

N° d'ordre : 004/2003-M/CH

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENE



THESE

Présentée pour obtenir le grade de

MAGISTER

EN CHIMIE

Spécialité :

Spécialité : Chimie et physique des matériaux inorganiques

Par : M^{elle} KICHOU Nora

Thème

Etude de la réactivité d'une série de dioximes sur Ni(II).
Caractérisation de composés de coordination isolés par
électrosynthèse ou par synthèse hydrothermale

Soutenue le : 16 Janvier 2003 à 9h30, devant le jury composé de :

<i>Mme C. RABIA</i>	<i>professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTHB</i>
<i>Mme Z. KERKOUCHE</i>	<i>Maître de Conférences</i>	<i>Directrice de thèse</i>	<i>USTHB</i>
<i>Mr A. AKROUNE</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTHB</i>
<i>Mr A. KHOUIDER</i>	<i>Maître de Conférences</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTHB</i>
<i>Mme K. ABDMEZIEM</i>	<i>Maître de Conférences</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTHB</i>

INTRODUCTION.....	1
I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION ...	5
I.1. METHODES PHYSIQUES ET CHIMIQUES D'ANALYSE	5
I.1.1. Analyse élémentaire	5
I.1. 2. Point de fusion	5
I.1. 3. Conductimétrie.....	5
I.1.4. Etude gravimétrique	6
I.1. 5. Mesures magnétiques	6
I.2. METHODES SPECTRALES D'ANALYSE	7
I.2. 1. Spectroscopie infrarouge (IR)	7
I.2.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	8
I.2. 3. Résonance paramagnétique électronique (RPE)	8
I.2. 3. Spectroscopie UV-visible	.9
I .2. 4. Voltamétrie cyclique.....	10
II. SYNTHÈSE DES COMPLEXES	12
II.1. SYNTHÈSE CLASSIQUE DES COMPLEXES	12
II. 2. SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE	14
II.3. Synthèse DES COMPLEXES PAR VOIE	
HYDROTHERMALE	16
III. CARACTERISATION DES LIGANDS ET DES COMPLEXES :	
RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	18
III.1. CARACTERISATION DES LIGANDS	18
III.1. Glyoxime : H_2L^1	18
III.1.2. Diméthylglyoxime : H_2L^2	20
III.1. 3. α -Furildioxime : H_2L^3	23
III.1.4. Benzyldioxime : H_2L^4	27
III. 2. CARACTERISATION DES CHELATES	30
III. 2.1. Chélates isolés par voie classique	.30
III.2.1.1. Système Ni- H_2L^1 : complexes C_1 et C_1^*	32
III.2.1.2. Système Ni - H_2L^2 : complexes C_2 et C_2^*	36
III.2.2.3. Système Ni – H_2L^3 : complexes C_3 et C_3^*	39

III 2. 1. 4. Système Ni -H ₂ L ⁴ : complexes C ₄ et C ₄ ^{-*}	42
III.2.1.5. CONCLUSION	44
III.2.2. Chélates isolés par électrosynthèse	46
III.2.2.1. Etude par spectroscopie IR	48
III.2.2.2. Par RMN du proton	50
III.2.2.3. Par résonance paramagnétique	53
III.2.2.4. Par spectroscopie UV-visible.....	56
III. 2. 2. 5. Par voltametrie cyclique	60
III.1.2.2.6. Conclusion	63
III. 2. 3. chélates isolés par voie hydrothermale.....	64
III.2. 3.1. Système Ni-H ₂ L ¹ : (complexe H ₁ et H ₁ [*]).....	66
III.2. 3.2. Système Ni – H ₂ L ² (H ₂ et H ₂ [*])	80
III.2. 3. 3. Système Ni – H ₂ L ³ : complexes H ₃ et H ₃ [*]	91
III.2. 3. 4.Système Ni – H ₂ L ⁴ (H ₄ et H ₄ [*])	101
III. 2. 3. 5. Conclusion	112
IV. CONCLUSION GENERALE	114
BIBLIOGRAPHIE.....	117

INTRODUCTION

Dans des travaux antérieurs [1,2], réalisés au sein de notre laboratoire et portant sur la réactivité des oximes vis à vis du nickel (II), il s'est avéré que ces ligands étaient des oxydants potentiels de ce métal.

L'objectif de ces travaux a été la mise en évidence de l'établissement d'échanges redox entre l'ion métallique et les ligands. Les réactions de synthèse classique, menées dans un mélange eau – éthanol, ont conduit à des produits renfermant, selon l'oxime utilisée, l'entité Ni (III) ou Ni (IV).

Nous noterons, ici, que l'entité Ni (III) qui a suscité l'intérêt de nombreux biochimistes les trois dernières décennies, était identifiée comme l'espèce active de nombreuses enzymes, notamment les hydrogénases. Elle est également souvent signalée pour ses propriétés catalytiques performantes dans des processus biologiques et chimiques [3-9]. L'espèce Ni (IV), pour sa part, est connue pour ses pouvoirs oxydants prononcés [10-46].

L'identification formelle de l'état d'oxydation du métal dans les complexes isolés lors de la synthèse suscitée, a nécessité l'adoption de deux modes de préparation. Leurs produits ont été largement caractérisés et les résultats comparés.

Le premier, est réalisé à l'air libre et à température ambiante. Le second, est effectué dans les mêmes conditions, mais en présence d'un agent chimique oxydant.

Notre choix s'est porté sur le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) dont les produits d'oxydation sont connus et largement commentés [47].

Les résultats de cette étude ont été concluant en mettant le point sur les modifications structurales enregistrées par les ligands, réduits en amine ou en imine, et sur l'oxydation du métal à l'état + III, oxydation mise à jour, principalement, l'investigation par RPE.

L'ajout de la pyridine au milieu réactionnel de synthèse s'est révélé favorable au renforcement du pouvoir oxydant des oximes vis à vis du métal [2].

La littérature relate que la présence d'un tel ligand azoté dans la sphère de coordination de Ni (III) lui conférerait une stabilité plus grande [27-29, 48-50].

L'activité catalytique de tous ces composés a été appréhendée et notamment dans la polymérisation du méthacrylate de méthyl (MMA) et la conversion du peroxyde d'hydrogène.

Dans la polymérisation du MMA, les résultats obtenus furent encourageants du fait que nous avons montré que l'utilisation de tels amorceurs ne nécessite aucune modification particulière et qu'une telle réaction est réalisable à température ambiante .

Dans la conversion du peroxyde d'hydrogène, les complexes ont manifesté une certaine similitude avec la catalyse (enzyme naturelle dont le constituant actif est la ferriprotoporphyrine (IX), un exemple de Fe(III)), où l'ion métallique est entouré par deux résidus amino-acides important : l'histidine et l'asparagine, conférant ainsi au métal un environnement N_4O .

A l'issue de ces études, nous avons pensé qu'il était judicieux d'aborder la réactivité de ces mêmes ligands en adoptant d'autres méthodes de synthèse, en l'occurrence, l'électrosynthèse et la synthèse hydrothermale.

Le choix de ces méthodes est probablement opportun du fait que des perturbations extérieures contrôlées sont imposées au milieu de synthèse.

En effet, dans la synthèse électrochimique, l'agent chimique oxydant (oxime ou $K_2S_2O_8$ dans la synthèse classique) est remplacé par une oxydation électrochimique et par voie de conséquence, les produits qui doivent en découler ne peuvent être que différents.

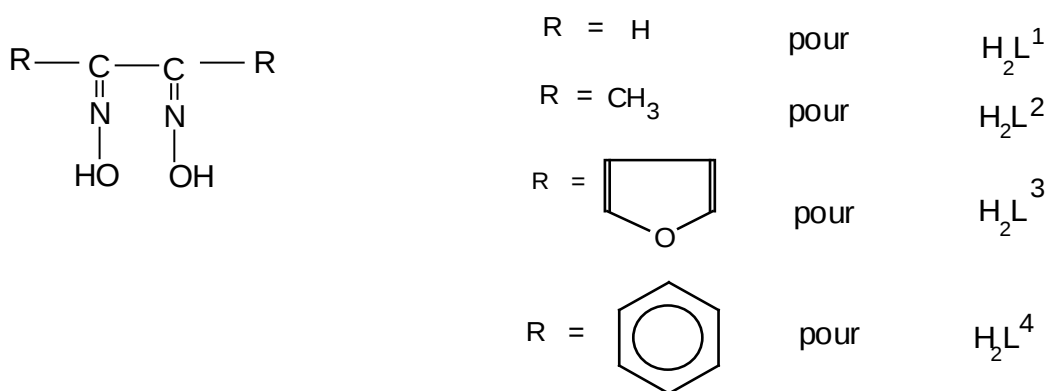
Dans la synthèse hydrothermale, une augmentation de la température (100°C) et de la durée de synthèse (24 heures) ne peuvent être qu'en

faveur d'une accélération de la cinétique de l'échange redox métal – ligand et cette fois-ci, également, des différences sont à prévoir.

L'étude comparative des résultats des différentes investigations menées sur les produits des différentes synthèses devrait contribuer, de manière significative, à mieux comprendre et à mieux cerner le comportement, réellement complexe et tout à fait non classique des oximes. En fait, cette nouvelle approche devrait perturber le conservatisme de la littérature au sujet de la réactivité des oximes vis à vis du nickel.

Dans cette mesure, nous estimons que l'aboutissement de nos travaux serait une nouvelle source d'information, non négligeable et modeste soit-elle sur les dioximes, reconnues pour être des complexants de choix pour le nickel, aussi bien pour son dosage gravimétrique que colorimétrique.

Pour cette étude, nous avons retenu la même série de dioximes déjà utilisée pour la synthèse classique, à savoir la glyoxime ($C_2 H_4 N_2 O_2$), la diméthylglyoxime ($C_4 H_8 N_2 O_2$), l' α -furildioxime ($C_{10}H_{10} N_2 O_4$) et l' α -benzyldioxime ($C_{14} H_{12} N_2 O_2$). Ces ligands seront notés selon l'ordre suscité : H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^3 et H_2L^4 .



La nature amorphe des produits élaborés (nature nécessaire pour une étude structurale infaillible) a imposé, pour l'identification de ces derniers, l'emploi d'une série de techniques d'analyse spectrale et physico-chimique telles l'analyse élémentaire, la spectroscopie IR, la résonance magnétique

nucléaire (RMN du proton ou RMN du C^{13}), la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectroscopie UV-visible.

Sur la base de toutes les données, les structures décrivant les différents chélates ont été proposées.

I. THECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION

I.1. METHODES PHYSIQUES ET CHIMIQUES D'ANALYSE

La caractérisation des produits des différentes synthèses a nécessité l'emploi d'une large gamme de techniques physico-chimiques et spectrales.

Nous rappelons, dans ce qui suit, l'intérêt et le but de l'emploi de chacune des techniques utilisées.

I.1.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du nickel a été effectué au centre d'analyse du CNRS de Solaize- Lyon (France). Cette technique permet de prévoir une formule brute du produit analysé et d'estimer sa masse moléculaire.

I.1. 2. Point de fusion

La détermination des points de fusion des différents complexes a été réalisée sur un appareil électrothermal Buchi 512.

Le point de fusion est une caractéristique de tout produit et il est signe de sa pureté.

I.1. 3. Conductimétrie

Cette méthode, utilisée pour la détermination de la composition des chélates, permet le suivi des réactions de formation de ces derniers en suivant le nombre d'ions mis en jeu. Elle reflète également la nature électrolytique du composé étudié.

Les mesures, réalisées à température ambiante, sont effectuées sur un appareil Tacussel type CD 810, préalablement étalonné par une solution de KCl

(10^{-2} M) et muni d'une électrode de mesure Tacussel type CM 0.5/55/6, de constante égale à 0.9.

La mesure affichée par le conductimètre, désigne la conductivité spécifique λ exprimée en $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, qui se trouve liée à la conductivité molaire λ_M ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) par la relation :

$$\lambda_M = \lambda / C_M$$

où C_M indique la concentration du complexe exprimée en mole cm^{-3} .

I.1.4. Etude gravimétrique

Cette méthode permet de doser l'élément métallique présent dans les complexes. Ces derniers, sont calcinés au four, sous forme d'oxyde.

Les calcinations sont réalisées à 800°C , température de formation de l'oxyde NiO. La masse du résidu de calcination permet de déduire la teneur en métal.

I.1. 5. Mesures magnétiques

Les mesures des susceptibilités magnétiques χ , réalisées à température ambiante et à l'état solide à l'aide d'une balance magnétique Bruker BSU 10.

Le calibrage de la balance est effectuée à l'aide de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, de susceptibilité magnétique spécifique égale à $16.44 \cdot 10^{-6}$ u.e.m C.G.S. Les corrections diamagnétiques sont calculées à partir des constantes de Pascal [51].

Le moment magnétique effectif du complexe, exprimé en magnéton de Bohr, est alors relié à la susceptibilité magnétique corrigée par une relation simple. Sa valeur permet de calculer le nombre d'électrons célibataires portés par l'ion métallique $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$.

Néanmoins, cette relation n'est applicable que dans le cas où le moment orbitalaire serait bloqué ($L = 0$).

En effet, le moment magnétique est lié au moment total J par la relation

$$\mu = 2\sqrt{J(J+1)} \quad \text{avec} \quad J = L+S$$

Lorsque le moment orbital est bloqué, ce qui est le cas dans les complexes des éléments de transition de la 1^{ère} triade, l'expression de J se simplifie à

$$J = S \quad \text{d'où} \quad \mu = 2\sqrt{s(s+1)}$$

Si n est le nombre d'élections célibataires.

$$n = 2s$$

$$\text{et} \quad \mu = \sqrt{4n/2(n/2+1)}$$

$$\text{soit} \quad \mu = \sqrt{n(n+2)}$$

D'autre part, μ_{eff} est relié à la susceptibilité magnétique X_M , grandeur mesurable.

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{\chi_M^{\text{corr}} \cdot T}$$

où χ_M^{corr} : désigne la susceptibilité magnétique molaire corrigée.

T : représente la température exprimée en Kelvin.

I.2. METHODES SPECTRALES D'ANALYSE

I.2. 1. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR constitue une méthode très féconde et complémentaire pour la caractérisation et l'identification de substances organométalliques.

Les données fournies par l'interprétation des spectres IR renseignent sur la construction de l'édifice moléculaire, comme elles permettent l'identification

de groupes fonctionnels par la présence ou l'absence de bandes d'absorption spécifiques.

Nos spectres IR sont obtenus par dilution de nos produits dans KBr. Après homogénéisation de l'échantillon, les produits sont placés dans un moule et pressés pour obtenir des pastilles transparentes.

Dans notre étude, les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier Biorad.

Le domaine exploité s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} .

I.2.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire se révèle être l'une des techniques les plus largement utilisées pour l'étude des structures moléculaires.

Par l'étude des spectres RMN, des informations précieuses telles que, le nombre, la nature et l'environnement des atomes hydrogènes d'une molécule peuvent être déterminés.

De par cela, la RMN constitue une méthode d'analyse judicieuse, aussi bien quantitative que qualitative, pour les protons.

Cette technique possède de très vastes applications, particulièrement, dans le domaine de la chimie organique.

Nos différents spectres RMN ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre RMN Bruker AM 300, à l'université Claude Bernard de Lyon (France). Le TMS est pris comme référence.

I.2. 3. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique (RPE ou ESR) est une technique spectroscopique d'absorption permettant la détection du paramagnétisme.

Cette méthode s'applique aux ions contenant des électrons non appariés impliquant l'existence de moments magnétiques tels que les radicaux libres et les complexes des métaux de transition.

Le facteur de Landé g , calculé à partir d'un spectre RPE, peut donner des informations sur la structure électronique d'un ion. Les relations requises pour la détermination du facteur g sont :

$$g = h\nu/\beta H_0$$

où h : constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34}$ J. s
 ν : fréquence de mesure exprimée en Hertz
 β : magnéton de Bohr : $9.274 \cdot 10^{-3}$ J. T⁻¹
 H_0 : champ magnétique de résonance

ou
$$g = 0.71448 \nu/H_0$$

où ν : fréquence du spectromètre = $9.5 \cdot 10^9$ Hz (exprimée en MHz)
 H_0 : champ directeur appliqué exprimé en Gauss

Cette technique, lorsqu'elle est utilisée conjointement à une mesure du moment magnétique, peut s'avérer un outil de choix pour l'obtention d'informations sur l'état d'oxydation de l'ion métallique dans les complexes. Les mesures RPE des composés synthétisés ont été effectuées à l'état de poudre sur un spectromètre type Bruker ER 200.

I.2. 3. Spectroscopie UV-visible

Les spectres ultraviolets servent essentiellement à confirmer une structure qui aura été proposée. La région ultraviolette du spectre électromagnétique s'étend de 200 à 380 nm et l'UV lointain se situe au dessous de 200 nm. Le visible s'étend de 380 nm à 780 nm et le proche infrarouge s'étale sur le domaine des longueurs d'ondes supérieures à 800 nm. L'énergie absorbée provoque des transitions électroniques au sein des composés étudiés. Ces absorptions se traduisent, sur les spectres électroniques par des bandes d'absorption. Ces dernières, sont caractérisées par leur position

$\lambda_{\max}$ exprimée en nm et leurs coefficient d'absorption molaire $\varepsilon_{\max}$ ($\text{mol. l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Les spectres ont été enregistrés, en solution dans les solvants organiques (DMF, chloroforme ou DMSO) ou dans l'eau selon la nature du composé, dans des cuves en quartz, à l'aide d'un spectromètre UV-visible / proche IR Perken-Elmer modèle Lambda 9, qui compare l'énergie transmise à l'énergie incidente pour chaque longueur d'onde.

I.2.4. Voltamétrie cyclique

C'est une méthode d'analyse électrochimique très fréquemment utilisée dans la caractérisation des composés de coordination des éléments de transition. Elle est basée sur l'interprétation des courbes $E = f(i)$ et permet d'apprécier la nature rédox des systèmes étudiés en examinant leur degré de réversibilité. Le principe est d'imposer à une électrode de surface constante un potentiel variable linéairement avec le temps. Le potentiel imposé à l'électrode est donné par la relation $E = E_0 + v t$, où E_0 représente le potentiel de départ et v , la vitesse de balayage comprise entre 0.01 et 100 V/s.

L'intérêt de cette technique est l'enregistrement des courbes représentant la variation $E = f(i)$ en procédant à un balayage cathodique (sens des potentiels négatifs) jusqu'à un potentiel final E_f suivi d'un balayage anodique (sens des potentiels positifs) jusqu'à E_0 .

Dans ce cas, une courbe représentant des pics est obtenue. L'intensité du pic est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroréductible.

La réversibilité d'un système est caractérisée par un $\Delta E = E_a - E_c \leq 300 \text{ mV}$ et un rapport $\alpha = i_a / i_c \approx 1$.

où E_a : potentiel du pic d'oxydation .

E_c : potentiel du pic de réduction.

i_a : intensité du pic d'oxydation.

i_c : intensité du pic de réduction.

Tout écart des grandeurs expérimentales de ces valeurs, dénote l'irréversibilité du système. Cette étude a été menée sur un voltamographe de marque Tacussell P.J.T 24-1 avec une électrode au calomel saturée comme électrode de référence, une électrode de Pt comme contre électrode et une électrode à cupule de mercure comme électrode de travail.

La solution à analyser est obtenue par dissolution d'une quantité du produit à étudier dans un volume adéquat d'une solution d'acétonitrile à 0.1M en perchlorate de lithium. Le domaine d'étude s'étend, dans ces conditions, de + 0.2 à -2 V/ECS.

La vitesse de défilement des potentiels est fixée à 40 mV/s et le temps de balayage des potentiels à 60 secondes.

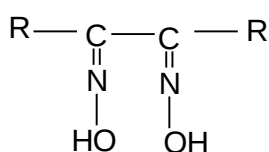
II. SYNTHÈSE DES COMPLEXES

De nombreux travaux récents rapportent la synthèse de nouvelles oximes [52-54]. La multitude de ces travaux prouve et, sans équivoque que les oximes sont toujours des ligands d'actualité.

Dans ce travail, nous nous sommes appliqués à caractériser les complexes oximatos du nickel isolés à l'état de poudres par synthèse hydrothermale et électrochimique.

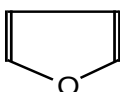
Les résultats de ces études sont comparés à ceux obtenus par synthèse classique [1].

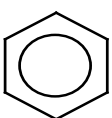
Les ligands retenus pour cette étude sont les dioximes déjà utilisées lors de la synthèse classique, en l'occurrence, la Glyoxime ($C_2H_4N_2O_2$), la Diméthylglyoxime ($C_4H_8N_2O_2$), l' α -Furildioxime ($C_{10}H_{10}N_2O_4$) et l' α -Benzylldioxime ($C_{14}H_{12}N_2O_2$). Ces ligands seront notés selon l'ordre suscité : H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^3 et H_2L^4 .



$R = H$ pour H_2L^1

$R = CH_3$ pour H_2L^2

$R =$  pour H_2L^3

$R =$  pour H_2L^4

II.1. SYNTHÈSE CLASSIQUE DES COMPLEXES

Afin de définir l'état du nickel dans les chélates, isolés par précipitation, deux procédés de synthèse ont été adoptés. Le premier, en

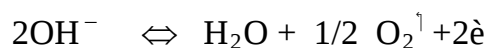
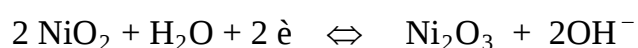
absence d'un quelconque oxydant, le second, par contre, est réalisé en présence d'un oxydant potentiel, à savoir $K_2S_2O_8$. Ce dernier, est connu pour oxyder le nickel (II) à des états supérieurs [55]. Il faut noter, cependant, que ces synthèses sont menées à l'air libre et à température ambiante.

Les complexes sont isolés par précipitation à partir d'un mélange eau éthanol à 50% en volume. En absence d'oxydant, le procédé consiste à mélanger 1 mmole de nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dissoute dans un minimum d'eau distillée à 3 mmoles d'oxime dissoutes dans un volume équivalent d'éthanol. Le pH est fixé au pH de maximum de complexation par ajout d'ammoniac concentrée (25%).

En présence d'oxydant [56, 57], mélanger une solution aqueuse contenant 1 mmole de nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à 3 mmoles de $K_2S_2O_8$, dissoutes également dans l'eau distillée. Le pH est ajusté à 11 par l'ammoniac concentrée.

