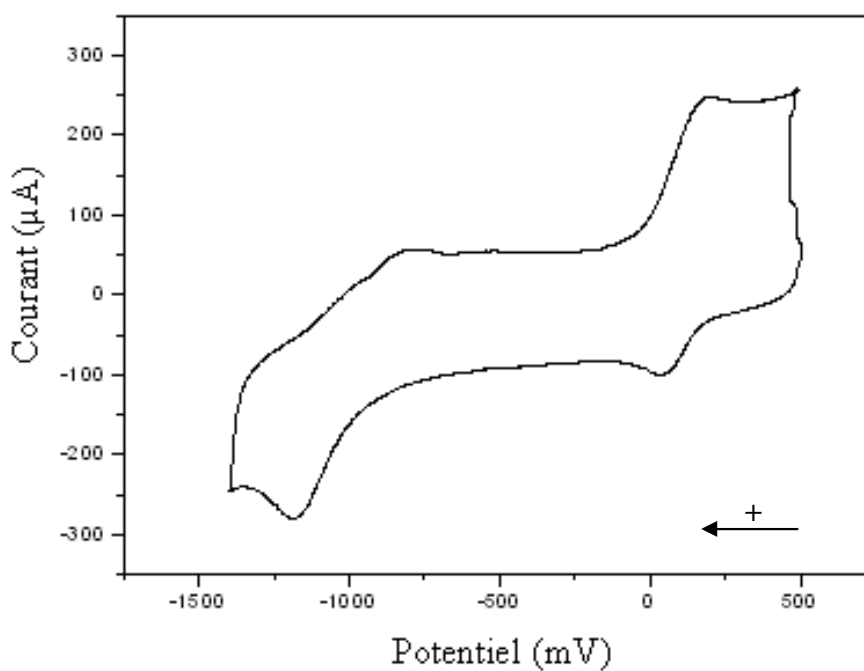


Fig. 62. Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO et NBu_4PF_6 (0,1 M) à 25°C , $V=100$ mV/s

Tableau 10. Résultats électrochimiques des ligands et des complexes de nickel et de cuivre.

Composé	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE (V)	i_{pa}/i_{pc}
TPC	-0,437	0,063	-	-
	-1,075	-0,788	-	-
BTP	-0,581	-0,436	-	
NiCl ₂ .6 H ₂ O	-1,600	-0,06	-	-
[Ni(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂].3H ₂ O	+0,109	+0,955	0,846	0,24
	-1,584	-0,062	1,522	0,43
[Ni(BTP) ₂]Cl ₂ .5H ₂ O	-1,403	+0,1077	1,510	0,52
CuCl ₂ .6 H ₂ O	-0,32	+0,142	-	-
	-0,960	-0,38	-	-
[Cu(TPC) ₂ (H ₂ O) ₂].5H ₂ O	-0,699	-0,01	0,689	0,32
	-0,177	+0,163	0,807	0,66
[Cu(BTP) ₂]Cl ₂ .5,5H ₂ O	-1,17	-0,876	0,294	0,293
	+0,047	+0,175	0,128	0,08

E_{pc} et E_{pa} sont respectivement les pics des potentiels cathodiques et anodiques; $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$.

Le rapport i_{pa}/i_{pc} est en dessous de l'unité, ce qui peut être expliqué par le fait qu'au niveau de l'électrode une réaction chimique est couplée à une réaction électrochimique.

Les valeurs de ΔE sont élevées indiquant l'irréversibilité des systèmes.

-Voltamogrammes cycliques à différentes vitesses

La figure 63, montre que l'augmentation de la vitesse de balayage conduit toujours à l'apparition des mêmes pics du voltamogramme avec des intensités plus élevées.