Dans ces conditions, un précipité noir se forme. Ce dernier, est signalé dans la littérature comme $NiO_2 \cdot 3H_2O$ [51].

Cette formulation a été confirmée par une étude approfondie réalisée au sein de notre laboratoire [1]. A ce précipité, sont ajoutées rapidement, pour éviter sa réduction, 3 mmoles d'oxime dissoutes dans de l'éthanol. En effet, il est connu [51] que ce produit oxyde rapidement l'eau et ce, selon les réactions suivantes :



Les complexes ainsi formés sont filtrés, lavés à l'eau distillée et avec un mélange eau éthanol à 50 % en volume. Ils sont ensuite séchés à l'étuve pendant quelques jours à 80°C.

Le tableau 1 résume les conditions opératoires de synthèse.

Ligand	Conditions expérimentales	m(g) Ni(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	m (g) ligand	m(g) K ₂ S ₂ O ₈	pH	R(%)	Notation
H ₂ L ¹	S.O	0.291	0.264		7-8	45	C ₁
	A.O	0.291	0.264	0.810	≥ 11	10	C ₁ *
H ₂ L ²	S.O	0.291	0.264		7-8	93	C ₂
	A.O	0.291	0.264	0.810	≥ 11	87	C ₂ *
H ₂ L ³	S.O	0.291	0.264		7-8	92	C ₃
	A.O	0.291	0.264	0.810	≥ 11	88	C ₃ *
H ₂ L ⁴	S.O	0.291	0.264		7-8	59	C ₄
	A.O	0.291	0.264	0.810	≥ 11	63	C ₄ *

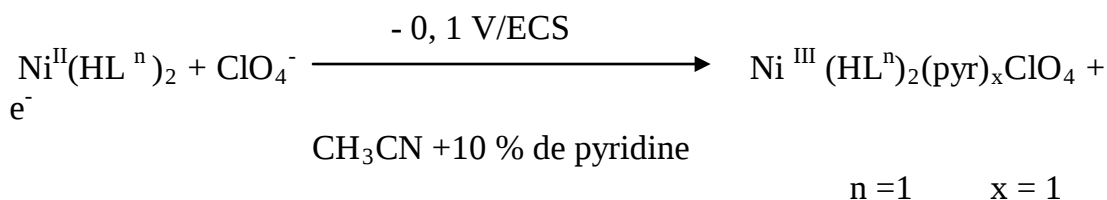
S.O sans oxydant, A.O : avec oxydant.

Tableau 1 : Conditions Opératoires de Synthèse des Complexes par Voie Classique

II. 2. SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE

La rareté des travaux se rapportant à l'électrosynthèse des complexes oximatos des états supérieurs du nickel nous a incitée à entreprendre une recherche dans ce domaine [58-60]. Ici, nous rapportons un exemple de procédure d'électrosynthèse, à rendement moyen pour la préparation d'une famille de complexes de Ni (III) de type Ni (III) (HL)₂ClO₄ ou Ni (III)(HL)₂py ClO₄.

Ces chélates sont isolés selon le processus que nous schématisons par la réaction suivante :



$$n \neq 1 \quad x = 0$$

Le tableau 2 regroupe les conditions expérimentales de synthèse des complexes à température ambiante.

Les complexes précurseurs à l'oxydation sont préparés par redissolution du précipité provenant de l'évaporation ménagée (à l'air libre) d'une solution chloroformique d'extraction du nickel (10^{-3} M) par l'oxime ($5 \cdot 10^{-3}$ M).

Dans ces conditions, le complexe extrait a pour formulation $\text{Ni}^{(\text{II})}(\text{HL}^n)_2$.

Les voltamogrammes des solutions des complexes utilisés comme produits de départ sont semblables et mettent en évidence, en balayage cathodique, une réduction biélectronique autour de -1.3 V/ECS. Cette dernière, est imputable au couple $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(0)$.

En balayage anodique, seule une oxydation autour de + 0.1V/ECS est observable. Cette oxydation est attribuable au couple $\text{N}(\text{III})/\text{Ni}(\text{II})$.

La figure 1 représentant le voltamogramme du complexe $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2$ est donnée à titre d'exemple.

Ce résultat permet de fixer le potentiel de l'électrosynthèse à - 0.1volt.

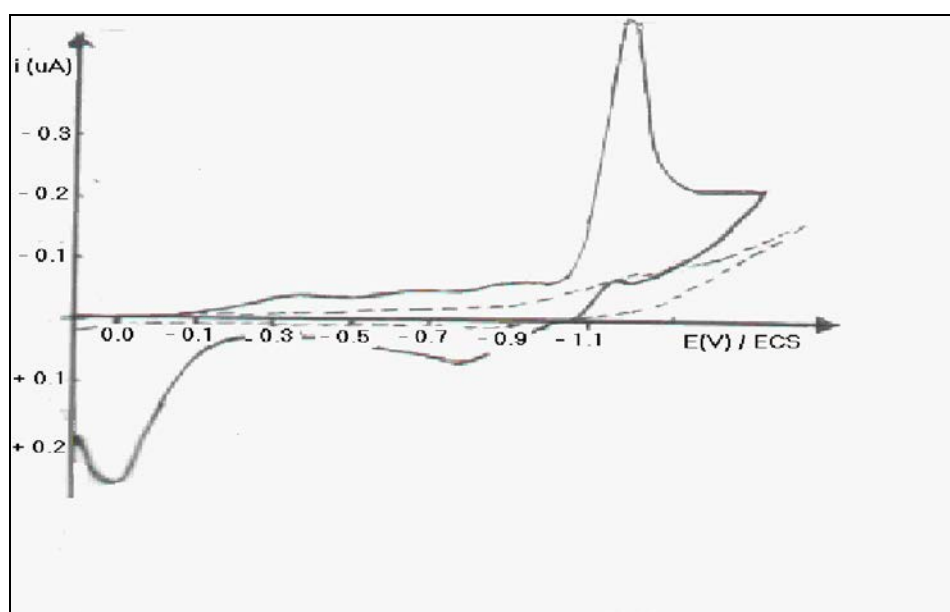


Fig. 1 : Voltamogramme du Complexe $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2$
(...) Blanc, (—) $|\text{Ni}^{2+}| = 5 \cdot 10^{-5}$ M

$$V_{\text{def}} = 40 \text{ m V/s}, V_{\text{balayage}} = 60 \text{ s}$$

Complexe	H_2L^1	H_2L^2	H_2L^3	H_2L^4
Produit de départ (P)	$\text{Ni}(\text{HL}^1)_2$	$\text{Ni}(\text{HL}^2)_2$	$\text{Ni}(\text{HL}^3)_2$	$\text{Ni}(\text{HL}^4)_2$
[P] (mole /l)	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
Sel de fond (SF).	LiClO_4	LiClO_4	LiClO_4	LiClO_4
[SF] (mole /l)	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}
Solvant	$\text{CH}_3\text{CN} + 10 (\%) \text{ pyr}$	$\text{CH}_3\text{CN} + 10(\%) \text{ pyr}$	$\text{CH}_3\text{CN} + 10(\%) \text{ pyr}$	$\text{CH}_3\text{CN} + 10(\%) \text{ pyr}$
Potentiel (V) / ECS	- 0.1	- 0.1	- 0.1	- 0.1
Résultat	Poudre brune	Poudre rouge groseille	Poudre rouge brun	Poudre orange
Rendement (%)	50	45	35	40
Notation	E_1	E_2	E_3	E_4

Pyr : pyridine

Tableau 2 : Conditions Opératoires de la Synthèse Electrochimique

II. 3. SYNTHÈSE DES COMPLEXES PAR VOIE HYDROTHERMALE

Les conditions de synthèse de ces complexes, résumés dans le tableau 3, sont similaires à celles retenues pour la synthèse classique.

Ligand	Conditions expérimentales	m (g) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	m (g) Ligand	m (g) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	pH	T°C	Not
H_2L^1	S.O	0.8724	0.528		12.0	100	H_1
	A.O	0.8724	0.528	2.025	12.0		H_1^*
H_2L^2	S.O	0.8724	0.696		12.8	100	H_2
	A.O	0.8724	0.696	2.025	11.8		H_2^*
H_2L^3	S.O	0.8724	1.429		12.0	100	H_3
	A.O	0.8724	1.429	2.025	12.0		H_3^*
H_2L^4	S.O	0.8724	1.442		12.5	100	H_4
	A.O	0.8724	1.442	2.025	12.5		H_4^*

Tableau 3 : Conditions Opératoires de la Synthèse Hydrothermale

Après mélange, le milieu réactionnel est transvasé dans un réacteur en acier inoxydable chemisé de teflon.

Le réacteur est introduit dans un four porté à 100°C pendant 24 heures.

Après ce temps, le mélange est récupéré, filtré, lavé à l'eau et avec un mélange eau – éthanol (50%). Il est ensuite séché à l'étuve (80°C) pendant quelques jours.

III. CARACTERISATION DES LIGANDS ET DES COMPLEXES : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. CARACTERISATION DES LIGANDS

III.1. Glyoxime : H_2L^1

Sur le spectre IR de la Glyoxime (**Fig. 2**), nous notons principalement les vibrations suivantes :

Dans la zone $3500 - 2500\text{ cm}^{-1}$, apparaissent plusieurs bandes se rapportant aux élongations des groupements OH (liaisons inter et intramoléculaires) ainsi qu'aux liaisons C-H.

La bande caractéristique de la liaison $C=N$ est localisée à 1443 cm^{-1} , alors que la bande d'absorption due à la vibration N-O apparaît à 1273 cm^{-1} .

Le pic situé à 1385 cm^{-1} revient à l'élongation de la liaison C-H.

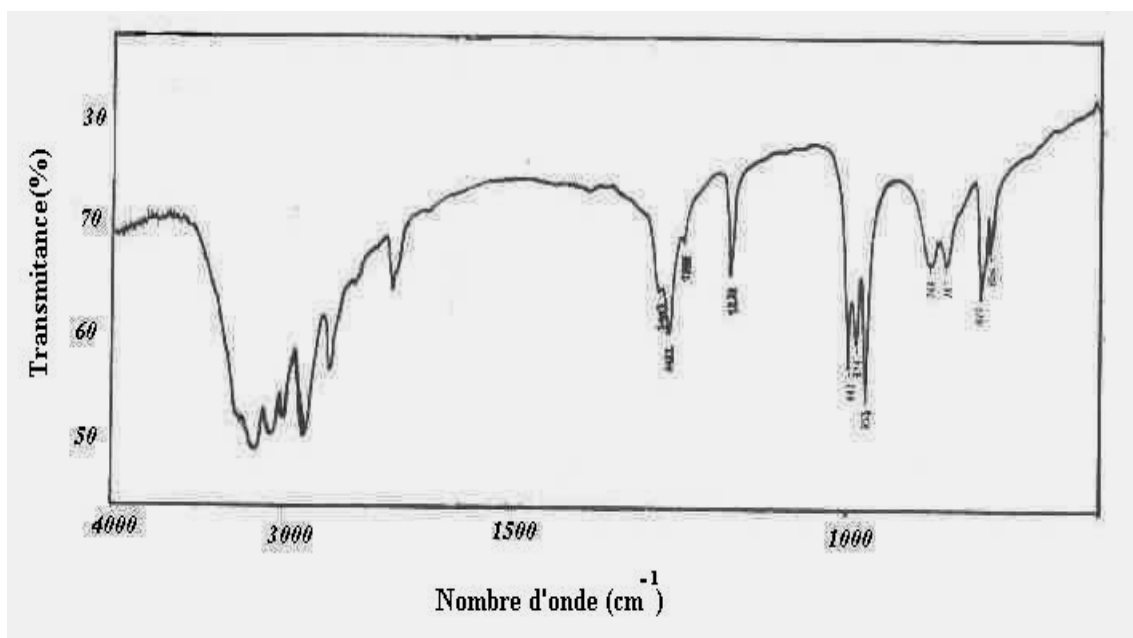


Fig. 2 : Spectre IR de la Glyoxime en Pastille de KBr.

La glyoxime est également identifiée par résonance magnétique nucléaire du proton. La figure 3 représente le spectre RMN de cette dernière

dans le DMSO duté. Ce spectre, met en évidence deux signaux situés, respectivement, à 7.72 et 11.63 ppm.

Chaque signal correspond à une intégration de deux protons. Il est clair que ces signaux correspondent, respectivement, aux résonances des protons H-C et aux protons oximiques.

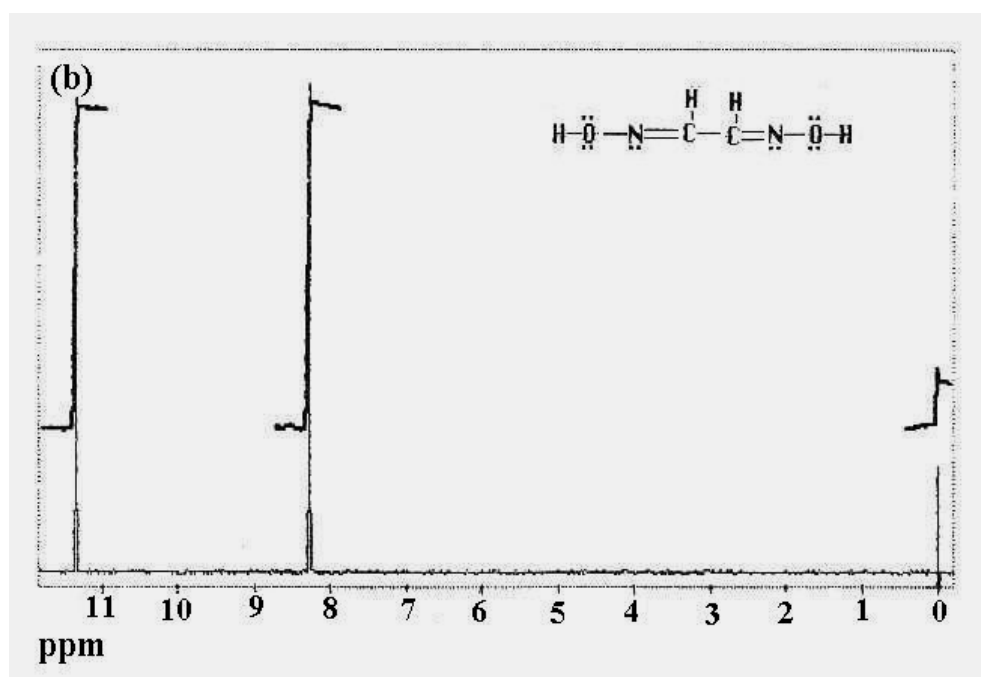
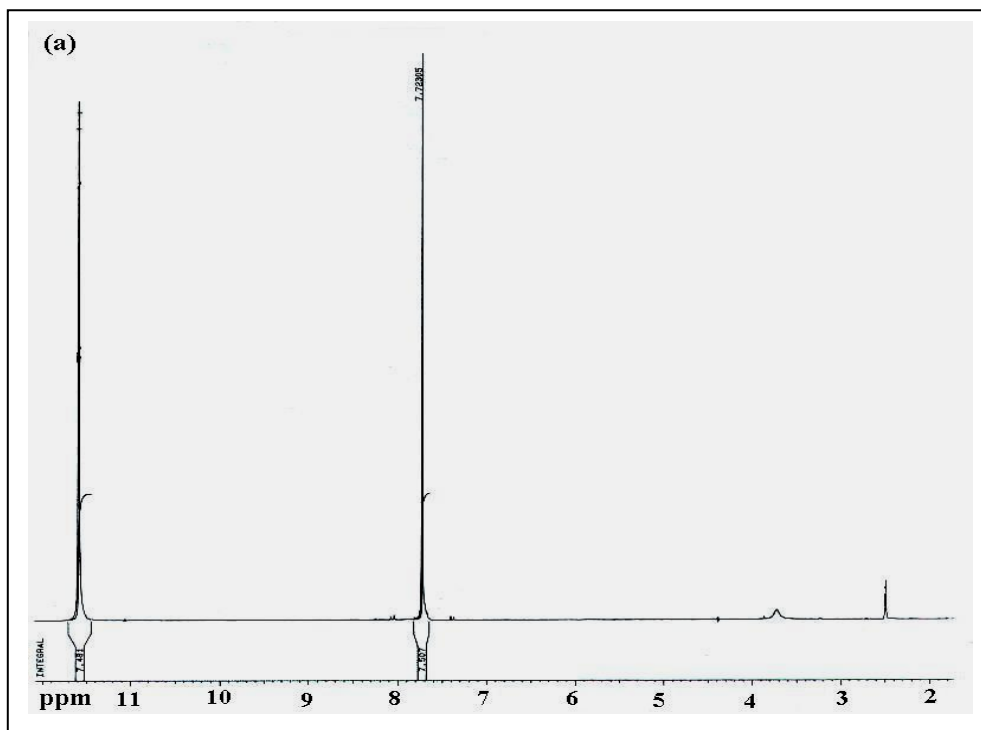


Fig. 3 : Spectres RMN de la Glyoxime dans le DMSO.

a) expérimental b) simulé.

Le spectre UV-visible d'une solution chloroformique (ou dans le DMSO) de glyoxime (**Fig. 4**) fait apparaître une seule bande dans le domaine du proche UV, située autour de 380 nm, ($\epsilon = 5000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Elle est attribuée à une transition intraligand $\pi \longrightarrow \pi^*$.

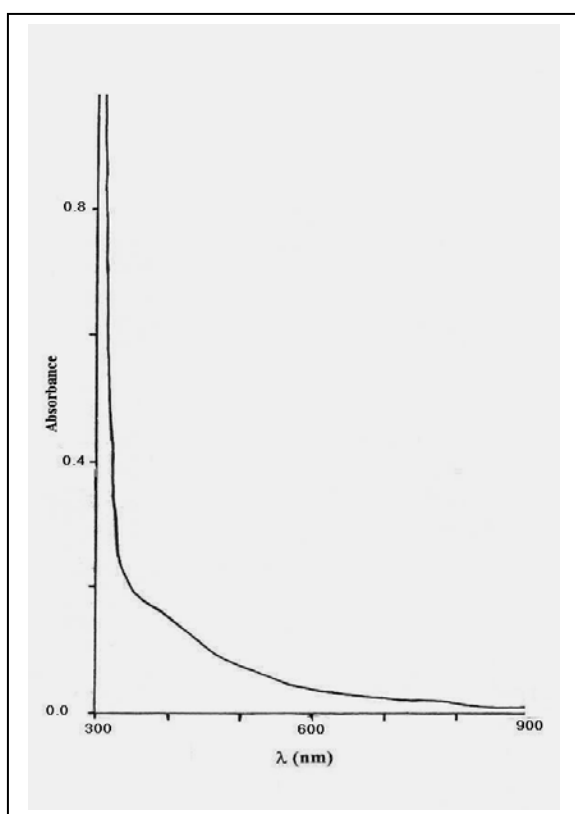


Fig. 4 : Spectre UV-visible d'une solution de glyoxime dans le chloroforme .

$[\text{glyoxime}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}, l = 1 \text{ cm}$

III.1.2. Diméthylglyoxime : H_2L^2

La figure 5 représente le spectre IR de la diméthylglyoxime en pastille de KBr. Elle met en évidence les principales vibrations de ce ligand. Dans le domaine $3500\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$, nous notons les vibrations d'élongation des groupements hydroxiliques et méthyliques ($3300\text{-}3200$ et 2900 cm^{-1}). La liaison $\text{C}=\text{N}$ est identifiée par sa bande de vibration de valence à 1447 cm^{-1} . L'élargissement du pic s'explique par le recouvrement de deux absorptions, à savoir celle de vibration la liaison $\text{C}=\text{N}$ et de déformation $\delta \text{ OH}$ à 1439 cm^{-1} .

Le pic à 1383 cm^{-1} est caractéristique des vibrations des liaisons C-H du groupement CH_3 (mouvement ciseau symétrique).

Les deux pics intenses, à 980 et 905 cm^{-1} , reviennent aux vibrations anti symétrique et symétrique de valence de la liaison N-O.

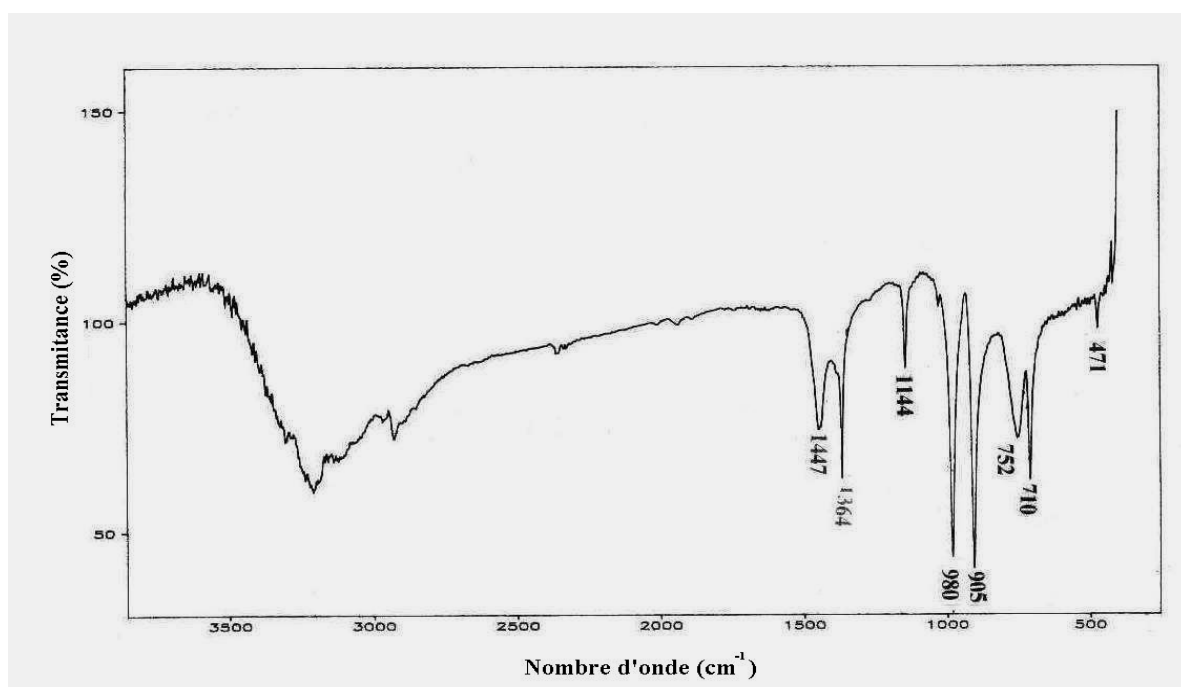


Fig. 5 : Spectre IR de la Diméthylglyoxime en Pastille de KBr .

Les différents protons de ce ligand ont été également identifiés par RMN. Le spectre de la DMG, en solution dans la pyridine (**Fig. 6**), fait apparaître les résonances des groupements méthyliques (6 protons) à 1.9 ppm et oximiques (2 protons) à 11.5 ppm.

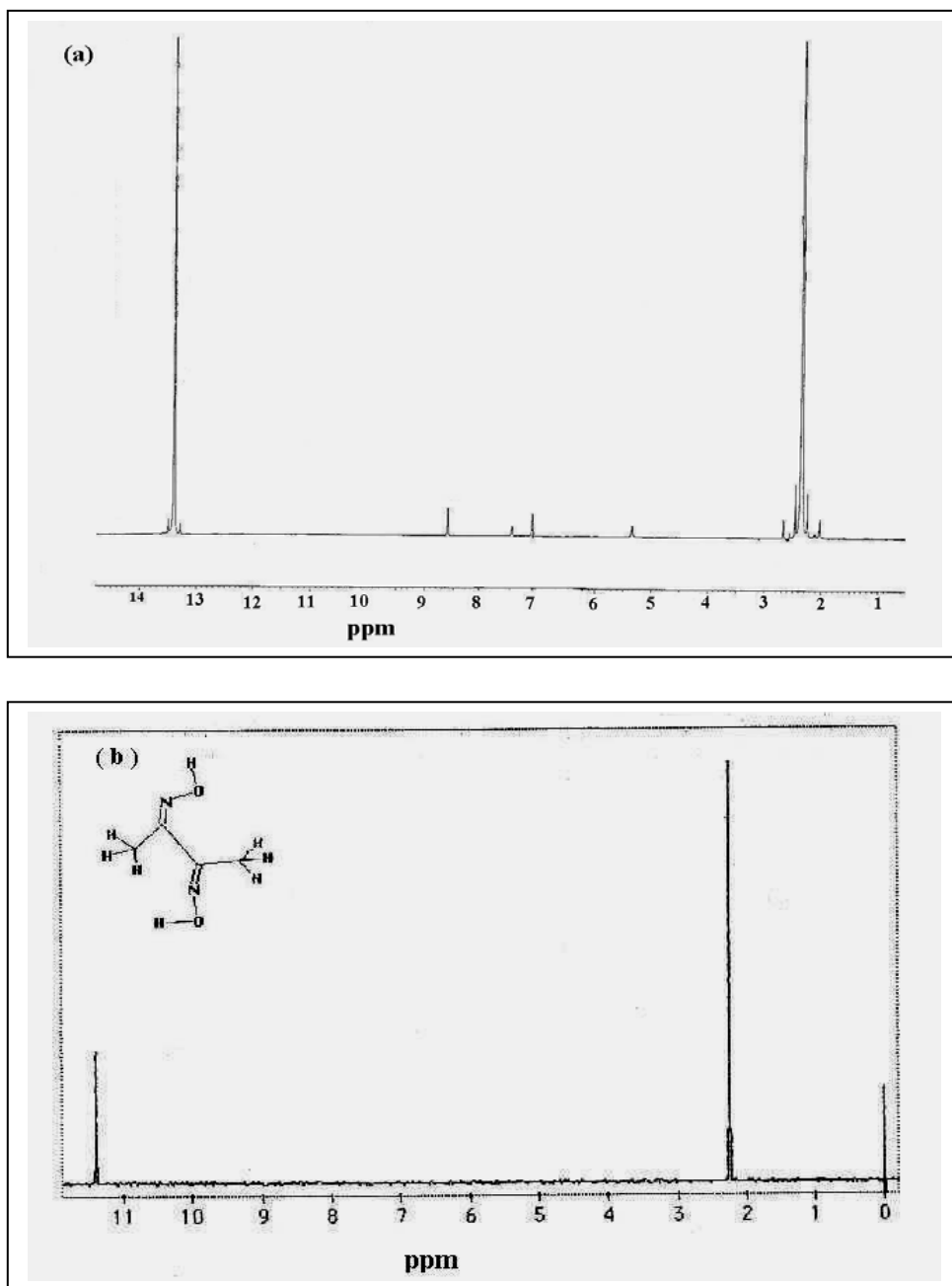


Fig. 6 : Spectre RMN de la DMG en Solution dans la Pyridine.

a) expérimental

b) simulé.

Par UV visible, la DMG dans le chloroforme (**Fig. 7**), est identifiable par son absorption dans le domaine UV à 250 nm ($\epsilon = 15000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Cette dernière, peut être affectée à une transition intraligand de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

Le spectre de la DMG déprotonnée, obtenu par dissolution de cette dernière dans un milieu alcoolique ou aqueux en présence de soude, met en évidence trois transitions localisées, respectivement, à 246 nm ($\epsilon = 17000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 300 nm ($\epsilon = 2250 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et 370 nm ($\epsilon = 1800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La comparaison des spectres des chélates à celui de la DMG déprotonnée, permet d'identifier les bandes de cette dernière dans les chélates.

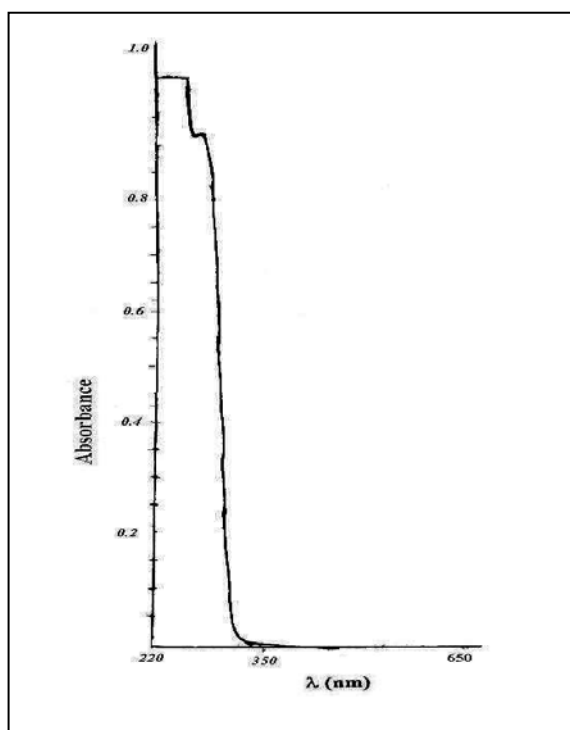


Fig. 7 : Spectre UV -

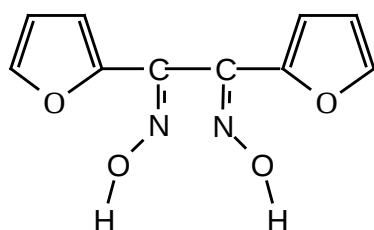
la DMG dans le Chloroforme

$|\text{dimethylglyoxime}| = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M},$

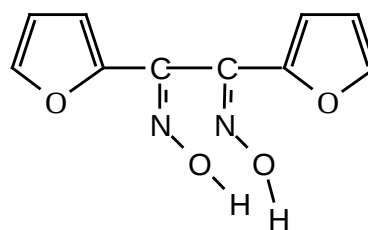
$l = 0.2 \text{ cm}.$

III.1.3. α -Furildioxime : H_2L^3

Le spectre IR de ce ligand comporte les modes vibrationnels associés aux deux isomères de l'oxime, à savoir le cis-anti et le cis-amphi.



forme 1



forme 2

Cis anti

(α)

Cis amphi

(γ)

L'examen de ce spectre, permet d'affecter les bandes de vibrations aux principaux groupements. Dans le domaine $4000-2500\text{ cm}^{-1}$, nous notons les bandes à 3243 , 3157 , 3043 et 2857 cm^{-1} relatives aux élongations des groupements OH des deux formes anti et amphi (3243 et 3157 cm^{-1}) et des liaisons C-H (3043 et 2857 cm^{-1}).

Les deux pics jumeaux, d'intensité moyenne, localisés à 1622 et 1562 cm^{-1} sont alloués aux vibrations de valence des liaisons C=N dans les formes anti et amphi, respectivement.

La vibration de déformation δ OH relative à l'isomère anti est localisée à 1487 cm^{-1} . Celle de la forme amphi, apparaît à 1474 cm^{-1} .

La liaison N-O, dans chacun des deux isomères, est identifiable par ses deux modes: symétrique (1231 cm^{-1} pour l'isomère anti et 1215 cm^{-1} pour l'isomère amphi) et antisymétrique (1244 cm^{-1} pour l'isomère anti et 1219 cm^{-1} pour l'isomère amphi).

Les pics intenses à, 1086 et 1062 cm^{-1} reviennent à la vibration de la liaison C- O dans les formes anti et amphi, respectivement.

Les vibrations de déformation de la liaison C-H (δ C- H) apparaissent à 1375 cm^{-1} (forme anti) et 1344 cm^{-1} (forme amphi).

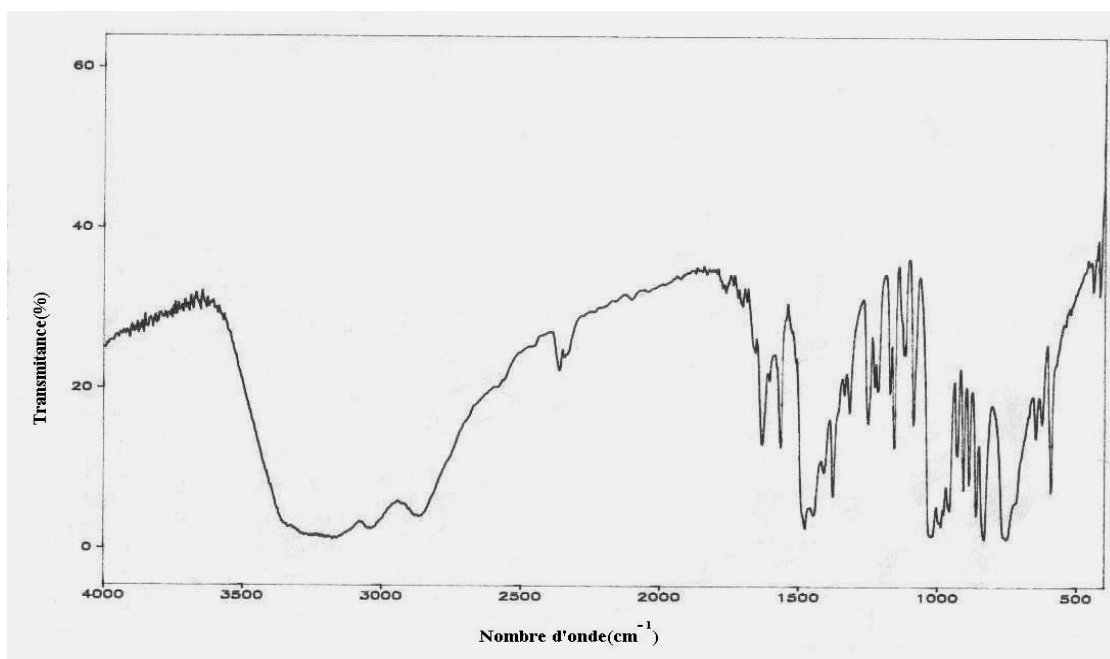
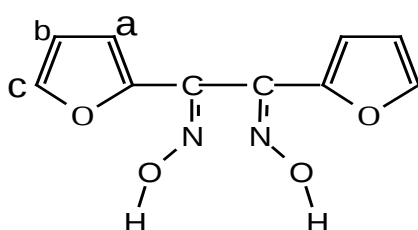


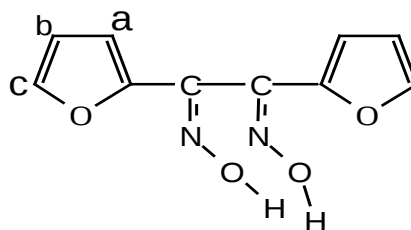
Fig. 8 : Spectre IR de l' α Furildioxime en Pastille de KBr.

L'étude par RMN de ^1H (**Fig. 9**) a confirmé la coexistence des deux isomères de l' α -Furildioxime dans le produit utilisé pour la synthèse des chélates.



forme 1

Cis anti



forme 2

Cis amphi

L'isomère amphi est identifié par les résonances, sous forme de multiplets et de doublets, localisés à 6.47 ppm (2 protons b), 6.53 ppm (2 protons a), 7.50 ppm (2 protons c) et le singulet (2 protons hydroxiliques des fonctions oximes) à 10.19 ppm.

Les résonances similaires, autour de 6.64 ppm (2 protons b), 7.38 ppm (2 protons a), 7.66 ppm (2 protons c) et 12.17 ppm, sont affectées à l'isomère anti, majoritaire dans la solution.

Le spectre électronique d'absorption de l' α -Furildioxime (**Fig. 10**), dans CHCl_3 , est caractérisé par une bande d'absorption située à 270 nm ($\epsilon = 11900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et un épaulement à 280 nm.

Ils sont respectivement affectés aux transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ et $n \longrightarrow \pi^*$.

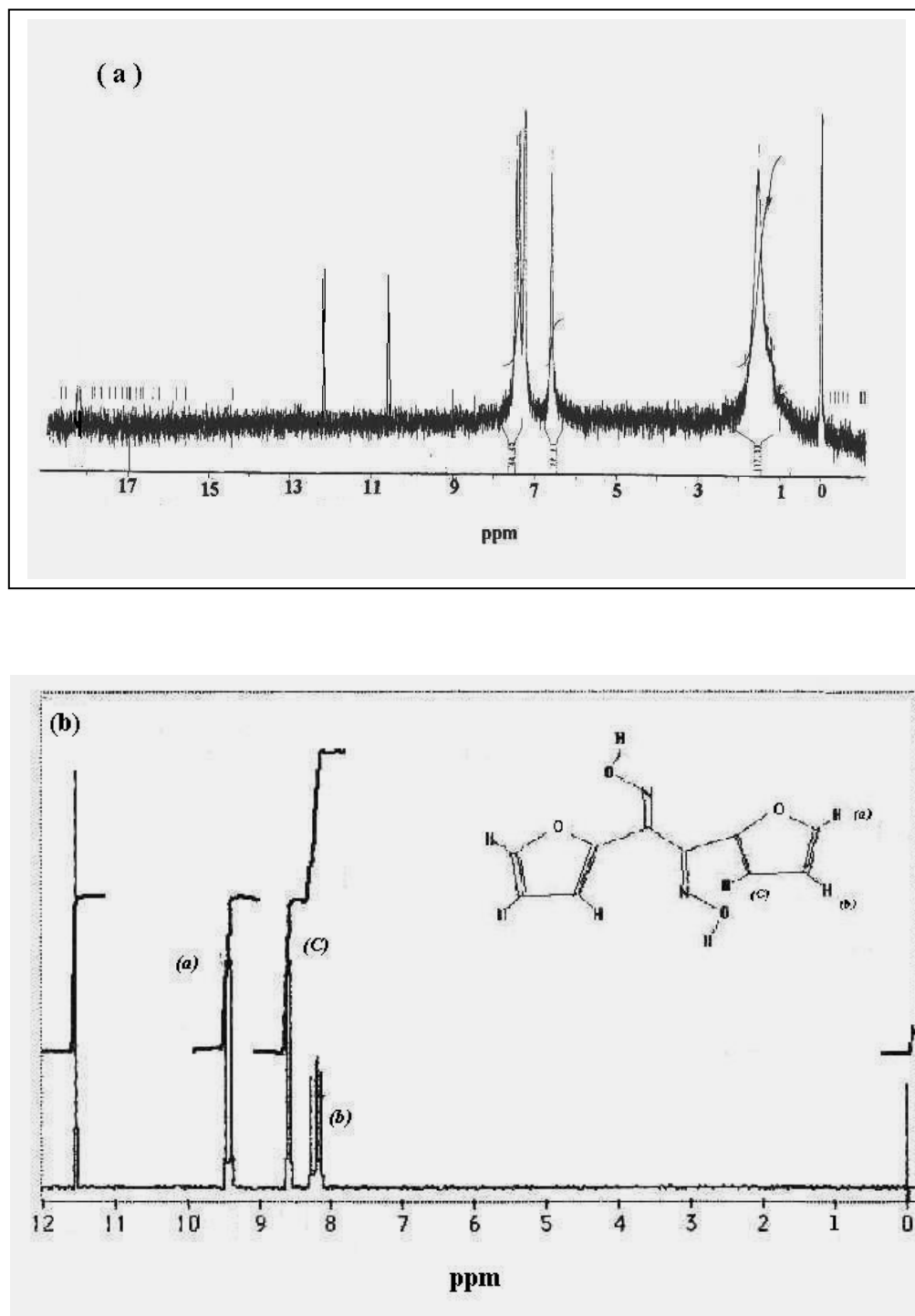


Fig. 9 : Spectre RMN de l' ∞ -Furildioxime en Solution dans le Chloroforme

(a) expérimental (b) simulé .

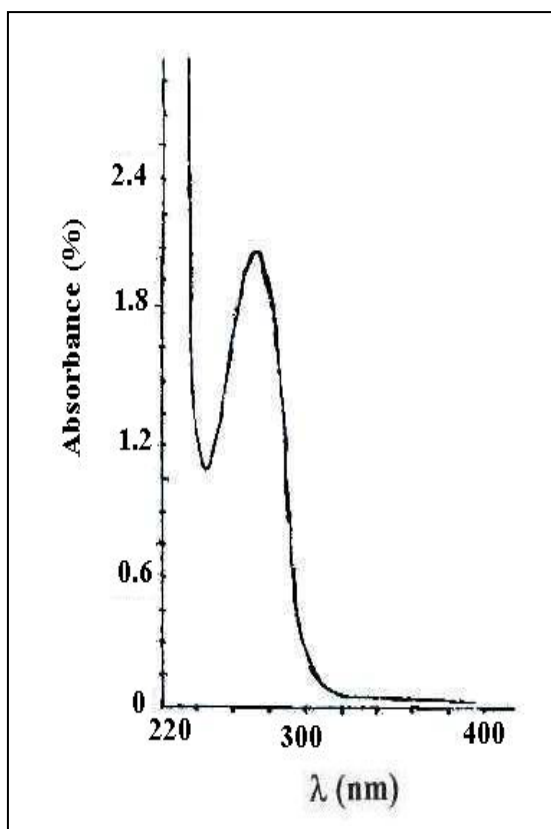


Fig. 10 : Spectre UV-visible de l' ∞ -Furildioxime dans CHCl_3 .
 $|\infty\text{-Furildioxime}| = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$,
 $l = 1 \text{ cm}$.

III.1.4. Benzyldioxime : $\text{H}_2 \text{L}^4$

Le cycle benzénique de la benzyldioxime est caractérisé, sur le spectre IR de cette dernière (**Fig. 11**) par ses bandes caractéristiques γ ($\text{C}=\text{H}$) autour de 3000 cm^{-1} ; γ $\text{C}=\text{C}$ à 1600 , 1489 et 1445 cm^{-1} , β $\text{C}-\text{H}$ à 1147 , 1072 et 1018 cm^{-1} ; γ $\text{C}-\text{H}$ à 874 et 712 cm^{-1} , δ' cycle à 450 cm^{-1} .

La liaison $\text{C}=\text{N}$ est signalée par la bande large localisée à 1402 cm^{-1} .

La largeur de cette bande peut s'expliquer par le fait qu'elle corresponde au recouvrement des absorbances de vibration de valence de la liaison $\text{C}=\text{N}$ et de la déformation de la liaison OH ($\delta \text{ OH}$).

La liaison $\text{N}-\text{O}$ est signalée par sa vibration de valence γ $\text{N}-\text{O}$ autour de 1200 cm^{-1} .

La bande de valence du groupement OH est illustrée par la bande large autour de 3200 cm^{-1} .

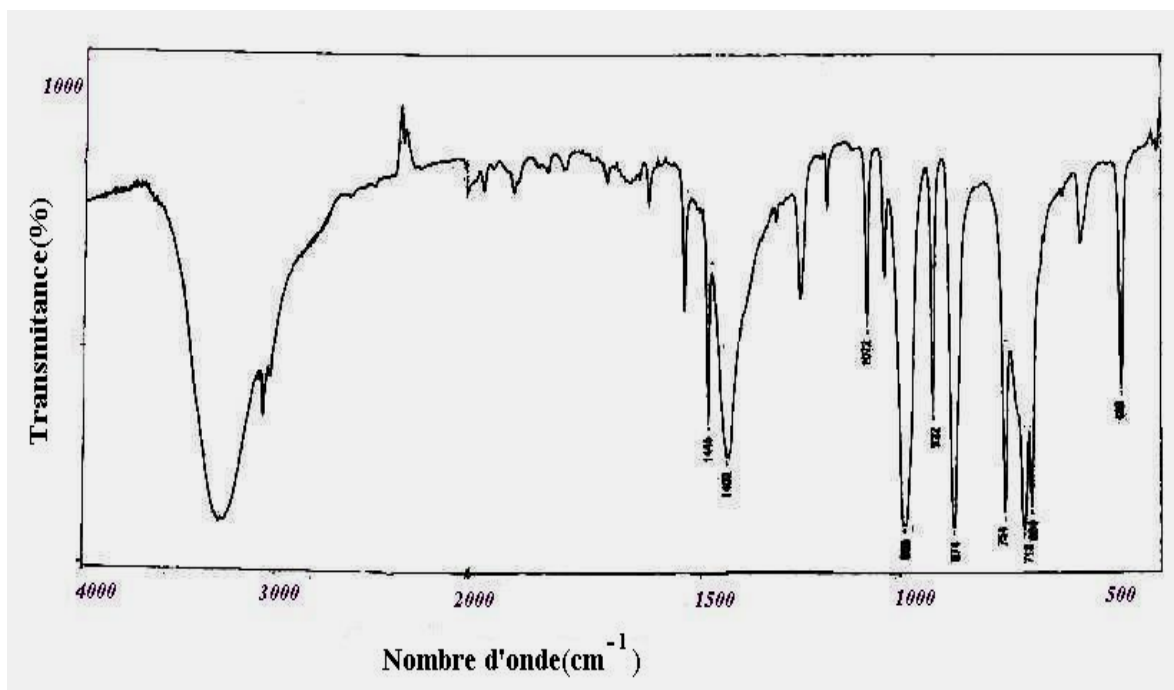


Fig. 11 : Spectre IR de la Benzylidioxime en Pastille de KBr .