Une étude comparative avec trois vitesses de balayage 50, 100 et 200mV/s révèle que la variation des courants anodiques i_a et cathodiques i_c est quasi proportionnelle à la vitesse de balayage (le courant augmente avec la vitesse de balayage). Ce résultat est caractéristique d'un mécanisme qui n'est pas cinétiquement limité par la diffusion des espèces

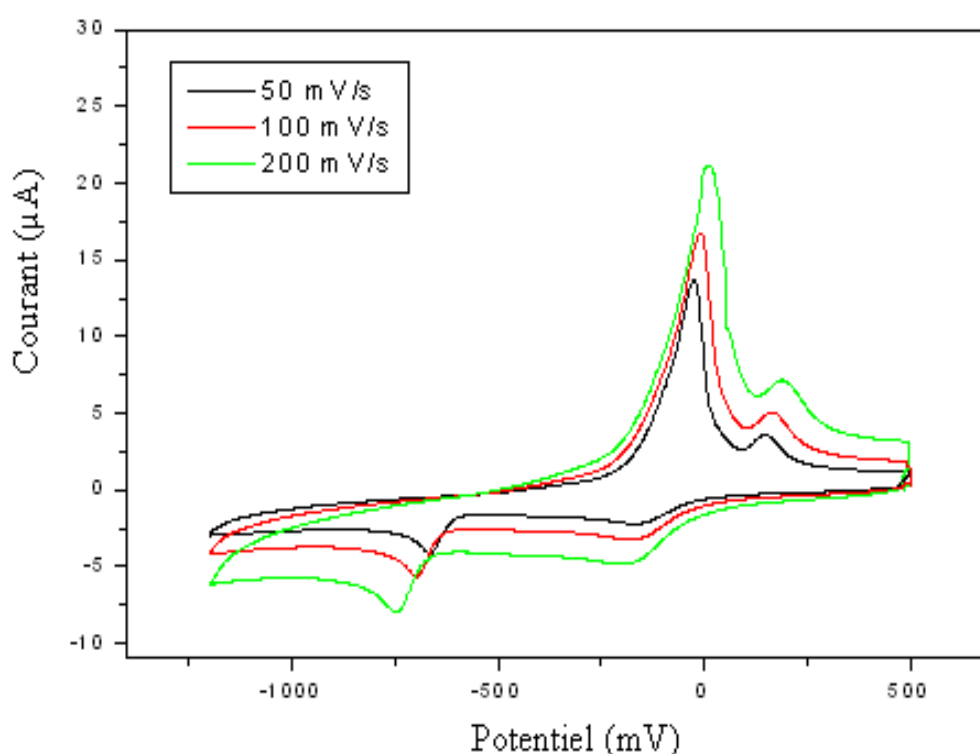


Fig . 63. Voltamogrammes cycliques du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses dans DMSO et NBu_4PF_6 (0,1 M) à 25°C

Conclusion

Les complexes de nickel (II) et de cuivre (II) avec les ligands TPC et BTP ont été synthétisés par la réaction de précipitation, caractérisés par les méthodes d'analyses (analyse élémentaire et conductimétrie) et par les techniques spectrométriques telles que l'IR, RMN- ^1H , RMN- ^{13}C et la spectrophotométrie électronique d'absorption (UV-Visible).

La spectrométrie IR nous a montré que les ligands se sont liés d'une manière bidentate par les atomes O et S dans le cas de TPC et par deux atomes de soufre dans le cas de BTP. Elle nous a permis également de confirmer l'existence des molécules d'eau de coordination ou d'hydratation dans les complexes.

La résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone nous a conduit à l'identification de mode de coordination et a confirmé les résultats obtenus par IR.

Les spectres électroniques d'absorption ont permis de conclure que les complexes formés avec TPC adoptent des géométries octaédriques, tandis que ceux formés avec BTP adoptent une géométrie carrée plane.

L'étude par voltamétrie cyclique des complexes a montré que :

- L'existence des ligands autour du l'ion métallique Ni(II) rend sa réduction un peu plus difficile.
- Le ligand BTP permet au cuivre (II) de s'oxyder en cuivre (III).
- La réduction de l'ion central Cu(II) s'avère plus difficile en présence des ligands surtout le ligand BTP, ceci est dû au fait que le BTP donne des complexes plus stables avec le cuivre, ce qui est en accord avec l'étude en solution.

Conclusion générale

Conclusion générale

La caractérisation des ligands thiophène-2-carboxylate de sodium (TPC) et 5,5-diméthyle 2,2-bithiophène (BTP) a été réalisée par les spectrométries IR, RMN-¹H, RMN-¹³C et la spectrophotométrie UV-visible.