Le spectre RMN du proton de la benzylidioxime (**Fig. 12**) et en solution dans le DMSO est constitué d'un massif représentant les dix protons benzéniques situés entre 7.31 et 7.44 ppm ainsi que d'une résonance à 11.52 ppm relative aux deux protons hydroxyliques des deux fonctions oximes.

Les transitions intraligands $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$ sont illustrées, sur le spectre UV visible de l'oxime en solution dans le chloroforme (**Fig. 13**), par la bande large enregistrée autour de 270 nm ($\epsilon = 22000\text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

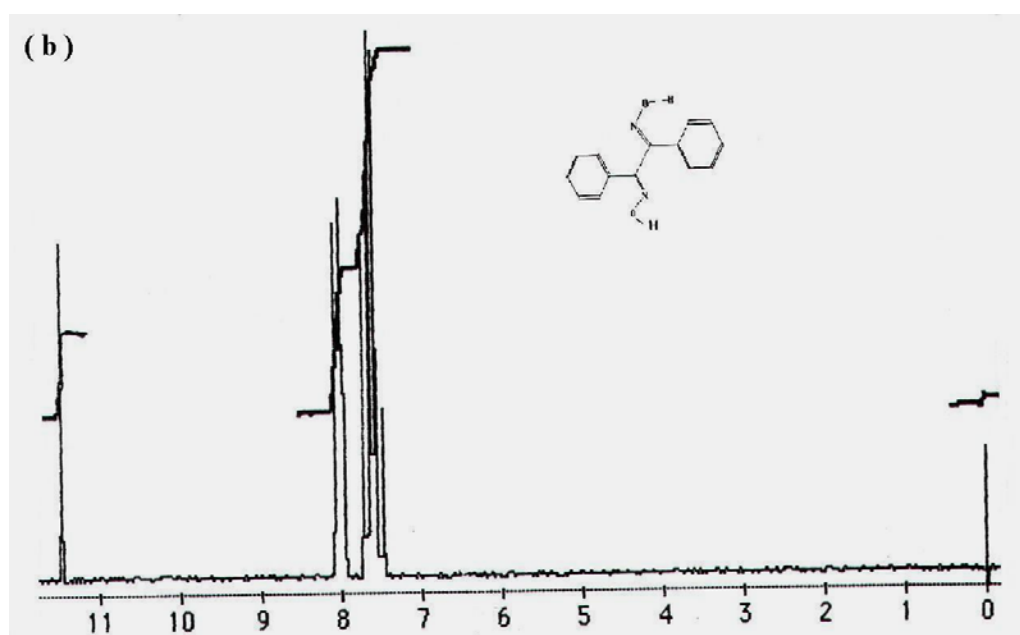
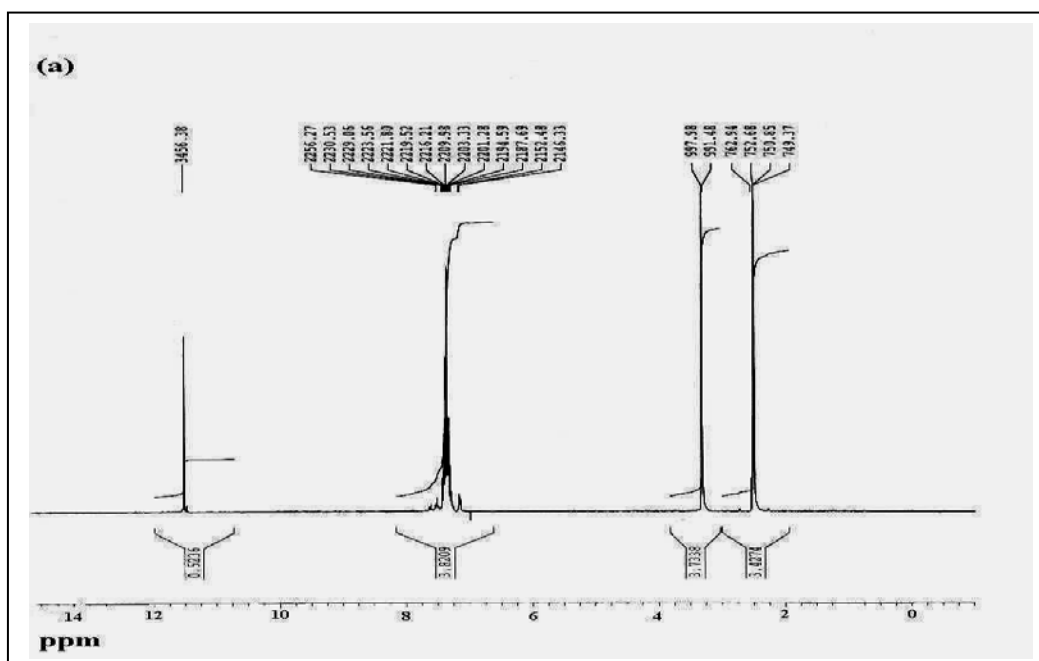


Fig. 12 : Spectre RMN de la Benzylidioxime en Solution dans le DMSO .

(a) expérimental (b) simulé.

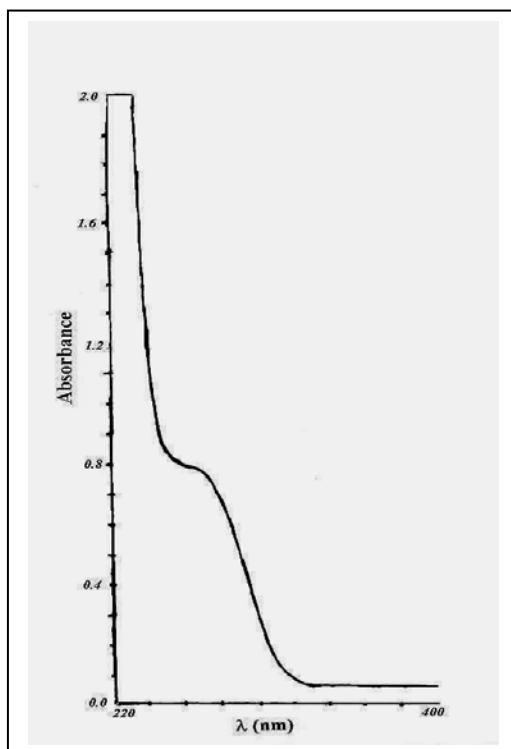


Fig .13 : Spectre UV-Visible
de la Benzylidioxime en Solution
dans CHCl_3 .

$|\text{benzylidioxime}| = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}, l = 0.2 \text{ cm}.$

III. 2. CARACTERISATION DES CHELATES

III. 2.1. Chélates isolés par voie classique

Nous rapportons dans cette partie de notre travail l'essentiel des résultats des études menées sur les complexes isolés par voie classique et ayant fait l'objet des travaux d'une thèse d'état soutenue au sein de notre laboratoire [1].

Le tableau **4** regroupe certaines des propriétés des chélates isolés.

Le tableau **5** englobe les résultats expérimentaux des analyses élémentaires effectuées sur les composés isolés, ainsi que les pourcentages en C, H, N et Ni calculés correspondant aux formules structurales proposées.

Complexe	Couleur	P _f (°C)	Λ _M	Solubilité	μ(M.B)	R _f
C ₁	Rouge vineux	304	23.28 (24.50)	TPS	1.79	
C ₁ *	Brun	271		INS	2.54	
C ₂	Rouge groseille	326	21.58 (30.17)	P. S	0.50	0.50
C ₂ *	Rouge groseille	333	90.76 (112.95)	P. S	0.30	0.57
C ₃	Rouge brun	263	3.98 (9.90)	S	1.81	0.94
C ₃ *	Rouge brun	265	3.75 (9.90)	S	1.87	0.94
C ₄	Orange	248	11.03 (14.70)	M.S.	0.97	0.35
C ₄ *	Orange	257	13.46 (15.78)	M.S.	0.75	0.31

Λ_M : conductivités molaires dans le DMSO en Ω⁻¹ cm² mol⁻¹ (DMF).

La solubilité dans les solvants organiques courants : alcool, DMSO, DMF et chloroforme.

T.S très soluble, M.S moyennement soluble, P.S peu soluble, T.P.S très peu

Soluble, I.N insoluble, S. soluble.

P_f : point de fusion.

R_f : Indice de rétention sur couche mince.

μ : moment magnétique (en M.B).

Tableau 4 : Propriétés Physiques des Complexes

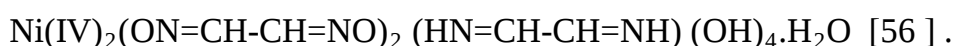
Complexe	calculé (trouvé)	% C	% H	% N	% Ni
C ₁ : Ni(III) ₂ (HON=CH-OH=NO) ₂ (HN-CH ₂ -CH ₂ -NH)(OH) ₂ 0.5 H ₂ O.		18.35 (18.63)	3.82 (3.67)	21.40 (21.35)	29.92 (30.00)
C ₁ * : Ni(IV) ₂ (ON=CH-CH=NO) ₂ (HN=CH-CH=NH)(OH) ₄ .H ₂ O.		16.69 (16.44)	3.25 (3.77)	19.47 (19.18)	27.22 (27.73)
C ₂ : Ni (III) (C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) (C ₄ H ₇ N ₂ O)(OH).		33.14 (33.29)	5.18 (4.97)	19.33 (19.35)	20.26 (20.19)
C ₂ *: K ₂ [Ni (IV)(C ₄ H ₆ N ₂ O) ₃].		33.43 (32.79)	4.18 (4.63)	19.5 (19.81)	13.63 (13.45)
C ₃ : Ni (III)(C ₁₀ H ₇ N ₂ O ₄)(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₃)(OH).		43.03 (48.25)	3.4 (2.98)	11.21 (11.12)	11.75 (11.63)
C ₃ * : Ni (III)(C ₁₀ H ₇ N ₂ O ₄ (C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₃)(OH)		48..03 (48.04)	3.4 (2.89)	11.21 (11.17)	11.75 (11.98)
C ₄ : Ni III) (C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₂)(C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O) .		66.17 (66.26)	11.03 (11.10)	4.60 (4.63)	7.71 (8.16)

$C_4^* : Ni(IV)(C_{14}H_{11}N_2O_2)(C_{14}H_{13}N_2O)(OH)_2.$	60.35 (60.96)	10.06 (10.39)	4.67 (4.44)	10.54 (10.46)
---	------------------	------------------	----------------	------------------

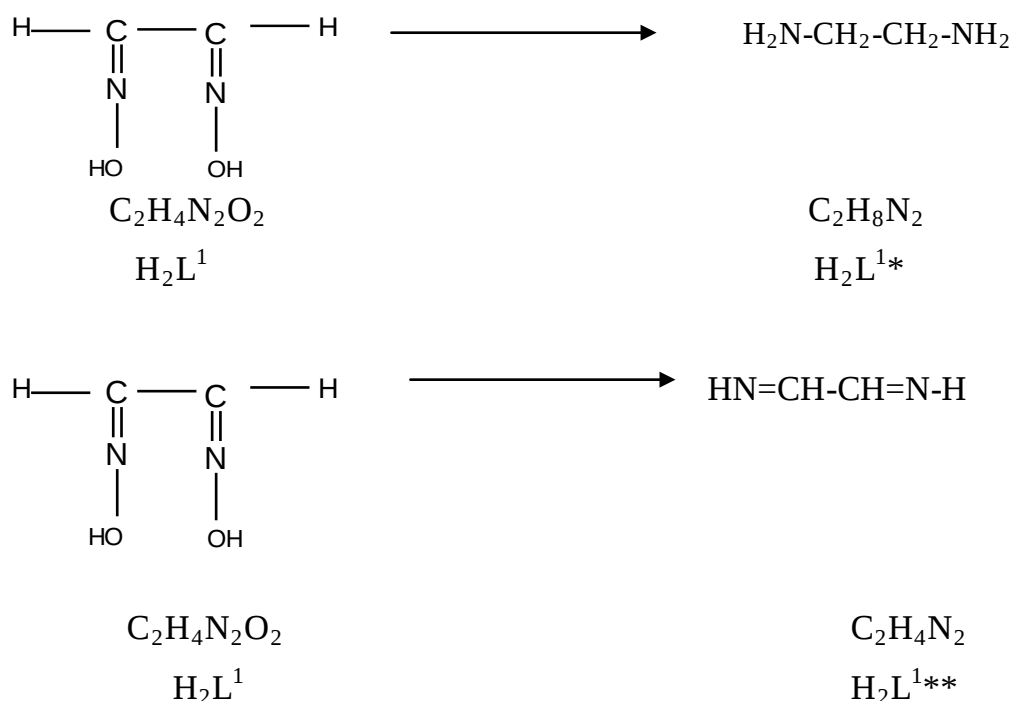
Tableau 5 : Résultats de l'Etude par Analyse Elémentaire.

III.2.1.1. Système Ni-H₂L¹ : complexes C₁ et C₁*

Les résultats de toutes les méthodes d'analyse, appliquées aux chélates C₁ et C₁* ont permis de proposer les formules suivantes :



Les données spectroscopiques IR ont montré clairement que la glyoxime H₂L¹ a été réduite en amine (H₂L^{1*}) dans le complexes C₁ et en imine (H₂L^{1**}) dans le complexe C₁.



La présence de ces formes réduites au sein des chélates a été mise en évidence par l'apparition des vibrations spécifiques des formes amine et imine et

notamment γ C-H à 1219 cm^{-1} dans C_1 et les vibrations du groupement CH_2 (1470 et 862 cm^{-1}) dans le complexe C_1^* (**Fig. 14**).

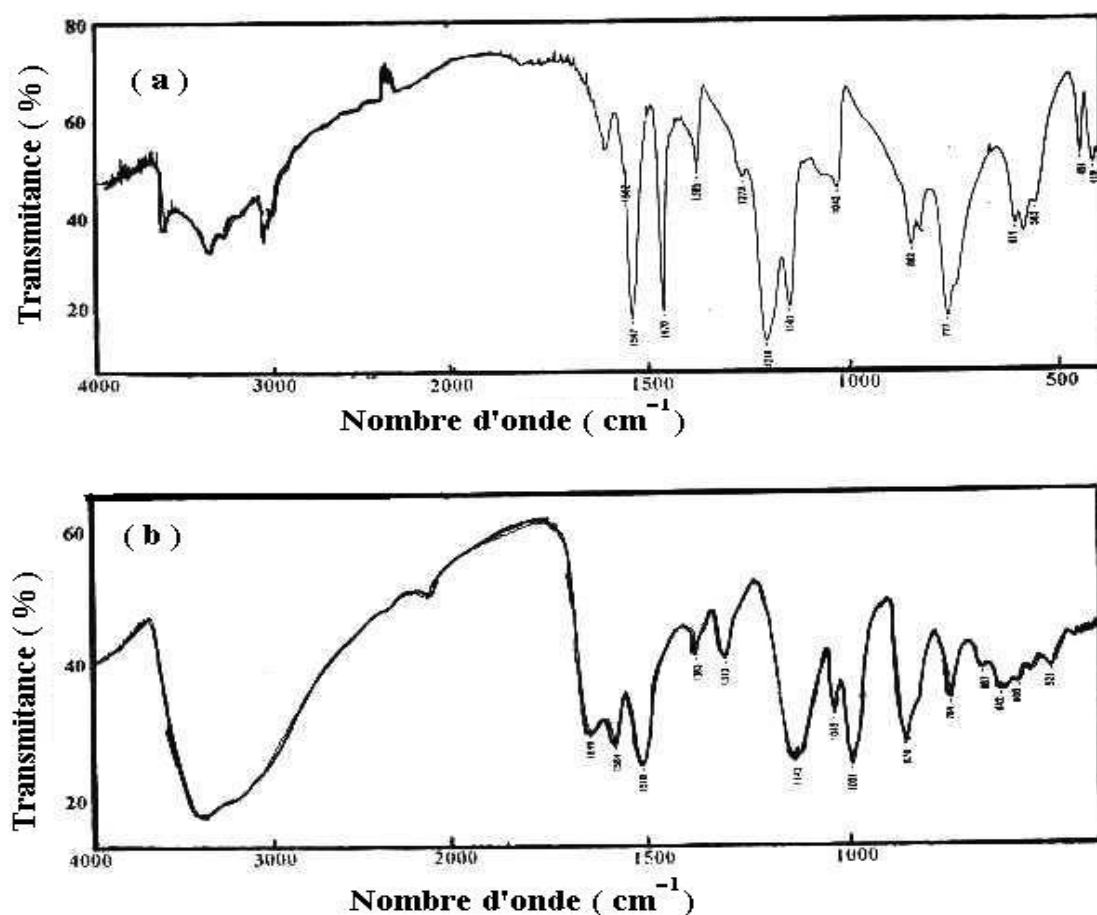


Fig. 14 : Spectre IR des Complexes C_1 et C_1^* en Pastilles de KBr .

L'étude par RMN du proton, en parfait accord avec les résultats de l'étude IR, a prouvé et sans équivoque l'existence du groupement amino dans le complexe C_1 .

Ce dernier, est nettement caractérisé par un signal, sous forme d'un ensemble de trois pics, d'intensités égales, entre 7 et 7.34 ppm pouvant répondre aux résonances de deux groupements NH_3 provenant de la protonation des deux fonctions amines de l'éthylènediamine (H_2L^{1*}).

La constante de couplage de 50 Hz est caractéristique d'un couplage azote hydrogène [61].

Le groupement imine (H_2L^{1**}) dans le complexe C_1^* est mis en évidence par les nouveaux pics à 5.3 et 1.2 ppm. (Fig. 15).

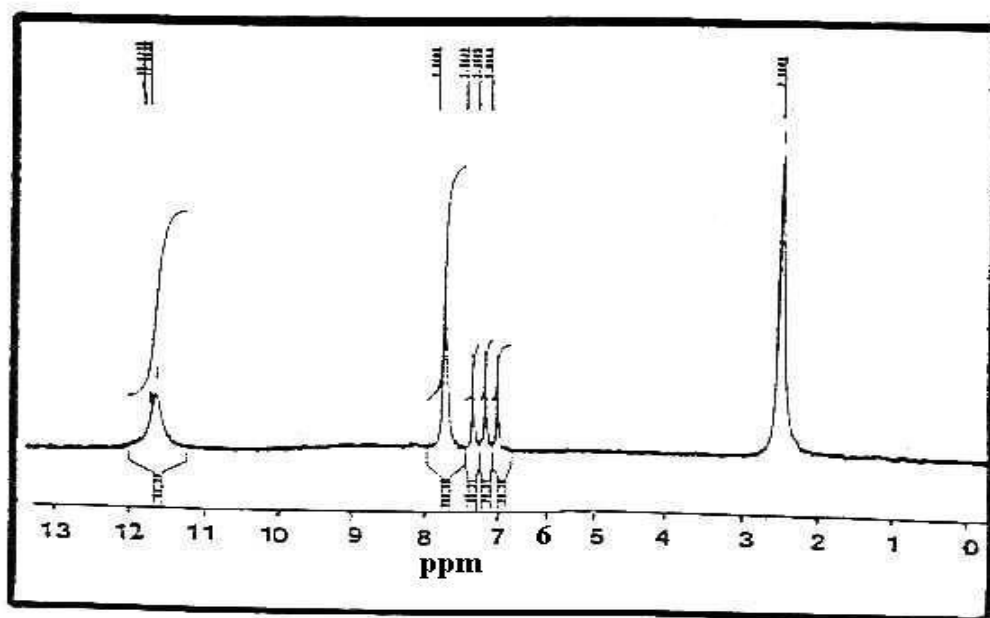


Fig. 15 : Spectre RMN du Proton du Complexe C_1 Dissous dans le DMSO Deuté et en Présence d'Acide Trifluoroacétique.

L'étude UV-visible, menée dans le DMSO, a permis de confirmer une symétrie carrée plane pour chaque centre métallique dans le complexe C_1 (400 et 480 nm) et bipyramidale à base triangulaire dans le complexe C_1^* (385, 475, 680 et 1000 nm) [62].

Les spectres RPE (Fig. 16) des deux chélates obtenus à l'état de poudres, à température ambiante et à celle de l'azote liquide, sont anisotropiques et constitués de deux signaux. L'allure des spectres, avec ses deux composantes $g_{//}$ et $g_{\perp}$, dénote l'existence d'une symétrie cubique axiale. La valeur de $g_{iso} > 2$ prouve que l'électron célibataire, responsable d'une telle résonance, est nécessairement porté par une orbitale atomique du

nickel dans une configuration d^7 (Ni (III) bas spin), état majoritaire dans le chélate C_1 et présent comme produit minoritaire (traces) dans le chélate C_1^* .

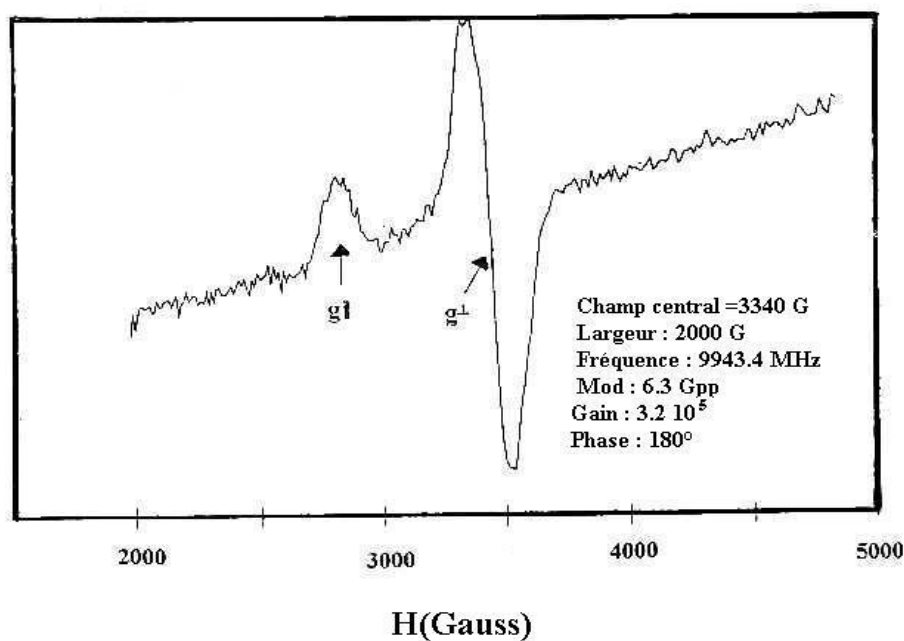
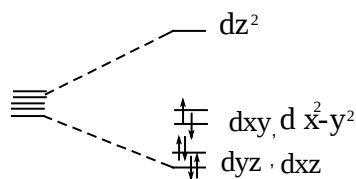
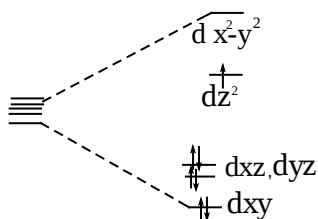


Fig. 16 : Spectre RPE du complexe C_1 à l'état solide.