L'étude en solution des complexes formés avec Ni(II) et Cu(II) a été effectuée par potentiométrie à température ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$) et à force ionique constantes (0,2M). Cette étude montre que les espèces formées en solution pour les systèmes Ni(II)-TPC, Cu(II)-TPC, Ni(II)-BTP et Cu(II)-BTP sont des monomères de type ML et ML₂.

Le programme informatique Sirko nous a permis de calculer les constantes de protonation des ligands et les constantes de stabilité de leurs complexes. Cette étude a conduit aux résultats suivants:

- Deux espèces monomères de types [MTPC]⁺ et [M(TPC)₂] sont formées avec le ligand TPC et deux autres de types [MBTP]²⁺ et [M(BTP)₂]²⁺ avec le ligand BTP ont été trouvées.
- Pour un même ion métallique, la stabilité des complexes est classée selon l'ordre de basicité des ligands (BTP>TPC).
- Pour un même ligand, l'ordre de stabilité observé est: Cu > Ni conformément à la série d'Irving et Williams.

L'étude à l'état solide des complexes des métaux bivalents (Ni(II) et Cu(II)) synthétisés par réaction de précipitation avec les ligands TPC et BTP qui sont caractérisés par analyse élémentaire, spectrométrie IR, UV-visible et RMN, a conduit à la formation de monomères de composition 1:2 pour chaque métal. Les complexes formés avec le ligand TPC sont des non-électrolytes, tandis que les complexes de BTP sont des électrolytes 1:2.

L'étude des spectres IR des complexes a montré que les ligands se lient d'une manière bidentate par l'atome d'oxygène du groupement carboxylique et l'atome de soufre dans le cas de TPC et avec deux atomes de soufre dans le cas du ligand BTP.

La résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone nous a conduit à l'identification des sites de complexation dans les complexes.

L'étude par spectrophotométrie d'absorption électronique (UV-visible) des complexes à l'état solide a permis de proposer un environnement octaédrique pour les complexes de TPC et une géométrie carrée plane pour les complexes BTP.

Le comportement électrochimique des complexes a été déterminé par voltamétrie cyclique, les résultats obtenus par cette étude sont :

- Le transfert électronique au sein du métal est irréversible.
- La réduction du Ni(II) en présence du ligand s'avère plus facile avec BTP (ligand à champ fort) qu'avec TPC (ligand à champ faible).
- La présence du ligand a rendu plus difficile la réduction de l'ion métallique Cu(II), elle s'effectue vers les potentiels plus cathodiques en passant de TPC vers BTP.
- Le ligand BTP favorise l'oxydation du métal Cu(II).
- La réduction du nickel est sensible à la nature du ligand.
- La réduction du cuivre est sensible à l'effet électronique du ligand.

Les résultats obtenus par voltamétrie cyclique montrent que les deux ligands hétérocycliques ayant le soufre comme hétéro atome donnent des complexes plus stables avec le cuivre qu'avec le nickel, ce qui confirme l'étude en solution.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 471 (1982).
- [2] J.E. Pate, R.W. Cruse, K.D. Karlin and E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 624 (1987).
- [3] H. Nakata, T. Yamauchi and H. Fujisawa, *J. Biol. Chem.*, **254**, 1829 (1979).
- [4] S.O. Pember, J.J. Villafranca and S.J. Benkovic, *Biochemistry*, **25**, 6611 (1986).
- [5] O. Kahn, *C. R. Acad. Sci., Paris, La vie des sciences*, **3**, 187 (1988).
- [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] J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado and G. Mena, *Coord. Chem. Rev.*, **67**, 119 (1992).
- [8] Y.S. Sharma, H.N. Pandey and P. Mathur, *Polyhedron*, **13**, 3111 (1994).
- [9] M.M. Bernardo, M.J. Heeg, R.R. Schroeder, L.A. Ochrymowycz and D.B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **31**, 191 (1992).
- [10] Z.H. Chohan, M.A. Farooq, A. Scozzafava and C.T. Supuran, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **17** (1), 1-7 (2002).
- [11] J.B. Press and R.K. Russell, Five-membered ring systems: thiophenes and Se and Te analogs, in: H. Suschitzky, E.F. V. Scriven (Eds), *Progress in Heterocyclic Chemistry*, vol. **6**, p. 88, Elsevier, Oxford (1994).
- [12] P. Drozdowski, A. Brozyna and M. Kubiak, *Polyhedron*, **23**, 1785-1792 (2004).
- [13] F. Derridj, A.L. Gottumukkala, S. Djebbar, and H. Doucet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2550–2559 (2008)
- [14] S.C. Ng, H.S.O. Chan and P. Miao, *J. Mater. Sci. Let.*, **16**, 1170–1172 (1997).
- [15] H. Tohma, M. Iwata, T. Maegawa, Y. Kiyono, A. Maruyama and Y. Kita, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 1647-1649 (2003).
- [16] G.B. Deacon and R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 251 (1980).
- [17] M.J. Amphlett and A.G. Calley, *Helv. Chim. Acta.*, **54**, 2214 (1971).
- [18] S.C. Dixit, R. Sharan and R.N. Kapoor, *Inorg. Chim. Acta.*, **145**, 39 (1988).
- [19] V.N. Gogte, L.G. Shah, B.D. Tilak, K.N. Gadekar and M.B. Sahasrab, *Tetrahedron*, **23**, 2437 (1967).

-
- [20] A.H. Murray, Z. Yue, A. I. Wallbank, T. S. Cameron, R. Vadavi, B.J. MacLean and M.A.S. Aquino, *Polyhedron*, **27**, 1270–1279 (2008).
- [21] M. Singh, R. Singh and S.S. Sandhu, *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 1226 (1976).
- [22] A. Furuta and H. Nishiyama, *Tetrahedron Letters*, **49**, 110–113 (2008)
- [23] H. Koshima and S. Honke, *J. Org. Chem.*, **64**, 790-793 (1999).
- [24] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany (1997).
- [25] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany (1997).
- [26] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **30**, 565 (1997).
- [27] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 837-838 (1999).
- [28] S.S. Sandhu, R.S. Sandhu, J.N. Kumaria, J. Singh and N.S. Sekhon, *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 114 (1975).
- [29] R.F. Mahmoud and C. Janiak, *Acta Cryst.*, **E65**, 909-910 (2009).
- [30] L.Z. Cai, W.T. Chen, M.S. Wang, G.C. Guo and J.S. Huang, *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 611-613 (2004).
- [31] P. Drozdowski, A. Brozyna and M. Kubiak, *J. Mol. Struct.*, **707**, 131-137 (2004).
- [32] M. Van Staden, Magister Scientiae, University of Pretoria (2001)
- [33] P. Van Rooyen S. Lotz and M. van Staden, *Acta Cryst.*, **A58**, (2002).
- [34] B. Viossat, J.C. Daran, G. Savouret, G. Morgant, F.T. Greenaway, N.H. Dung, V.A. Pham-Tram and J.R.J. Sorenson, *J. Inorg. Biochem.*, **96**, 375–385 (2003).
- [35] M. Navarro, E.J. Cisneros-Fajardo, T. Lehmann, R.A. Sanchez-Delgado, R. Atencio, P. Silva, R. Lira and J.A. Urbina, *Inorg. Chem.*, **40**, 6879–6884 (2001).
- [36] C. Dendrinou-Samara, G. Psomas, C.P. Raptopoulou, D.P. Kessissoglou and *J. Inorg. Biochem.*, **83**, 7–16 (2001).
- [37] P.R. Bontchev, I.N. Eantcheva, T. Todorov, D.R. Mehandgiev and N.S. Savov, *J. Inorg. Biochem.*, **83**, 25–30 (2001).
- [38] S. Sharma, F. Athar, M.R. Maurya and A. Azam, *Eur. J. Medicinal Chem.*, **40**, 1414–1419 (2005).
- [39] S. Chandra, L.K. Gupta and Sangeetika, *Spectrochim. Acta Part A*, **62**, 453–460 (2005).
-