L'ensemble des résultats des études menées sur les complexes C_1 et C_1^* a montré que l'état d'oxydation du nickel dans ces complexes était en fait, directement lié aux conditions expérimentales de synthèse.

La stéréochimie de ces complexes s'est révélée très spécifique.

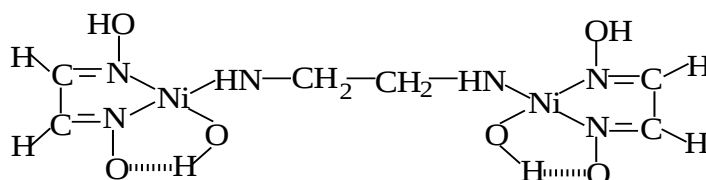
En effet, les deux complexes sont binucléaires, carré plan et bipyramidal à base triangulaire, respectivement, pour Ni (III) et Ni (IV). Ils répondent successivement aux configurations d^7 (bas spin) et d^6 (haut spin) dans des environnements C_{4v} et D_{3h} .



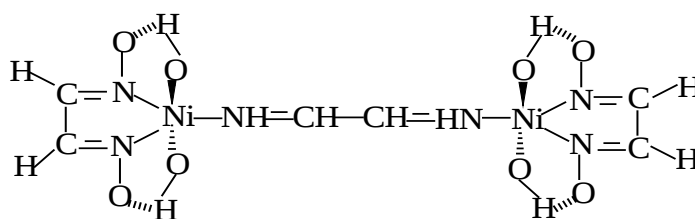
d^7 (bas spin) D_{4v}	d^6 (haut spin) D_{3h}
Carré plan	bipyramidal à base
triangulaire	
Complexe C_1	Complexe C_1^*

L'oxydation du Nickel fut simultanément accompagnée par la réduction de l'oxime en imine ou en amine.

Ces formes réduites ont constitué de ligands potentiels et se sont trouvées impliquées dans les chélates comme ligands pontants.



Complexe C_1



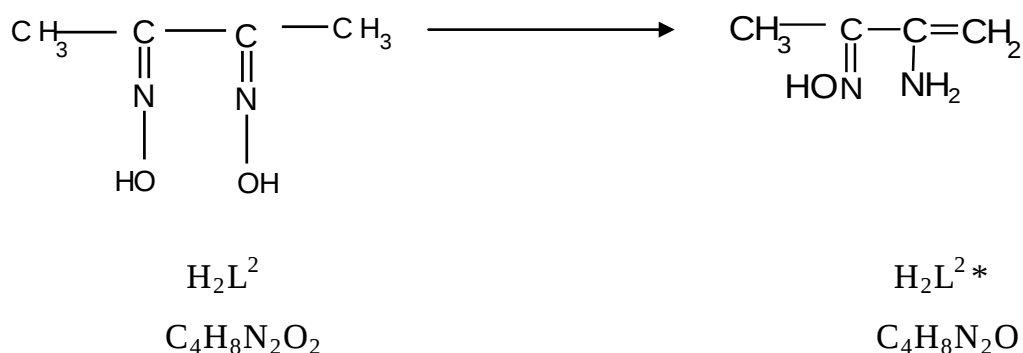
Complexe C^*_1

III.2.1.2. Système Ni -H₂ L² : complexes C_2 et C_2^*

L'identification de l'état d'oxydation du nickel dans les complexes dimethylglyoximate a été le sujet de nombreux travaux [63-66]. Notre contribution a été d'apporter de nouveaux éléments.

Les résultats de l'analyse élémentaire, conjoints à ceux des différentes méthodes d'analyse, ont permis de proposer les formules respectives suivantes pour les complexes C_2 et C_2^* : Ni (III) ($C_4H_7N_2O_2$) ($C_4H_7N_2O$)(OH) et $K_2[Ni$ (IV)($C_4H_6N_2O$) $_3$].

L'analyse IR a permis d'identifier, au sein des complexes, une nouvelle espèce de ligand, à savoir l'espèce réduite de la diméthylglyoxime H_2L^2 , en l'occurrence, la forme énamine H_2L^{2*} .



Cette forme est nettement identifiable, en IR, par ses vibrations intenses localisées à 1750 cm^{-1} , 1238 et 1101 cm^{-1} . La déformation hors du plan de la liaison C-H du groupement vinylique est caractérisée par une bande (inexistence sur le spectre du ligand libre H_2L^2) autour de 880 cm^{-1} .

Ces nouvelles fonctions ont également été mises à jour par l'étude RMN du proton. En effet, de nouveaux signaux (par comparaison à celui de la diméthylglyoxime, tracé dans les mêmes conditions (pyridine), ont été enregistrés autour de 2.2 ppm et correspondent aux résonances des protons vinyliques et amines. La même étude menée dans le DMSO + l'acide trifluoroacétique, a permis d'identifier, et de façon formelle, le groupement

amine par le biais d'un signal constitué de trois pics, d'intensités égales, autour de 7 ppm, avec une constante de couplage azote – hydrogène de 50 Hz (**Fig. 17**). L'apparition d'un signal aussi remarquable était due à une protonation de la fonction amine. Le groupement responsable de ce type de résonance est fréquemment $-NH_3^+$.

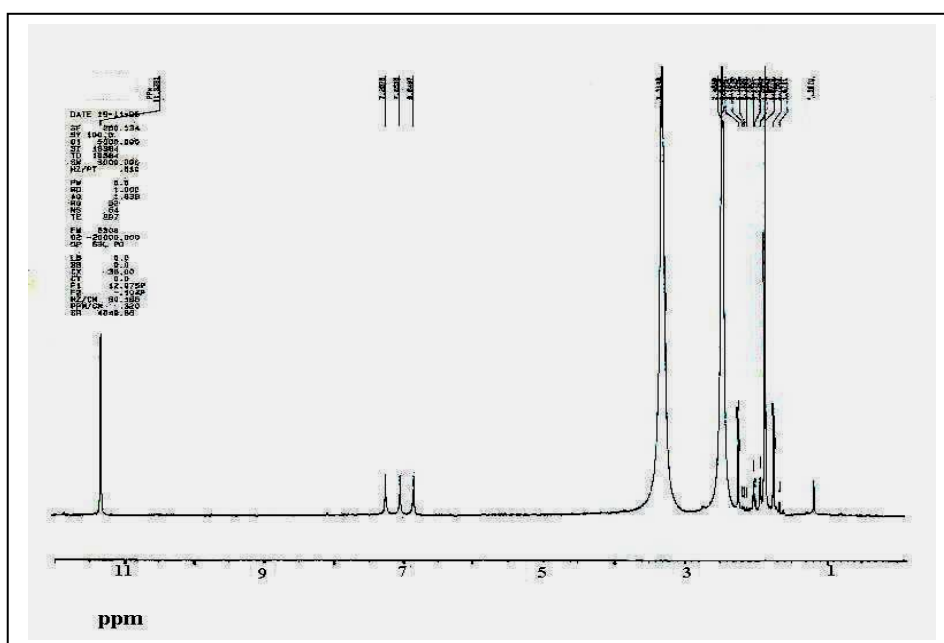


Fig. 17 : Spectre RMN du Proton du Complexe **C₂** dans le DMSO Deutééré.

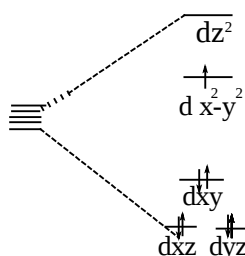
L'étude U.V-visible, menée dans la DMF (**Fig. 17**), a permis d'identifier l'environnement immédiat du nickel dans les deux chélates. Ces structures, principalement identifiées par des bandes observées dans le proche IR, autour de 1000 nm, correspondent à un environnement pyramidal à base carré ou octaédrique.

Les spectres RPE obtenus pour les deux chélates sont anisotropiques et constitués de deux signaux ($g \parallel$ et $g \perp$) [1]. Ils correspondent à la même espèce

Ni (III), probablement présente dans le complexes C_2^* sous forme de traces.

La situation $g_{\parallel} > g_{\perp}$ est conciliable avec un signal de l'entité Ni (III) dans un environnement N_2O_4 ou N_4O_2 et de configuration $d_{x^2-y^2}$ [68-70], impliquant une contraction axiale. La configuration la plus courante étant (dz^2) avec un $g_{\perp} > g_{\parallel}$ [70-76].

Les résultats des études menées, sur les deux chélates ont permis de proposer les états d'oxydation +III et + IV pour le nickel dans C_2 et C_2^* , respectivement. Le métal a adopté une configuration d^7 bas spin et une géométrie pyramidal à base carrée dans le complexes C_2 alors qu'il présente une configuration d^6 dans un environnement octaédrique dans le complexe C_2^* .

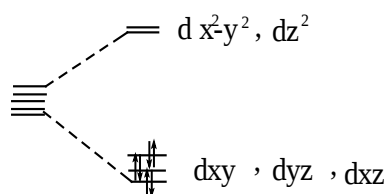


d^7 (bas spin) C_{4v}

pyramidal à base carrée avec

Contraction axiale

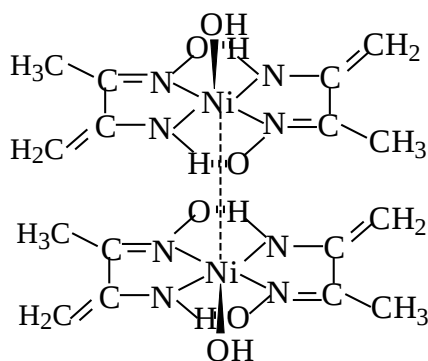
Complexe C_2



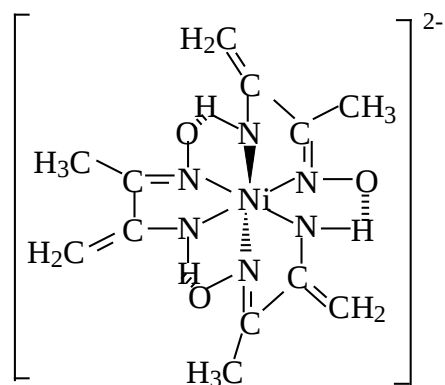
d^6 (bas spin) O_h

Octaèdre

Complexe C_2^*



Complexe C_2



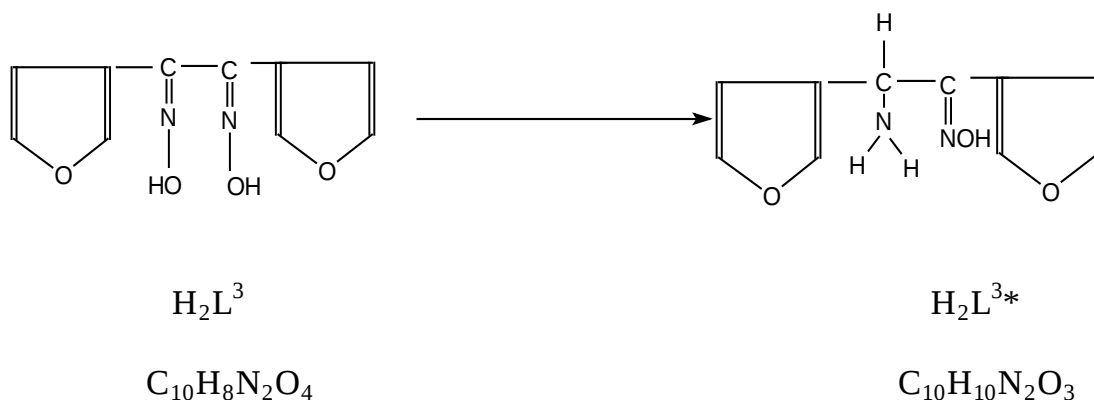
Complexe C_2^*

III.2.2.3. Système Ni – H₂L³ : complexes C₃ et C₃*

Les méthodes spectrales d'analyse, appliquées aux produits de synthèse isolés à partir des mélanges nickel - α -furildioxime (H₂L³), ont permis l'identification d'un nickel subsistant dans un état d'oxydation +III.

Les deux chélates C₃ et C₃*, isolés, respectivement en absence et en présence de persulfate de potassium (K₂S₂O₈), ont répondu à la même formule

Ni(III)(C₁₀H₇N₂O₄)(C₁₀H₉N₂O₃)(OH). Cette formulation implique la coordination de la dioxime H₂L³ et de sa forme réduite en amine (H₂L^{3*}) au centre métallique.



L'apparition, sur les spectres des deux chélates, fondamentalement similaires, de bandes d'absorption caractéristiques de liaison N-H ($\delta \text{NH} = 1582 \text{ cm}^{-1}$), C-N ($\gamma \text{C-N} = 1292 \text{ cm}^{-1}$) et C-H ($\delta \text{C-H} = 1366 \text{ cm}^{-1}$) sont en faveur de la formulation proposée.

Les résultats de l'étude RMN du proton, effectuée sur les deux complexes, corroborent l'hypothèse de l'existence, dans les complexes, de l'entité réduite de l' α -furildioxime.

En effet, les spectres des chélates ont mis en évidence de nouvelles résonances (inexistantes sur le spectre du ligand libre) à 7.15 ppm et 1.25 ppm.

Ces résonances sont, respectivement, affectées au proton en α de la fonction amine et aux protons amino. (**Fig. 18**).

Les spectres RPE anisotropiques des complexes et les valeurs des g_{iso} (2.056 pour C_3 et 2.054 pour C_3^*) sont en faveur de l'entité N_i (III), de configuration d^7 bas spin.

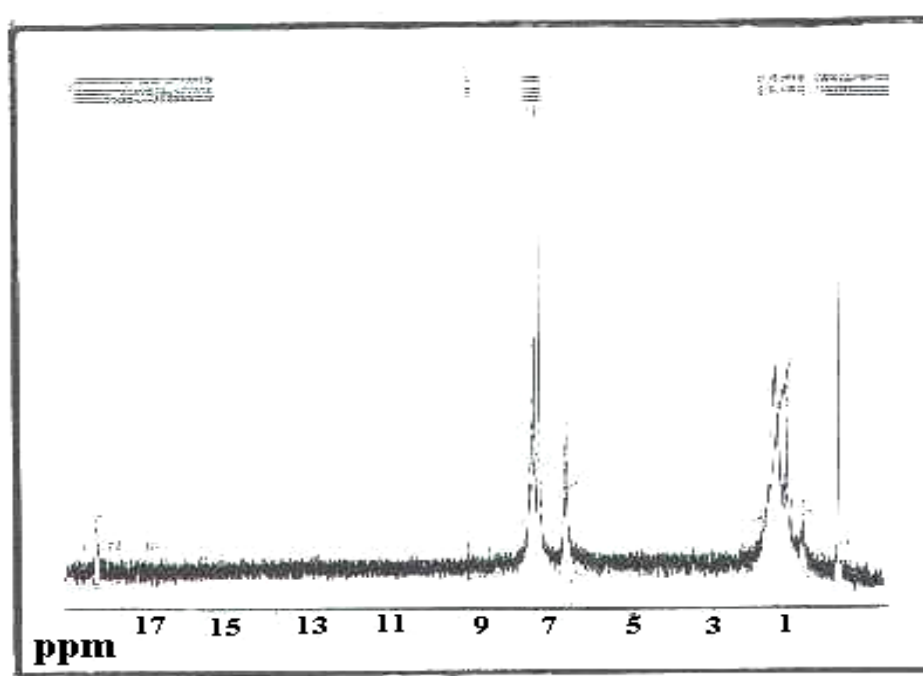
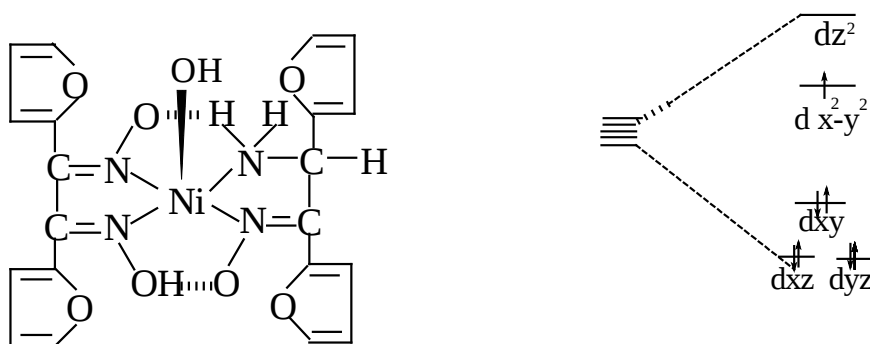


Fig. 18 : Spectre RMN du Proton du Complexe C_3^* en Milieu Chloroforme deutéré.

La transition enregistrée dans le proche IR, sur les spectres UV visible des complexes, est indexée à une transition d-d de l'espèce Ni (III) dans un environnement pyramidal à base carrée.

La concordance de toutes les caractérisations permet de suggérer la structure ci -dessous pour les deux complexes C_3 et C_3^* .



Complexes C_3 et C_3^*

C_{4v}

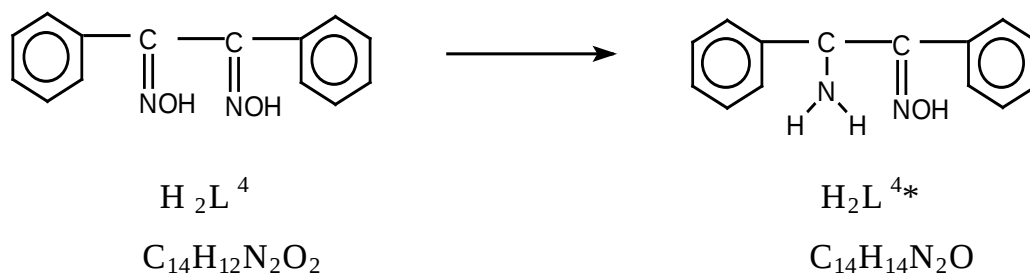
d^7 bas spin

Pyramidal à base carrée
avec contraction axiale .

III 2. 1. 4. Système Ni - H_2L^4 : complexes C_4 et C_4^*

Sur la base des données analytiques (analyse élémentaire), les deux formules brutes suivantes ont été proposées pour les complexes C_4 et C_4^* , respectivement isolés en absence et en présence de persulfate de potassium : Ni (III) ($C_{14}H_{11}N_2O_2$) ($C_{14}H_{13}N_2O$) et Ni (IV) ($C_{14}H_{11}N_2O_2$) ($C_{14}H_{13}N_2O$) (OH)₂.

Ces formules préconisent l'existence, au sein des composés, en plus de l'oxime non transformée (H_2L^4), d'une forme réduite de cette dernière, en l'occurrence, l'amine correspondante.



A l'image de l' α - furildioxime, les transformations de l' α - benzyldioxime sont révélées par les études IR et RMN.

En IR, le groupement amine est indexé par les vibrations à 1530, 1142 et 901 cm^{-1} . La liaison C-N est identifiée par le nouveau pic à 1292 cm^{-1} .

Quant à la liaison C-H (H-C-NH_2), elle vibre à 1235 cm^{-1} , dans le plan, et à 618 cm^{-1} hors du plan.

Les spectres RMN des chélates, nettement différents de celui de l'oxime, sont particulièrement caractérisés par les nouvelles résonances localisées à 2.62 et 1.25 ppm, respectivement allouées au proton H-C-NH_2 et les protons amino – NH_2 (**Fig. 19**).

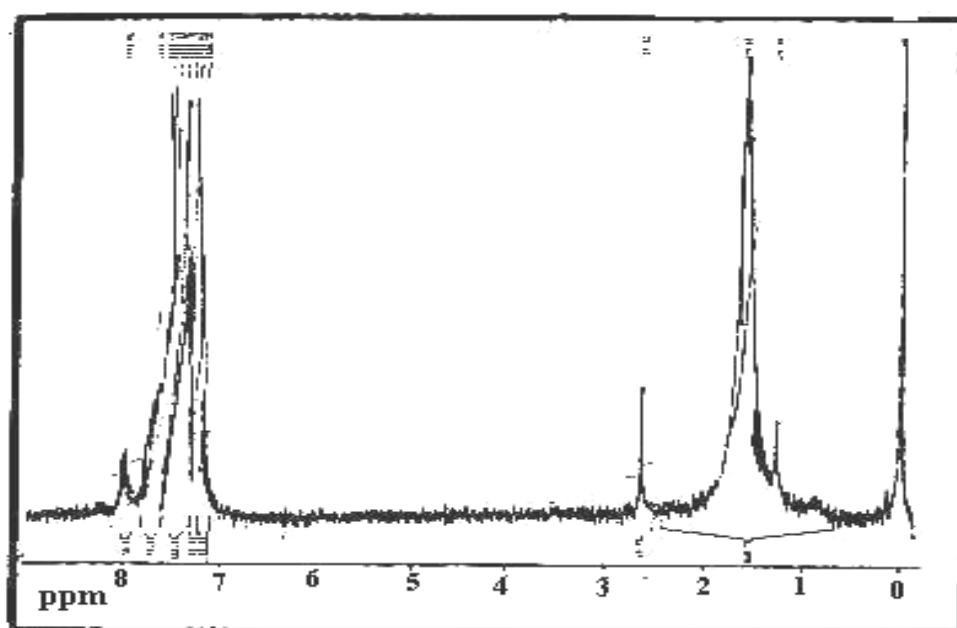


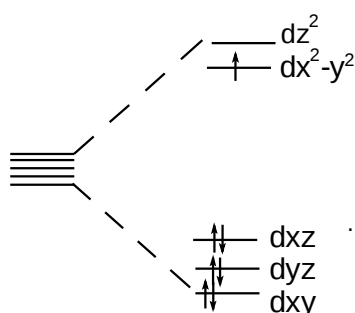
Fig. 19 : Spectre RMN de ^1H du Complexe C_4 dans le Chloroforme Deutééré

L'étude UV a permis, par l'identification des différentes bandes d'absorption, d'attribuer un environnement octaédrique pour le nickel dans les deux chélates.