-
- [40] S. Chandra, L.K. Gupta, D. Jain, *Spectrochim. Acta*, **60A**, 2411 (2004).
- [41] D. Panagoulis, E. Pontiki, E. Skeva, C. Raptopoulou, S. Girousi, D. Hadjipavlou-Litina and C. Dendrinou-Samara, *J. Inorg. Biochem.* **101(4)**, 623-34 (2007).
- [42] C.T. Dillon, T.W. Hambley, B.J. Kennedy, P.A. Lay and J.E. Weder, *Met. Ions Biol. Syst.*, **41**, 253 (2004).
- [43] R.K. Parashar, R.C. Sharma and G. Mohan, *Biol. Trace Elem. Res.*, **23**, 145 (1989).
- [44] M. Pellei, G.G. Lobbia, C. Santini, R. Spagna, M. Camalli, D. Fedeli and G. Falcioni, *Dalton Trans.*, **17**, 2822–2828 (2004).
- [45] J. Vanco, O. Svajlenova, E. Ramanska, J. Muselik and J.J. Valentova, *Trace Elem. Med. Biol.*, **18**, 155 (2004).
- [46] W. Kaim and J. rall, *Anew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 43 (1996).
- [47] P.M. May and D.R. Williams, “*Metal ions in biolocal systems*”, H. Siegel Ed, **12**, 284 (1981).
- [48] R.Osterberg; *Coord. Chem.Rev.*, **82**, 385 (1982).
- [49] J.R. Lancaster, Jr., *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH, Weinheim (1988).
- [50] D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.*, **11**, 233 (1970).
- [51] R.P. Bums, F.P. McCulloch and C.A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Rad. Chem.*, **23**, 211 (1980)
- [52] A.L. Fluharty, *Chemistry of the thiol group, part 1* edited by S. patai, John Wiley and Son, 589 (1974).
- [53] F. Bellina, S. Cauteruccio, R. Rossi, *Eur. J. Org. Chem.* 1379, (2006).
- [54] F. Derridj, S. Djabbar, O. Benali-Baitich, H. Doucet, *J. Organomet. Chem.*, **693**, 135 (2008).
- [55] J. Inczedy, *Analytical Appliquation of Complex Equilibria*, J. Willey, New York (1976).
- [56] V.I. Vetrogen, N.G. Lukyanenko, M.G. Schwing-Weill and E. Arnaud-Neu, *Tatanta*, **41**, 2105 (1994).
- [57] A.I. Vogel, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans Scientific and technical, London (1961).
- [58] J. Basset, R.C. Denny, G.H. Jeffery and J. Mendham, In: 4th Ed., *Vogel’s: Textbook of Qantitative Inorganic Analysis; Longman*, **4**, London (1978).
-

-
- [59] E. Merck, *Méthodes d'Analyses Complexométriques par les Titriplex*, Darmstadt, 1963.
- [60] Vogel's, Textbook of *Quantitative Inorganic Analysis*, 4th Ed., Longman Scientific and Technical, John Wiley and Sons Inc, New York (1978).
- [61] A.I. Vogel, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis , 4th Ed., Longmans, London (1978).
- [62] S. P. Wolf, R. T. Dean., *J. Biochem.*, **234**, 399 (1986).
- [63] A. Bard et L.R. Faulkner, *Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications*, Masson Paris ed. (1983).
- [64] A. Laforgue, *thèse de doctorat*, université Paris XII – Val de Marne, (2001).
- [65] O. Diouf, D.G. Sall, M.L. Gaye et A.S. Sall, *C. R. Chimie*, **10**, 473-481 (2007).
- [66] P.C. Christidis, Z.D. Georgousis, D. Hadjipavlou-Litina and C.A. Bolos, *J. Mol. Struct.*, **872**, 73–80 (2008).
- [67] E.E.S. Teotonio, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, O.L. Malta, A.C. Trindade, R. Najjar and W. Streck, *Inorg. Chem. Acta*, **357**, 451-460 (2004).
- [68] R.S. Joseyphus, C.J. Dhanaraj and M.S. Nair, *Trans. Met. Chem.*, **31**, 699–702 (2006)
- [69] M.S. Thomas, *thèse de doctorat*, université Pretoria, (2006).
- [70] Z. Travnjcek, R. Pastorek, Z. Sindelai and J. Kameniceks, *Polyhedron*, **15(18)**, 2975-2981(1996).
- [71] M.M. Abd-Elzaher, W.H. Hegazy and A. El-Din M. Gaafar, *Appl. Organomet. Chem.*, **19**, 911–916 (2005).
- [72] S.C Mohapatra and D.V.R Rao, *J. Indian Chem. Soc.*, **57**, 262 (1980).
- [73] J.W. Lin and L.P. Dudek, *J. P. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2869-2873 (1980).
- [74] T. Yamamoto, K. Saneshika and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497-1502 (1983).
- [75] J. Wang, *Electrochim. Acta*, **39**, 417-429 (1994).
- [76] S. Aeiayach, A. Kone, M. Dieng, J.J. Aaron and P.C. Lacaze, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 822-824 (1991).
- [77] X. Wang, G. Shi and Y. Liang, *Electrochem. Commun.*, **1**, 536-539 (1999).
- [78] K. Meerholtz and J. Heinze, *Electrochim. Acta*, **41**, 1839-1854 (1996).
- [79] P. Singh, S. Das and R. Dhakarey, *E-J. Chem.*, **6(1)**, 99-105 (2009).
-

-
- [80] H. Okawa, M. Tadokoro, Y. Aratake, M. Ohda and K. Shindo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 254, (1993).
- [81] M.Y. Khuhawar and A.G. Bhatti, *J. Chem. Soc. Pak.*, **12**, 324 (1990)
- [82] J.P. Costes, G. Commenges and J. P. Laurant, *Inorg. Chem. Acta.*, **134**, 240 (1987).
- [83] F. D'Souza, P. L. Boulas and M. Kister, *Inorg. Chem.*, **35**, 5745 (1996).
- [84] G. Singh, A.K. Singh, J.E. Drake, M.B. Hursthouse and M.E. Light, *Polyhedron*, **25**, 3481–3487 (2006).
- [85] P.S.S.J. Sastry and T.R. Rao, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **26(1)**, 31-45 (1996).
- [86] A. L. R. Merce, B. Szpoganiez, R. C. Dutra, M. A. Khan, X. Do Than and G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.*, **73**, 168 (1999).
- [87] A. L. R. Merce, B. Szpoganiez, R. C. Dutra, M. A. Khan, X. Do Than and G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.*, **71**, 88 (1998).
- [88] S. Blaid, thèse de doctorat, USTHB (2008).
- [89] V. I. Vetrogen, N. G. Lukyanenko, M. J. Schwing-Weil and F. Arnaud –Neu, *Talanta*, **41**, 2105 (1994).
- [90] W.J. Greary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [91] M.A. Ali and A.H. Mirza, *Trans. Met. Chem.*, **25**, 430-436 (2000).
- [92] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, John Wiley, New York (1970).
- [93] N. Raman, Y. P. Raja and A. Kulandaisamy, *Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **113 (3)**, 183–189 (2001).
- [94] G. Kumar and E.M.R Kiremire, *Chemistry*, **16(5)**, 386-393, (2007).
- [95] R. Nagar and R.C. Sharma, *J. Thermal Anal.*, **36**, 181-192 (1990).
- [96] M. Nishide, Y. Yoshikawa, E.U. Yoshikawa, K. Matsumoto, H. Sakurai and N.M. Kajiwarra, *Chem. Pharm. Bull.*, **56(8)**, 1181—1183 (2008).
- [97] G.G. Mohamed, M.M. Omar and A.M.M. Hindy, *Spectrochimica Acta Part A*, **62**, 1140-1150 (2005).
- [98] B.G Jeong, C.P Rim, S.K KooK, *Bull. Korrean Chem. Soc.*, **17(2)**, 173-179 (1996).
- [99] A. Terbouche, Thèse de Magistère, USTHB (2004).
- [100] E. Canpolat, A. Yciazi and M. Kaya, *Trans. met. chem*, **31**, 653(2006).
-