L'identification par RPE, menée sur les deux chélates, s'est révélée positive et a permis d'affectuer les signaux observés à l'espèce Ni (III) ($g_{\text{iso}} > 2$ avec deux composantes $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$).

Néanmoins, le signal observé pour le complexe C_4^* , théoriquement diamagnétique (complexe renfermant l'entité Ni (IV), de configuration d^6 , bas spin), ne peut s'expliquer que par la présence d'une infime quantité de Ni (III) dans le composé isolé. Cette hypothèse peut être acceptable si l'on considère la faible valeur du moment magnétique (0.75 M.B).

Les résultats de toutes les analyses effectuées sur les deux chélates sont cohérents avec les structures proposées.

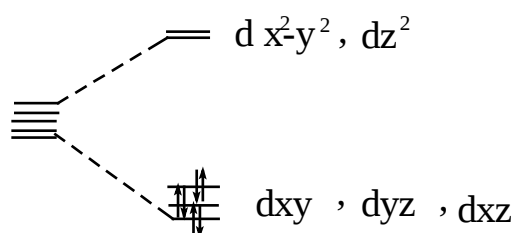


d^7 (bas spin)

Octaédrique

avec contraction axiale

Complexe C_4

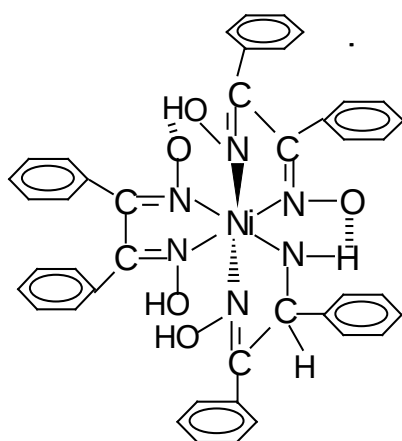


d^6 (bas spin)

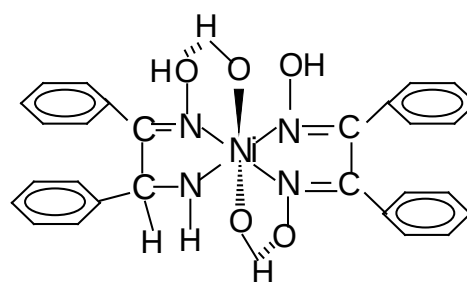
Octaédrique

avec contraction axiale

Complexe C_4^*



Complexe C_4



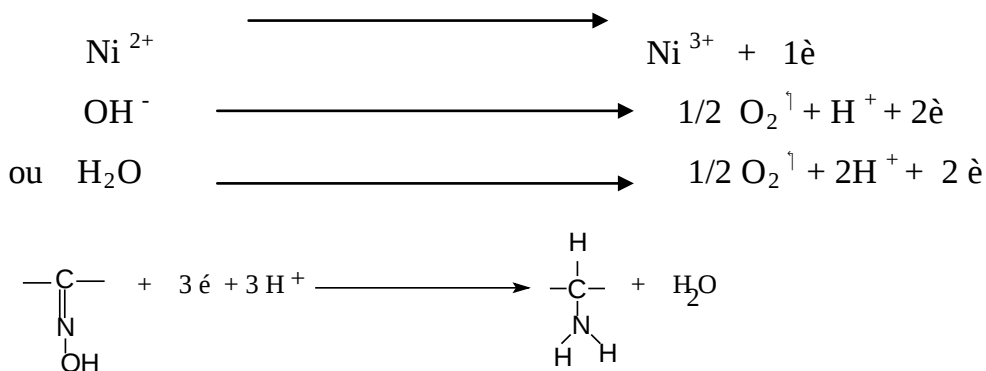
Complexe C_4^*

III.2.1.5. CONCLUSION

La caractérisation rigoureuse, par les différentes méthodes spectrales d'analyse (IR, RMN du proton, UV-visible et RPE), des composés isolés à partir des mélanges Ni (II) - oxime et par voie classique, a permis la mise en évidence de l'établissement d'un échange redox, dans le mélange réactionnel, entre le centre coordinateur et les chélatants.

Les oximes, réduites en amine ou en imine selon le cas, ont été parfaitement caractérisées par IR et RMN du proton. L'état d'oxydation du nickel, dans la majorité des produits isolés, a été rigoureusement identifié par RPE.

L'analyse des résultats fournis par toutes ces études confirme l'établissement d'un échange électronique ligand – métal d'une part et ligand milieu réactionnel, d'autre part. Ces réactions redox donnent simultanément lieu à l'oxydation du métal et à la réduction de l'oxime, échanges que nous pouvons schématiser comme suit :

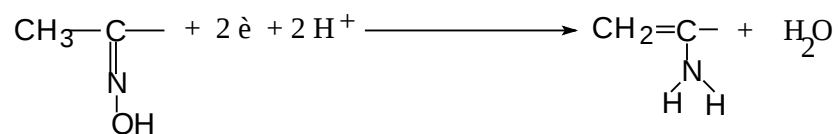


Les échanges avec le milieu réactionnel (quelque soit l'espèce réductrice (H₂O ou OH⁻)) se résument par la réaction redox globale suivante mettant en évidence une perte d'oxygène (réaction de réduction) :



Pour les ligands H₂L¹, H₂L³ et H₂L⁴.

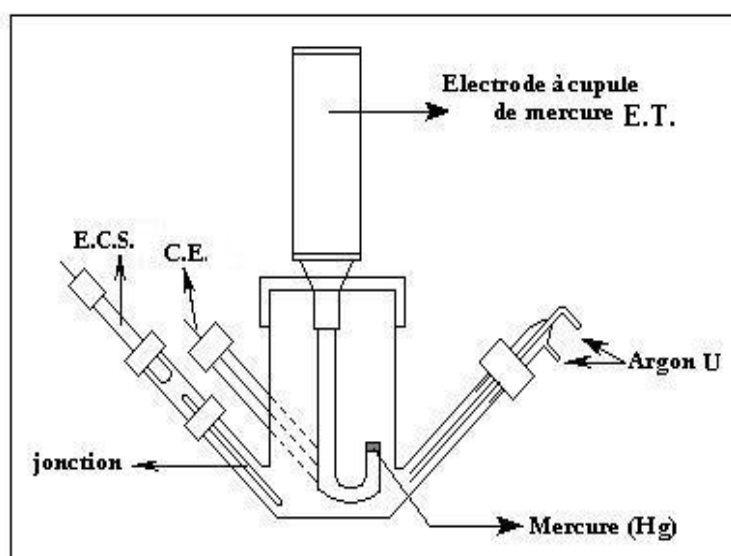
Pour la diméthylglyoxime (H_2L^2), la réduction de l'oxime est relativement différente :



La voltamétrie cyclique nous a permis de confirmer l'état d'oxydation du centre métallique dans tous les complexes.

III.2.2. Chélates isolés par électrosynthèse

L'électrosynthèse est effectuée à potentiel contrôlé, sur cupule de mercure. La cellule électrochimique que nous avons utilisée est schématisée sur la figure 20.



E.C.S : électrode de référence en calomel saturée.

E.T : électrode de travail.

C.E : contre électrode.

Fig. 20 : Dispositif de la Cellule Electrochimique.

Cette cellule est constituée de trois électrodes ; une contre électrode (électrode de platine : C.E), une électrode de référence (calomel saturée : ECS) et une électrode de travail : (électrode à cupule de mercure : ET).

La solution de travail est constituée d'une solution renfermant le sel précurseur ($\text{Ni}(\text{HL}^1)_2$) dans un mélange acétonitrile - pyridine à une concentration 10^{-3}M , et l'électrolyte support, en l'occurrence, Li ClO_4 0.1M.

L'allure commune des voltamogrammes des solutions des produits précurseurs de l'électrosynthèse a permis de sélectionner et d'imposer le potentiel de travail à - 0.1 V/ECS. (**Fig. 1**).

Les solutions d'oxydation sont récupérées et filtrées. Le filtrat est lavé soigneusement à l'éthanol et séché à l'étuve pendant quelques jours.

Dans chacun des cas, le produit élaboré se présente sous forme d'une poudre très fine.

Les oximes ont toutes adopté un même comportement en se coordinant de façon bidentate au centre métallique Ni (III) sans aucune altération structurale reflétant ainsi, l'inhibition, par l'utilisation de ce procédé, des échanges redox ligand – métal observés lors de la synthèse classique.

Les chélates isolés ont tous répondu à la formule $\text{Ni}(\text{HL})_2\text{ClO}_4$, à l'exception du complexe glyoximato qui a révélé, en son sein, la présence de la pyridine et correspond à la formule $\text{Ni}(\text{HL}^1)_2\text{ClO}_4\text{Pyr}$. Pour ces raisons, il nous a semblé rationnel de regrouper les résultats des analyses effectuées sur les chélates.

Les propriétés physico – chimiques des chélates sont consignées dans le tableau 6.

Complexe	Couleur	Λ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	P_f (°C)	Solubilité	μ (M.B)
E_1	Marron	70.35 (89.22)	240	P.S	1.67
E_2	Rouge	62.58	330	P.S	1.76

	groseille	(81.17)			
E ₃	Rouge brun	97.25 (116.23)	260	P.S	1.80
E ₄	Orange	80.30 (98.83)	250	P.S	1.56

Tableau 6 : Propriété Physico – Chimiques des Chélates Isolés par Electrosynthèse.

Les formulations proposées ci - dessous sont confirmées par les résultats de l'analyse élémentaire (tableau 7).

La nature électrolytique (1 : 1) des complexes est révélée par les valeurs des conductivités molaires [77].

Complexes calculé (trouvé)	% C	% H	% N	% Ni	% Cl
E ₁	26.26 (25.83)	2.68 (3.02)	17.02 (16.83)	14.27 (14.62)	8.63 (9.12)
E ₂	24.71 (25.22)	3.6 (3.20)	14.42 (14.04)	15.11 (14.90)	9.14 (8.98)
E ₃	40.23 (39.78)	2.35 (2.10)	9.39 (10.04)	9.84 (9.25)	5.94 (6.24)
E ₄	52.77 (53.05)	3.46 (3.84)	8.79 (9.24)	9.22 8.97	5.56 (5.17)

Tableau 7 : Résultats de l'Etude des Complexes par Analyse Elémentaire.

III.2.2.1. Etude par spectroscopie IR

Le tableau 8 regroupe les principales bandes de vibration IR des complexes et des ligands en pastilles de KBr.

Les modes d 'élongation C=N et N-O se rapportant aux oximes de départ sont observables sur les spectres des chélates et confirment, par conséquent,

l'inaltérabilité de l'édifice moléculaire des composés de départ lors de l'oxydation électrochimique de ces derniers.

La coordination bidentate NN des chélatants (oximes) est compatible avec la présence du mode de vibration de la liaison Ni-N, dans le domaine $600-400\text{ cm}^{-1}$.

Comp	ν (OH)	ν (C=N)	δ CH	δ (OH)	ν N-O	ν Ni -N
H ₂ L ¹	3300	1422	1385	1445	1273	
H ₂ L ²	3350	1447	1364	1439	980	
H ₂ L ³	3420	1662(amphi) 1622(anti)		1484 (amphi) 1474 (anti)	1219 (amphi)antisym 1215(amphi) sym 1244 (anti)antisym 1231 (anti) sym	
H ₂ L ⁴	3420	1445		1402	1227	
Pyridine	3340	1665	1650 1625-1523			
E ₁	3413	489 1640 (pyr)	1333	1441	1299	456 432
E ₂	3250	1490	1387	1429	990	490
E ₃	3350	1580		1488	1221	538
E ₄	3300	1449		1442	1290	615

Tableau 8 : Principales Vibrations IR des Complexes.

La présence du cycle pyridinique dans le complexe glyoximato Ni (HL¹)₂pyr ClO₄ est clairement justifiée par l'existence de ses modes vibrationnels caractéristiques sur le spectre IR du chélate (**Fig. 21**). Ces derniers, sont détectables à 1609, 1452, 1119, 1018 et 692 cm^{-1} .

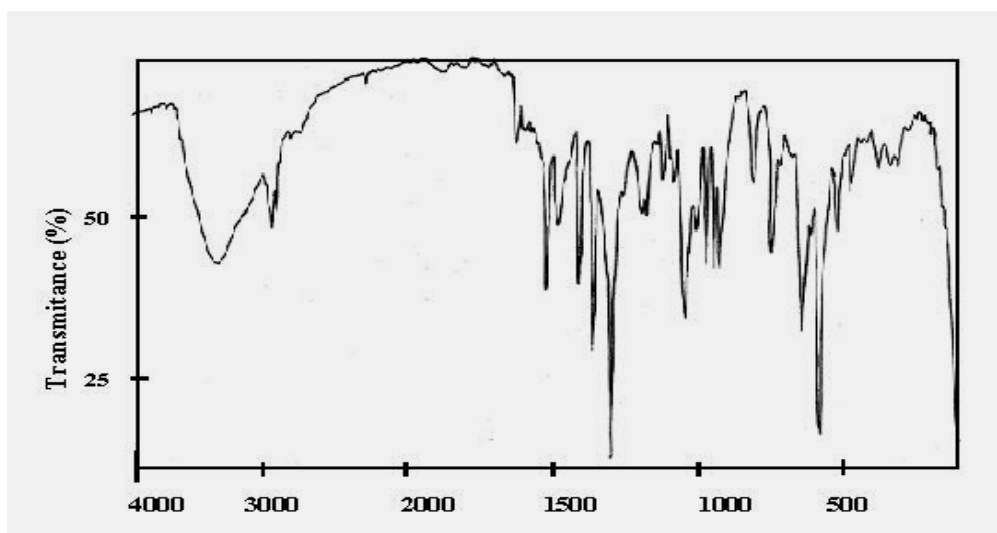


Fig. 21 : Spectre IR du Complexe Ni (HL¹)₂pyr ClO₄ (E₁) en Pastille de KBr.

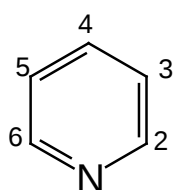
III.2.2.2. Par RMN du proton

Les spectres RMN des chélates (**Fig. 22**) sont tracés à partir de solutions dans un solvant approprié, à température ambiante, par rapport au TMS, pris comme référence.

Les spectres des complexes E₂, E₃ et E₄ sont tout à fait similaires à ceux des ligands correspondants à savoir, la dimethylglyoxime (H₂L²), l' α - furildioxime (H₂L³) et l' α -benzyldioxime (H₂L⁴).

A l'inverse, celui du chélate glyoximato E₁ (**Fig. 22. a**) fait apparaître de nouvelles, résonances, absentes du spectre du ligand non coordiné, tracé dans les mêmes conditions. En fait, ces résonances sont attribuées aux protons du cycle pyridinique existant dans la sphère de coordination du nickel.

Il faut rappeler que la pyridine est caractérisée en RMN, par un triple signal très reconnaissable localisée entre 7 et 8 ppm (8,59, 7,38 et 7,75 ppm) [61].



$$J_{23} = 5.5$$

$$J_{24} = 1.9$$

$$J_{25} = 0.9$$

$$J_{26} = 0.4$$

$$J_{34} = 7.6$$

$$J_{35} = 1.6$$

Cette étude est résumée dans le tableau 9. Elle vient également corroborer les résultats de l'étude IR.

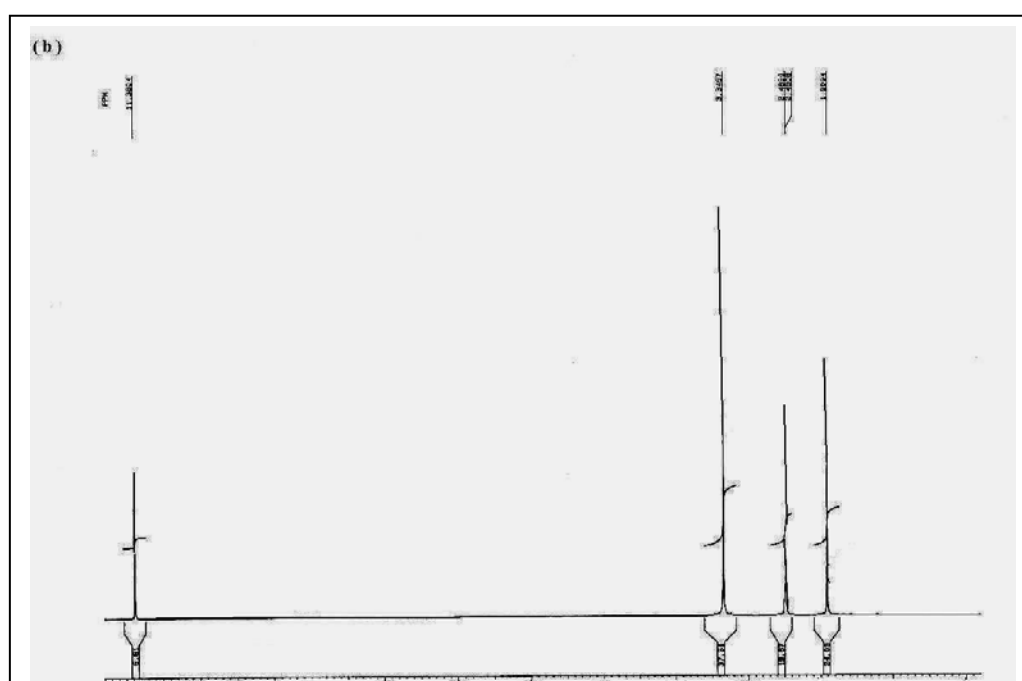
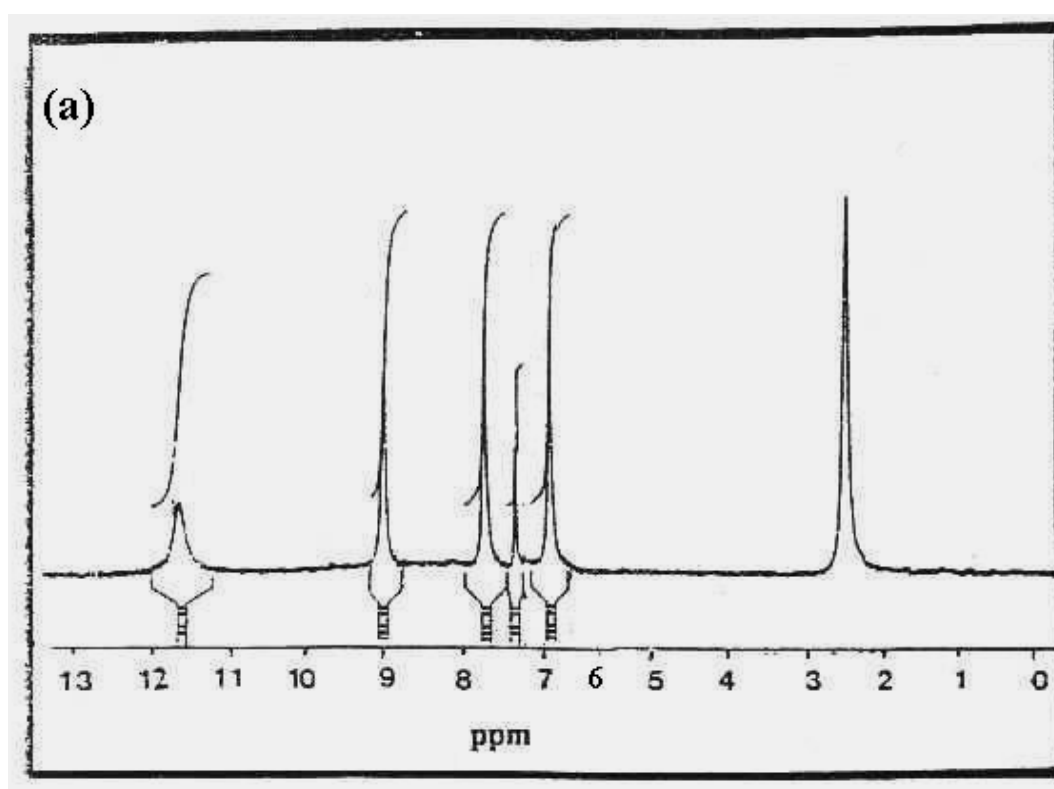
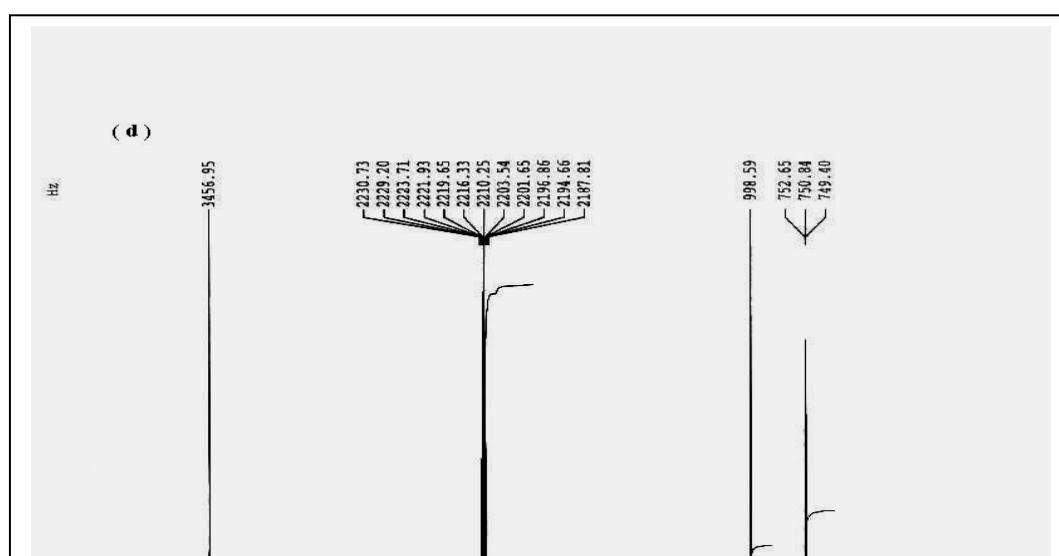
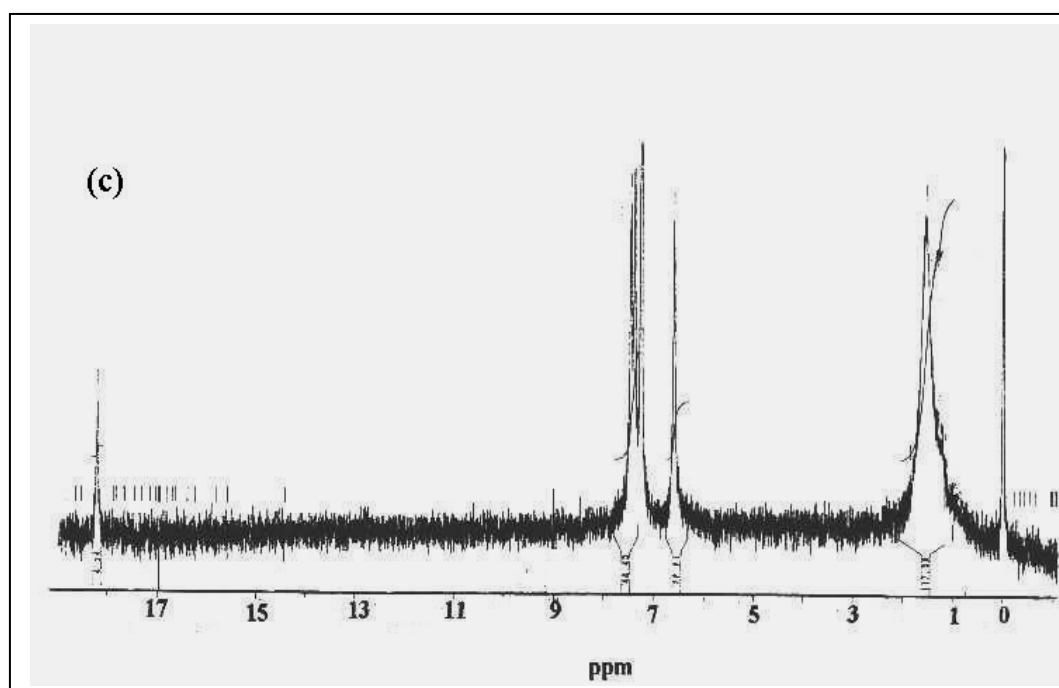


Fig. 22 : Spectres RMN des Complexes.

a : E₁, **b :** E₂, **c :** E₃, **d :** E₄.