-
- [101] M. Gaber and S.S. Al-Shihry, *Journal of King Faisal Univ., (Basic and Applied Sciences)*, **5(2)**, 1425 (2004).
- [102] K.A.R. Krishna Reddy, P.B. Suneetha., C.S.C. Karigar, N.H.D. Manjunath and K. N. Mahendra, *J. Chil. Chem. Soc.*, **53(4)**, 1653 (2008).
- [103]. K.G. Ragunathan and P.K. Bharadwaj, *J. Chem. Sos. Dalton Trans.*, 2969 (1992).
- [104]. M.K. Patel, N.H. Patel, K.N. Patel and M.N. Patel, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30**, 1955 (2000).
- [105] B. Kozlevèar, B. Mušič, N. Lah, I. Leban and P. Šegedin, *Acta Chim. Slov*, **52**, 40–43 (2005).
- [106] P. Varughese, B. Daniel, B. Muruka, B.S. Kumari, K. Mohanan, *Spectrochim. Acta Part A*, **70**, 403-410 (2008).
- [107] N.A. Al-Awadi, N.M. Shuaib, A. Abbas, A.A. El-Sherif, A. El-Dissouki and E. Al-Saleh, *Bionorg. Chem. App*, volume 2008, article ID 479897.
- [108] S. Djebbar, thèse de doctorat, USTHB (1997).
- [109] Z.H. Chohan and M. Praveen, *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, 617 (2001).
- [110] A.B.P. Lever, *Inorg. Elect. Spectrosc.*, 555–572 (1984).
- [111] E. Yousif, Y. Farina, K. Kasar, A. Graisa and K. Ayid, *Am. J. Appl. Sci.*, **6 (4)**, 582-585 (2009).
- [112] F. Azevedo, M.A de C.T. Carrondo, B. de Castro, M. Convery, D. Domiques, C. Freire, M.T. Duarte, K. Nielsen and I.C. Santres, *Inorg. Chim, Acta.*, **219**, 43 (1994).
- [113] N. Raman, S. Ravichandran and C. Thangaraja, *J. Chem. Sci.*, **116(4)**, 215–219 (2004).
- [114] F. Derridj, thèse de doctorat, USTHB (2009)

Liste des figures

Fig. 1. Formule des ligands hétérocycliques.....	3
Fig. 2. Thiophène carboxylate de sodium (TPC).....	4
Fig. 3. 5,5-Dimethyl-2,2-bithiophène (BTP).....	4
Fig. 4. Montage expérimental.....	6
Fig. 5. La courbe type d'un voltamogramme cyclique.....	21
Fig. 6. Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.....	21
Fig. 7. Spectre infrarouge du ligand thiophène-2-carboxylate de sodium.....	26
Fig. 8. Spectre infrarouge du ligand 5,5-Dimethyl-2,2-bithiophène.....	26
Fig. 9. Spectre RMN- ¹ H du ligand TPC dans DMSO _{d6}	28
Fig. 10. Spectre RMN- ¹ H du ligand BTP dans DMSO _{d6}	29
Fig. 11. Spectre RMN- ¹³ C du ligand TPC dans DMSO _{d6}	30
Fig. 12. Spectre RMN- ¹³ C du ligand BTP dans DMSO _{d6}	30
Fig. 13. Spectre RMN (2D) du ligand TPC (agrandissement).....	32
Fig. 14. Spectre RMN (2D) du ligand BTP.....	32
Fig. 15. Spectre d'absorption électronique du ligand TPC dans DMSO, (C= 10 ⁻³ M, cuve=1cm).....	33
Fig. 16. Spectre d'absorption électronique du ligand BTP dans DMSO, (C= 10 ⁻³ M, cuve=1cm).....	33
Fig. 17. Courbe de titrage de TPC dans eau-éthanol, T= 25 °C, I= 0,2 M, [NaOH] _{titrante} =0,1M.....	35
Fig. 18. Courbe de titrage de BTP dans eau-éthanol, T= 25 °C, I= 0,2 M, [NaOH] _{titrante} =0,1M.....	35
Fig. 19. Courbe de répartition des espèces du ligand TPC.....	37
Fig. 20. Courbe de répartition des espèces du ligand BTP.....	38
Fig. 21. Courbe de titrage des systèmes M-TPC, T= 25 °C, I= 0,2 M, [NaOH] _{Titrante} =0.1M.....	40
Fig. 22. Courbe de titrage des systèmes M-BTP, T= 25 °C, I= 0,2 M, [NaOH] _{Titrante} =0,1M.....	40
Fig. 23. Courbe de répartition des espèces en solution du système Ni-TPC.....	44
Fig. 24. Courbe de répartition des espèces en solution du système Ni-BTP.....	44
Fig. 25. Courbe de répartition des espèces en solution du système Cu-TPC.....	45