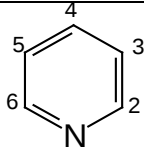
Composé	Signal	Affectation
H ₂ L ¹	7.72 (2 protons) 11.63 (2 protons)	*H-C=NOH C=N-OH*
H ₂ L ²	1.9 (6 protons) 11.5 (2 protons)	-CH ₃ -C=N-OH *
H ₂ L ³	6.53-7.66 (8 protons) 11.51-12.71 (2 protons)	Groupe ment furanne =N-OH*
H ₂ L ⁴	7,31-7.44 (10 protons) 11.52 (2 protons)	Groupe ment phényl C=N-OH*
Pyridine	8.59 7.38 7.75	 H ₃ et H ₅ 7.38 H ₄ 7.75 H ₂ et H ₆ 8.59.
E ₁	7.74 (4 protons) 7.24-8.19 (5 protons) 11.64 (2 protons)	*H-C=N-O Pyridine -C=N-OH
E ₂	1.9 (6 protons) 11.4 (1 proton)	CH ₃ -C=N-OH *
E ₃	6.5-7.7 (8 protons) 18.4 (1 proton)	Groupe ment furanne -C=N-OH *
E ₄	7.2-7.6 (10 protons) 11.52 (1 proton)	Cycle benzénique -C=N-OH *

Tableau 9 : Résultats de l'Etude par RMN de ¹H.

III.2.2.3. Par résonance paramagnétique

La mesure des susceptibilités magnétiques des différents chélates (à température ambiante), nous a permis la détermination des moments magnétiques correspondants (tableau 6).

La comparaison de ces valeurs expérimentales avec celle prévue, par la formule ci-dessous, pour une configuration d⁷ bas spin (s = ½), indique parfois une très légère différence.

$$\mu = 2 \sqrt{s(s+1)} \quad \text{soit pour } s = \frac{1}{2}, \mu = 1.7 \text{ M.B.}$$

Ce résultat est révélateur d'un couplage spin-orbite (L S) ou Russell - Saunders (blocage du moment orbital) [78].

Le tableau 10 résume les résultats de cette investigation. Le tracé des spectres RPE est effectué à l'état solide, à température ambiante et à celle de l'azote liquide.

L'examen des spectres des chélates (E₁, E₂ et E₄) (**Fig. 23**) révèle une totale ressemblance. Chacun met en évidence un signal anisotrope avec une symétrie axiale (g_{//} et g_⊥) correspondant à une structure cubique. La valeur de g_{iso} > 2 prouve que l'électron célibataire, responsable d'une telle résonance, est nécessairement porté par une orbitale atomique métallique, dans une configuration d⁷ bas spin.

La valeur de g_{//} > g_⊥, dénote une compression axiale selon l'axe z et indique la présence de l'électron célibataire sur l'orbitale d x²-y².

Seul le spectre du chélate E₃ est différent et met en évidence trois signaux distincts g₁, g₂ et g₃ correspondant à une structure orthorhombique sans symétrie axiale (g₁ > g₂ > g₃).

A basse température la structure du composé change en une forme cubique révélée par la nouvelle allure du spectre (g_{//} > g_⊥).

Complexe	Température ambiante (290 K)	Basse température (124 K)
E ₁	g _{//} = 2.372 g _⊥ = 1.957	g _{//} = 2.356 g _⊥ = 1.943

	$g_{iso} = 2.102$	$g_{iso} = 2.081$
E_2	$g_{//} = 2.249$ $g_{\perp} = 1.974$ $g_{iso} = 2.066$	$g_{iso} = 2.176$
E_3	$g_1 = 2.249$ $g_2 = 2.143$ $g_3 = 1.956$ $g_{iso} = 2.116$	$g_{//} = 2.257$ $g_{\perp} = 1.956$ $g_{iso} = 2.056$
E_4	$g_{//} = 2.020$ $g_{\perp} = 2.070$ $g_{iso} = 2.014$	$g_{//} = 2.025$ $g_{\perp} = 2.019$ $g_{iso} = 2.021$

$$g_{iso} = 1/3 g_{//} + 2/3 g_{\perp} \text{ ou } g_{iso} = 1/3 (g_1 + g_2 + g_3).$$

Tableau 10 : Résultats de l'Etude RPE des Complexes à l'Etat Solide.

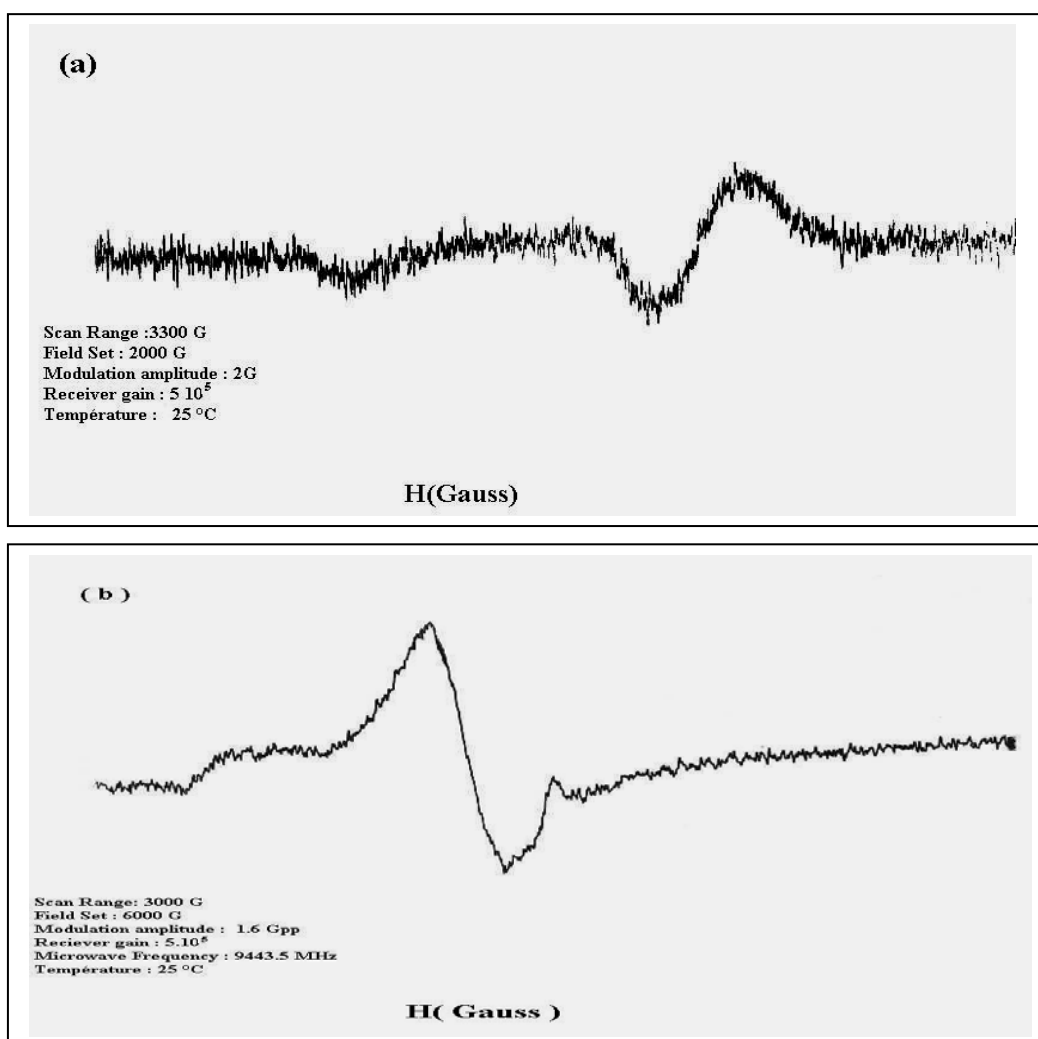


Fig. 23 : Spectres RPE des Chélates .

a : E_1 **et b :** E_2 à Température Ambiante.

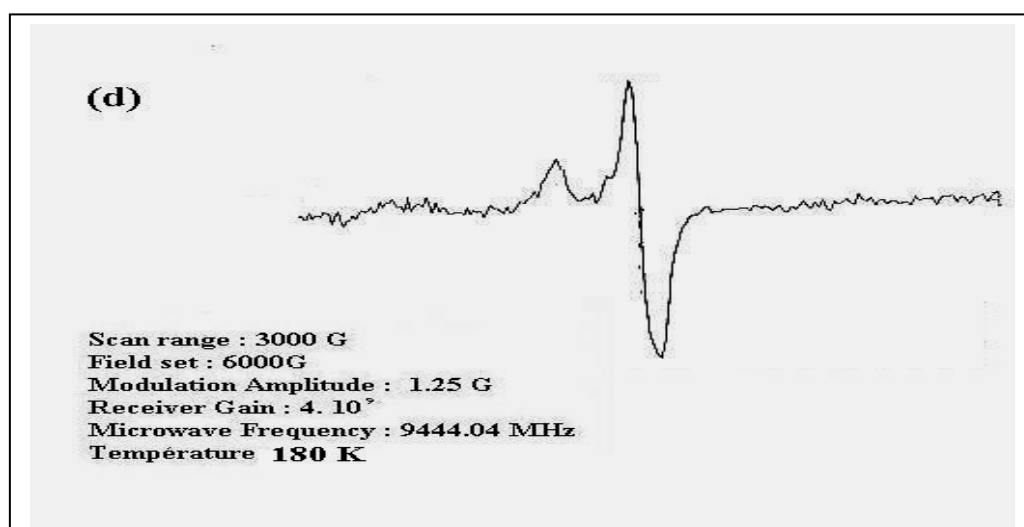
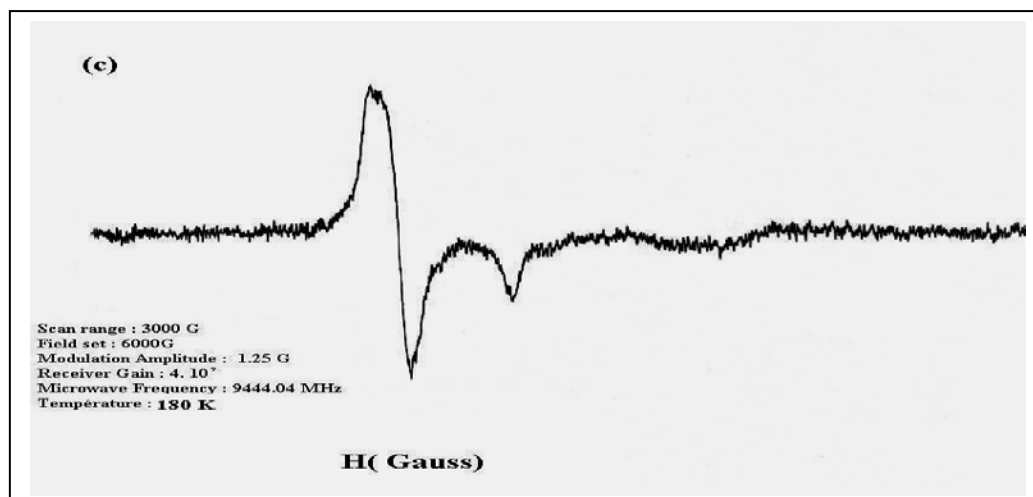


Fig. 24 : Spectres RPE des Chélates .

c : E_3 **et d :** E_4 à Basse Température.

III.2.2.4. Par spectroscopie UV-visible

Les résultats de cette investigation sont consignés dans le tableau **11**.
 L'étude est menée dans le chloroforme. L'allure des spectres des complexes E_2 , E_3 et E_4 s'accordent parfaitement avec une structure carrée plane.

Dans le domaine UV, les bandes observables sont celles des transitions intraligands : $\pi \longrightarrow \pi^*$ et $n \longrightarrow \pi^*$.

Seul le spectre du complexe E_1 (**Fig. 25**) a une allure différente et est caractérisé par une bande dans le proche IR (à 900 nm).

Cette dernière, s'identifie à une transition intramétallique de type $d \longrightarrow d$ d'une configuration d^7 , bas spin, dans un environnement pyramidal à base carrée.

Complexe	$\lambda / \text{nm} (\epsilon / \text{mol}^{-1}.\text{l.cm}^{-1})$	Affectation	Environnement
E_1	275 (12867) 400 (1393) 465 (666) 530 (550) 900 (35)	Intraligand Transfert de charge. $M \longrightarrow L$ $d \longrightarrow d$	Pyramidal à base carrée
E_2	320 ep (12740) 350 ep (7500) 370 (6800) 420 (2700) 550 (500)	Intraligand Transfert de charge $M \longrightarrow L$ $d \longrightarrow d$	Carrée plan
E_3	290 380 (11900) 385 (2857) 435 (4286) 455 ep	Intraligand Transfert de charge $M \longrightarrow L$ $d \longrightarrow d$	Carrée plan
E_4	274 (4900) 360 (1076) 410 (1200) 460 (200)	Intraligand Transfert de charge. $M \longrightarrow L$ $d \longrightarrow d$	Carrée plan

Tableau 11 : Résultats de l'Etude par UV-visible.

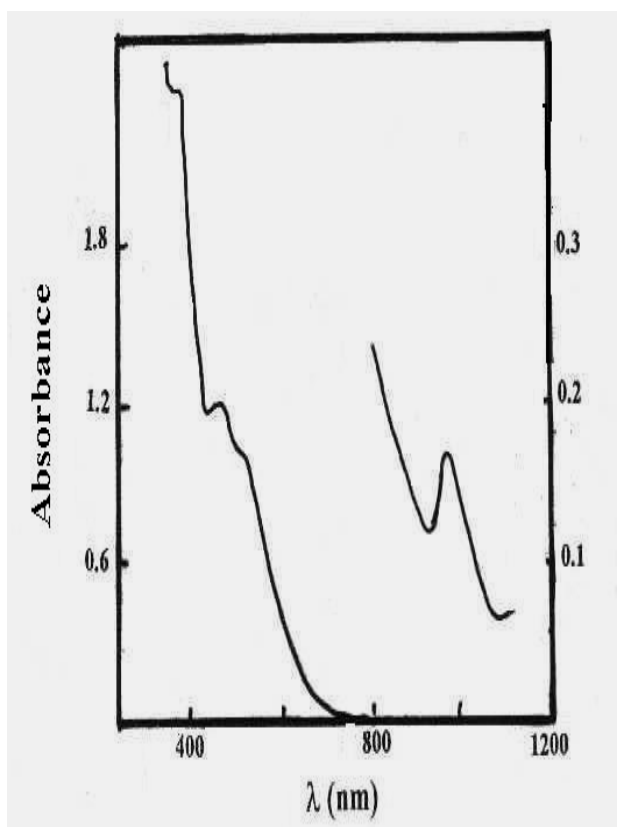


Fig.25 : Spectre UV-visible du
Complexe E₁ dans le
Chloroforme.

$[\text{Ni}^{2+}] = 9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 1 \text{ cm}$.



Fig. 26 : Spectre UV-visible
du Complexe E_2 dans le
Chloroforme.

$|\text{Ni}^{2+}| = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. $l = 2 \text{ cm}$.

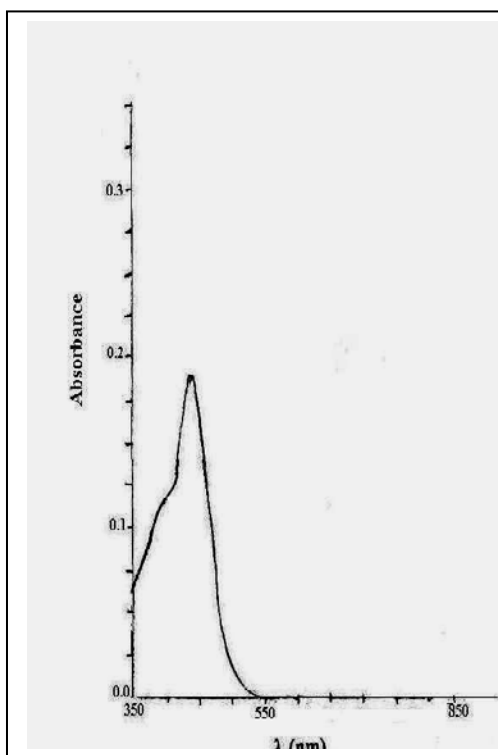


Fig. 27 : Spectre UV-visible
du Complexe E_3 dans le
Chloroforme.

$|\text{Ni}^{2+}| = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 0.2 \text{ cm}$.

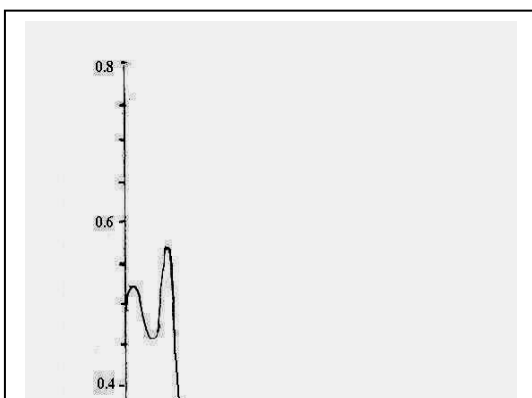


Fig. 28 : Spectre UV-visible du
Complexe **E₄** dans le Chloroforme.
 $|\text{Ni}^{2+}| = 5 \cdot 10^{-5}$, $l = 1 \text{ cm}$.

III. 2. 2. 5. Par voltametrie cyclique

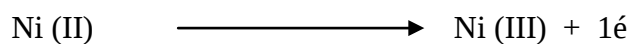
La figure **29** représente les voltammogrammes des complexes isolés, en solution dans l'acetonitrile LiClO_4 0.1 M.

Ces voltammogrammes mettent en évidence plusieurs réductions lors du balayage cathodique et une seule oxydation lors du balayage retour. Les résultats de cette étude électrochimique sont consignés dans le tableau **12**.

Complexe	Pic de réduction (V/ECS) (attribution)	Pic d'oxydation (V/ECS) (attribution)
E ₁	-0.15 (Ni (IV) /Ni (II)) -0.4 (Ni (III)/Ni (II)) -1.4 (Ni (II)/Ni (I))	+ 0.1 (Ni (III)/Ni (II))
E ₂	-0.15 (Ni (IV) /Ni (III)) -0.4 (Ni (III)/Ni (II)) -1.4 (Ni (II)/Ni (0))	+ 0.1 (Ni (III)/Ni (II))
E ₃	-0.18 (Ni (III) /Ni (II)) -1.35 (Ni (III)/Ni (II)) -1.52 (Ni (II)/Ni (I))	+ 0.1 (Ni (III)/Ni (II))
E ₄	-0.2 (Ni (IV) /Ni (II)) -1.3 (Ni (III)/Ni (II)) -1.65 (Ni (I)/Ni (0))	+ 0.1 (Ni (III)/Ni (II))

Tableau 12 : Résultats de l'Etude par Voltamétrie Cyclique.

Dans le milieu d'étude retenu, la réponse en voltamétrie cyclique, observée autour de +0.1 V / ECS est attribuée à l'échange monoélectronique suivant :



L'espèce Ni (IV) signalée lors des réductions des complexes E₁, E₂ et E₄ est due à une probable dismutation de l'espèce Ni (III) lors de sa mise en solution.

L'allure singulière de la courbe intensité – potentiel du complexe E₄ au cours de l'oxydation est probablement due à la formation d'un composé conducteur se déposant sur l'électrode de mercure.