Fig. 26. Courbe de répartition des espèces en solution du système Cu-BTP.....	45
Fig. 27. Spectres électronique de système Ni-TPC, $C=10^{-3}$ M, cuve=1cm, en solution à différentes valeurs de pH.....	48
Fig. 28. Spectres électroniques de système Cu-TPC, $C=10^{-3}$ M, cuve=1cm, en solution à différentes valeur de pH.....	49
Fig. 29. Observation du complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$ par microscope optique.....	50
Fig. 30. Observation du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$ par microscope optique.....	50
Fig. 31. Observation du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2.5 \text{H}_2\text{O}$ par microscope optique.....	50
Fig. 32. Observation du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2. 5.5 \text{H}_2\text{O}$ par microscope optique.....	50
Fig. 33. Spectre infrarouge du complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$	54
Fig. 34. Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$	55
Fig. 35. Spectre infrarouge du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2.5\text{H}_2\text{O}$	55
Fig. 36. Spectre infrarouge du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2] \text{Cl}_2. 5,5\text{H}_2\text{O}$	56
Fig. 37 Spectre RMN- ^1H du Complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2.5\text{H}_2\text{O}$	57
Fig. 38. Spectre RMN- ^1H du Complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2.5,5\text{H}_2\text{O}$	58
Fig. 39. Spectre RMN- ^{13}C Complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2.5\text{H}_2\text{O}$	59
Fig. 40. Spectre RMN- ^{13}C Complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2. 5,5\text{H}_2\text{O}$	60
Fig. 41. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-1}M	62
Fig. 42. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 5.10^{-4}M	62
Fig. 43. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-4}M	63
Fig. 44. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-3}M	63
Fig. 45. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2.5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-4}M	64

Fig. 46. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$	64
Fig. 47. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-4}M	65
Fig. 48. Spectres UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$	65
Fig. 49. Structure du complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	67
Fig. 50. Structure du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	67
Fig. 51. Structure du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	67
Fig. 52. Structure du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	67
Fig. 53. Structure proposée pour le complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	68
Fig. 54. Structure proposée pour le complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	68
Fig. 55. Structure proposée pour le complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	69
Fig. 56. Structure proposée pour le complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	69
Fig. 57. Voltamogramme cyclique du ligand TPC dans DMSO et NB_4PF_6 (0,1 M) à 25°C , $V=100 \text{ mV/s}$	71
Fig. 58. Voltamogramme cyclique du ligand BTP dans DMSO et NB_4PF_6 (0,1 M) à 25°C , $V=100 \text{ mV/s}$	71
Fig. 59. Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Ni}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO et NB_4PF_6 (0,1 M) à 25°C , $V=100 \text{ mV/s}$	73
Fig. 60. Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Ni}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO et NB_4PF_6 (0,1 M) à 25°C , $V=100 \text{ mV/s}$	73
Fig. 61. Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO et NB_4PF_6 (0,1 M) à 25°C , $V=100 \text{ mV/s}$	75
Fig. 62. Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Cu}(\text{BTP})_2]\text{Cl}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO et NB_4PF_6 (0,1 M) à 25°C , $V=100 \text{ mV/s}$	75
Fig. 63. Voltamogrammes cycliques à différentes vitesses du complexe $[\text{Cu}(\text{TPC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO et NB_4PF_6 (0,1 M) à 25°C	77

Liste des tableaux

Tableau 1. Résultats analytiques et propriétés physiques des ligands.....	24
Tableau 2. Attribution des principaux pics des spectres IR des ligands.....	27
Tableau 3. Constantes de protonations (logK) des ligands calculées par le programme Sirko.....	37
Tableau 4. Constantes de stabilité des complexes des systèmes M^{+2} -TPC et M^{+2} -BTP calculées par le programme Sirko.....	42
Tableau 5. Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de Ni(II) et de Cu(II).....	51
Tableau 6. Attribution des principaux pics des spectres IR des complexes.....	54
Tableau 7. Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons des molécules des complexes de nickel et de cuivre.....	57
Tableau 8. Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones des molécules complexes de nickel et de cuivre	59
Tableau 9. Résultats des spectres électroniques des complexes.....	66
Tableau 10. Résultats électrochimiques des ligands et des complexes de nickel et de cuivre	76