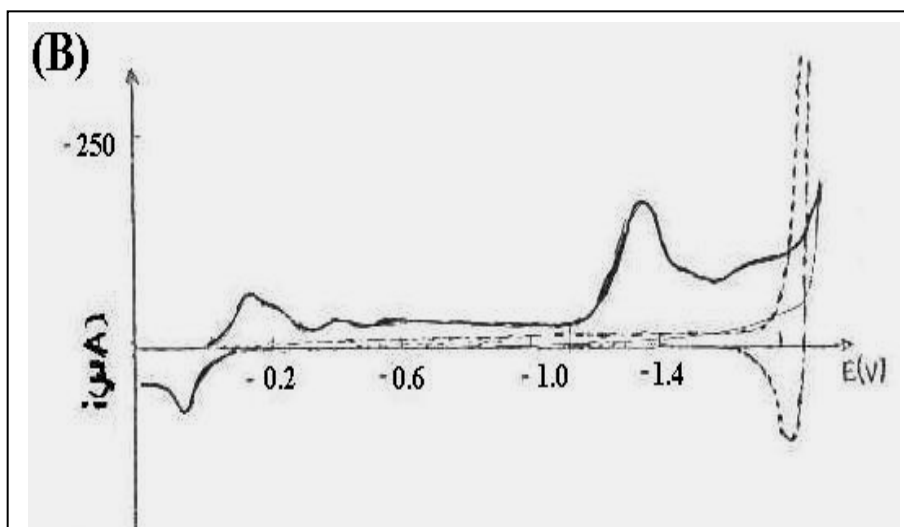
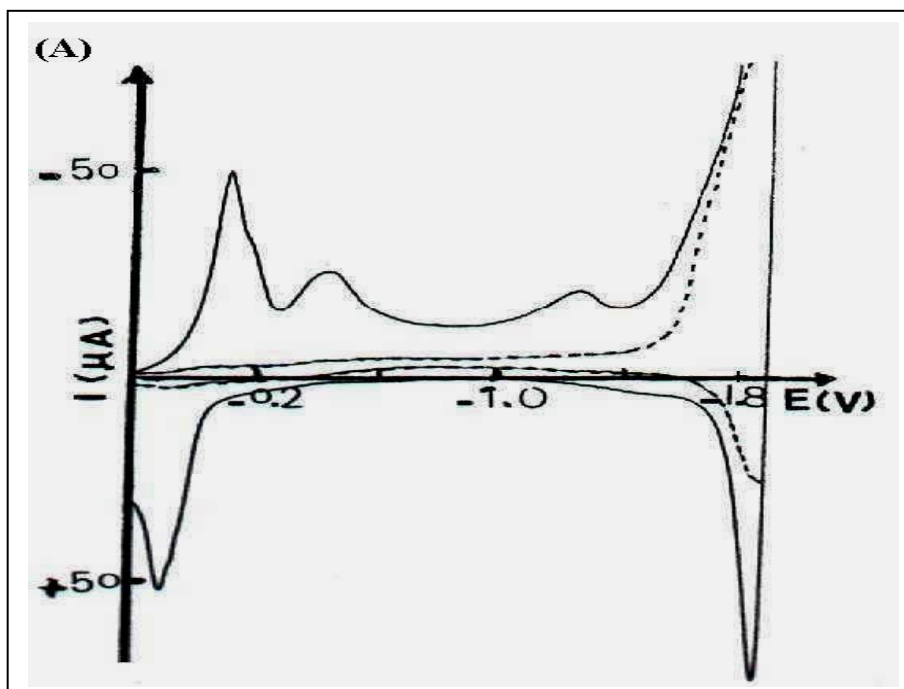
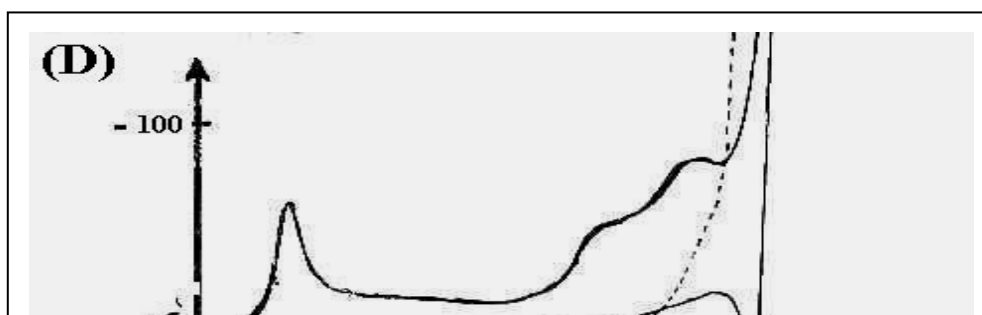
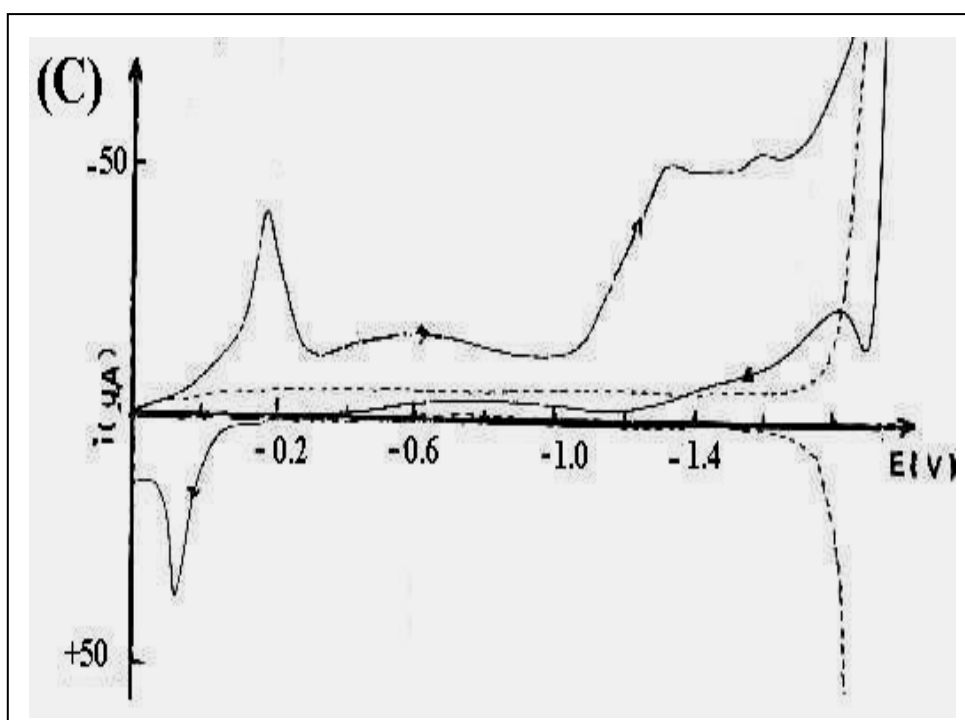


Fig. 29 : Voltamogrammes des Complexes dans un Milieu Acétonitrile –
 Perchlorate de Lithium 0.1 M.
 V def = 60 mV/s, temps de balayage : 60 s
 (-----) blanc et (—) complexes = 10^{-5} M.
A : E₁, B : E₂ C : E₃ et D : E₄

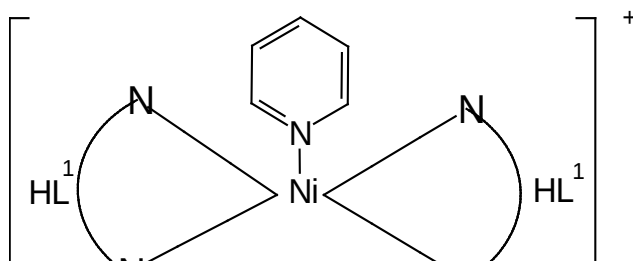


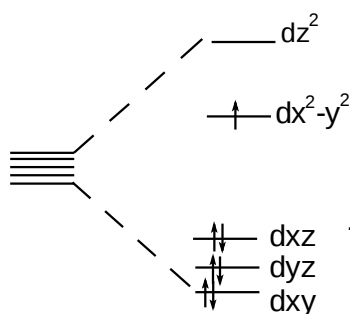
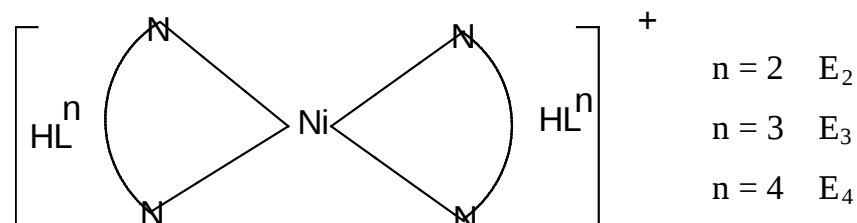
III.1.2.2.6. Conclusion

L'électro-oxydation du cation Ni (II) en Ni (III) a été utilisée avec succès dans la synthèse de complexes de type Ni (HL)₂ClO₄ avec des rendements faibles[81]. Néanmoins, malgré les faibles quantités d'échantillons parfois récoltées, une caractérisation systématique a été réalisée.

Contrairement aux complexes similaires de Ni (III) synthétisés aisément par simple adjonction du ligand sur le sel Ni (NO₃)₂.6 H₂O dissous dans un milieu basique (synthèse classique). Les produits issus de l'électrosynthèse semblent purs et ne renferment que l'espèce Ni (III).

De même, dans ces mêmes produits et dans le domaine de potentiels de travail, l'oxime de départ semble inaltérée et n'a subi aucune modification structurale. L'absence de la pyridine dans la sphère de coordination de la majorité des complexes (E₂, E₃ et E₄) semble indiquer le fort caractère chélatant des dioximes par rapport à celui de la pyridine. Les caractérisations effectuées sur les complexes, nous permettent de proposer les structures et les configurations illustrées ci-dessous :



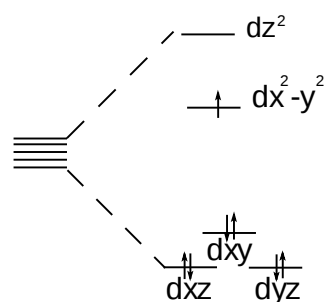


d^7 (bas spin)

C_{4v}

avec contraction axiale
(Pyramidal à base carrée).

E_1



d^7 (bas spin)

D_{4h}

avec contraction axiale

Carré plan

E_2, E_3 et E_4 .

III. 2. 3. chélates isolés par voie hydrothermale

La réactivité des oximes, sur Ni(II), est appréhendée dans cette partie de notre travail, en adoptant une technique de synthèse pas très souvent utilisée pour la préparation des composés de coordination, à savoir, la synthèse hydrothermale [79].

Cette dernière, est plus fréquemment utilisée pour l'élaboration de composé microporeux et mésoporeux.

Néanmoins, ce procédé s'est révélé une méthode de choix qui permet un contrôle permanent des paramètres de synthèse : durée de la synthèse, volume et température du milieu réactionnel.

Faisant appel aux techniques conventionnelles d'analyse, les différents produits de ces synthèses ont été caractérisés et leur diversité mise en évidence.

Les enregistrements spectrales et les dépouillements de ces derniers, qui, mis en relation et analysés, ont permis de donner une image des structures de ces produits aussi proche que possible de celle, réelle uniquement accessible par diffraction des rayons X.

Cette investigation structurale n'ayant pas été possible compte tenu de la nature amorphe de nos produits ; de nombreuses tentatives de recristallisation ayant échoué.

L'ensemble des propriétés physiques des produits issus de la synthèse hydrothermale sont regroupés dans le tableau **13**.

comp	Couleur	P _f (°C)	Solubilité						Conductivite $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
			DMSO	CHCl ₃	DMF	eau	Ethanol	Méthanol	
H ₁	Jaune	375	T.S	M.S	M.S	INS	M.S	M.S	9.49
H ₁ *	Noir	241	T.S	N.S	P.S	INS	M.S	M.S	8.32
H ₂	Rouge	300	T.S	T.S	P.S	INS	M.S	S	2.26
H ₂ *	Rouge	253	T.S	T.S	M.S	S	M.S	M.S	45.87
H ₃	Vert gris	235	T.S	T.S	T.S	INS	P.S	P.S	6.55
H ₃ *	Marron foncé	290	T.S	T.S	M.S	INS	M.S	MS	9.19
H ₄	Orange	229	T.S	M.S	P.S	INS	M.S	M.S	3.28

H ₄ *	Orange jaune	280	T.S	M.S	P.S	INS	M.S	M.S	6.32
------------------	-----------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

P_f : point de fusion, Λ_M : conductivités molaire dans le DMSO en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

La solubilité dans les solvants organiques courants : alcool, DMSO, DMF et chloroforme.

T.S très soluble, M.S moyennement soluble, P.S peu soluble, I.N : insoluble.

Tableau 13 : propriétés physiques des complexes.

Le tableau **14** regroupe les résultats expérimentaux des analyses élémentaires effectuées sur les chélates isolés, ainsi que les pourcentages en C, H, N, et Ni calculés correspondant aux formules structurales proposées.

Complexes	C(%)	H(%)	N(%)	Ni(%)
H ₁ Ni(II) ₂ (C ₂ H ₄ N ₂) ₄ (OH) ₄ 2H ₂ O	21.55 (22.07)	5.39 (4.85)	25.15 (25.65)	26.36 (26.46)
H ₁ * Ni(II) ₂ (C ₂ H ₆ N ₂) ₂ (C ₂ H ₄ N ₂) ₂ (C ₂ H ₄ N ₂ O ₂) ₂ (OH) ₂	25.93 (26.56)	5.40 (4.98)	30.25 (21.93)	21.17 (20.82)
H ₂ Ni(III)(C ₄ H ₇ N ₂ O) ₂ OH	35.04 (34.86)	5.48 (5.02)	20.44 (19.88)	21.43 (22.10)
H ₂ * K ₂ Ni(IV)(C ₄ H ₆ N ₂ O) ₂ (OH) ₂	26.16 (25.83)	4.9 (5.30)	15.26 (14.93)	16.00 (15.65)
H ₃ Ni(III)(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₃) ₂ (OH)H ₂ O	47.65 47.23	4.17 3.92	11.12 10.83	11.65 11.20
H ₃ * Ni(IV)(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₃) ₂ .2H ₂ O.	44.55 45.10	4.46 4.17	10.39 9.88	10.90 11.42
H ₄ Ni(III)(C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O) ₂ OH.H ₂ O.	61.88 62.11	5.33 5.45	10.3 9.98	10.8 10.43
H ₄ * Ni(III)(C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₂) ₂ OH.1.5 H ₂ O.	57.46 57.12	5.13 4.94	9.58 10.03	10.04 9.84

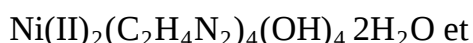
Tableau 14 : Résultats de l'Etude par Analyse Elémentaire.

III. 2. 3. Caractérisation des complexes par voie hydrothermale

III.2. 3.1. Système Ni-H₂L¹ : (complexe H₁ et H₁*)

La glyoxime, la plus simple des dioximes utilisées, s'est encore particularisée, en synthèse hydrothermale, par sa spécificité à former des complexes binucléaires.

En, effet, deux complexes dimériques différents ont été isolés, respectivement en absence de K₂S₂O₈ (H₁) et en sa présence (H₁) *. Ces derniers, répondent, respectivement, aux formulations suivantes :

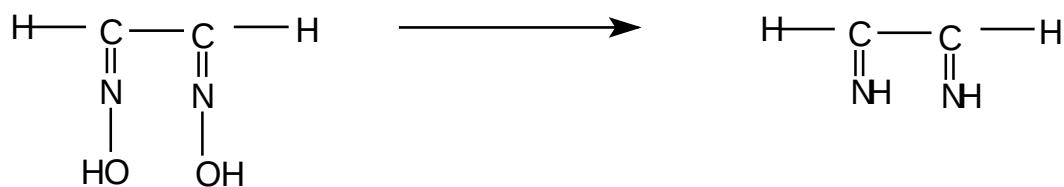


Leur nature non électrolytique est confirmée par la mesure de leurs conductivités dans le DMSO : 9.49 et 8.32 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, respectivement.

IV.2. 3.1.1. Etude par spectroscopie IR

La comparaison du spectre du complexe H₁ (**Fig. 30**) à celui du ligand libre indique une totale différence.

En effet, le spectre de H₁ révèle de nouvelles bandes et la disparition des bandes caractéristiques de l'oxime notamment C=N et N-O. Cet examen révèle la réduction totale de l'oxime en imine.



Ainsi, la bande large localisée à 1617 cm⁻¹ pourrait correspondre au recouvrement de bandes de vibration des liaisons C=N (ν C=N) et N-H (δ N-H).

La vibration d'élongation ν C-H apparaît entre 2900 et 3000 cm⁻¹.

Dans la zone $3000-4000\text{ cm}^{-1}$, la bande large enregistrée sur le spectre correspond aux vibrations d'élongation des liaisons N-H.

La disparition des modes de vibration de la liaison N-O, apparaissent sur le spectre de la glyoxime non coordonnée à 1273 cm^{-1} , est en faveur de l'hypothèse de la réduction totale de la glyoxime en imine.

La déformation de la liaison C-H est caractérisée par le pic autour de 1340 cm^{-1} . Les liaisons ligand – métal sont enregistrées autour de 484 et 407 cm^{-1} .

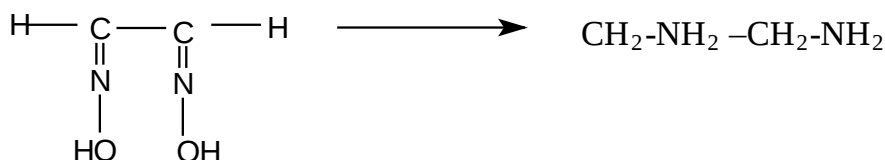
Le dépouillement du spectre IR du complexe H_1^* (**Fig. 31**) a permis de relever l'existence d'une forme inhabituelle du ligand, à savoir, la forme nitrile.

Cette dernière, est rigoureusement identifiée par un pic très intense à 2164 cm^{-1} et une absorption dans le domaine des faibles énergies, autour de 446 cm^{-1} .

Cette position est propre à un groupement nitrile non coordonné.

Le groupement nitrile, dans les composés de coordination, est caractérisé par une vibration dans la zone $2150-1980\text{ cm}^{-1}$ [80-81].

Les nouvelles vibrations qui se manifestent à 1636 et 1205 cm^{-1} ont trait, respectivement, à la déformation de la liaison N-H ($\delta\text{ N-H}$) et à l'élongation de la liaison C-N ($\nu\text{ C-N}$) d'une fonction amine. La présence de ces vibrations sur le spectre du chélate révèle la réduction de l'oxime en amine.



Les vibrations d'élongation $\nu\text{ C-H}$ de l'oxime et νCH_2 de l'amine apparaissent, respectivement, dans les zones $2776-2918$ et $2900-3190\text{ cm}^{-1}$.

Les modes vibrationnels $\nu\text{ C=N}$, $\nu\text{ N-O}$ et $\delta\text{ OH}$ du groupement oximique, inaltéré par la réduction, se sont retrouvés déplacés de leurs positions initiales (dans le ligand libre) vers les grandes fréquences respectives suivantes : 1501 ,

1231 et 1424 cm^{-1} , affichant un renforcement dû à l'implication de l'azote dans une liaison de coordination forte.

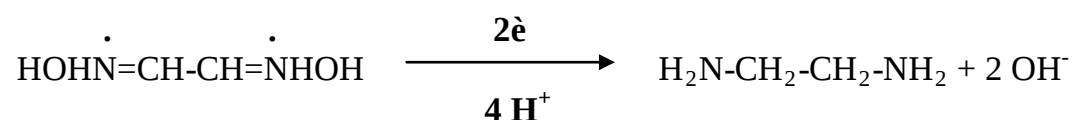
Dans la zone 4000- 3000 cm^{-1} , se développent les bandes de vibration des groupements hydroxylique et N-H de l'amine autour de 3394 et 3291 cm^{-1} .

Les liaisons ligand – métal sont signalées par les pics enregistrés dans le domaine 600 – 400 cm^{-1} . On notera, en particulier, le mode à 580 cm^{-1} que nous affectons à la liaison Ni – OH.

Les pics enregistrés à 1380 et 1321 cm^{-1} sont alloués aux vibrations de déformation des liaisons C-H (δ C-H) des groupements CH_2 (amine) et C-H (oxime et composé nitrile).

La transformation de l'oxime à l'état de nitrile provient probablement de l'oxydation, en solution, de la fonction amine (produit de la réduction de l'oxime) par l'oxyde de Nickel (IV). Nous rappelons, ici, que ce composé est le produit de l'oxydation du Nickel par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et constitue un intermédiaire réactionnel instable lors de la synthèse des complexes en milieu oxydant. Il est également connu pour être fréquemment utilisé comme oxydant potentiel des composés organiques et notamment dans l'oxydation des amines en composés nitriles[82].

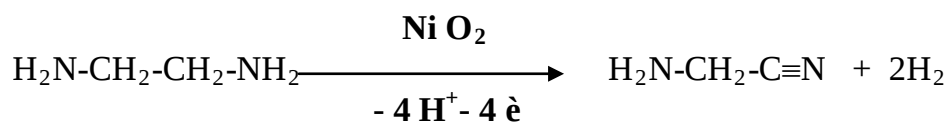
Ci-dessous, nous nous proposons d'interpréter et de résumer toutes ces réactions par les séquences plausibles suivantes :



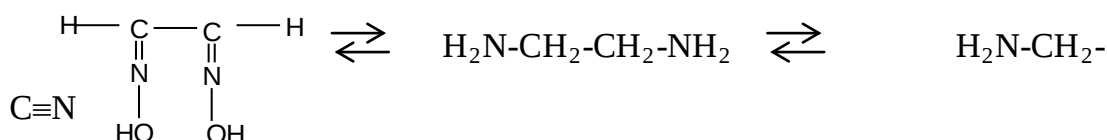
Ces échanges s'établissent avec le milieu réactionnel



L'éthylènediamine ainsi générée est oxydée par NiO₂.



En fait. Il s'établit, au sein du milieu de synthèse, un équilibre entre l'oxime et ses dérivées.



Toutes ces formes présentent des compétitivités intéressantes et similaires vis à vis de Ni (II) et se retrouvent toutes au sein du chelate H₁*.

Cette étude spectrométrique est résumée dans le tableau 15.

comp	H ₂ O hyd	νO-H	νN-H	νC-H	νC≡N	δ N-H	νC=N	δC-H	δOH	νN-O	νCH	νN-O	νNiO
gly		3300		2800			1422	1385	1445	1273			
H ₁	3600		4000 3000	2900 3000		1617	1617	1617					480 430
H ₁ *		3394 3291	3384 3291	2700 3190	2164 446	1636	1636	1501	1424	1281	1205	580	451 430

gly : glyoxime .

Tableau 15 : Principales Bandes de Vibration en IR Des complexes en Pastille de KBr (cm⁻¹).

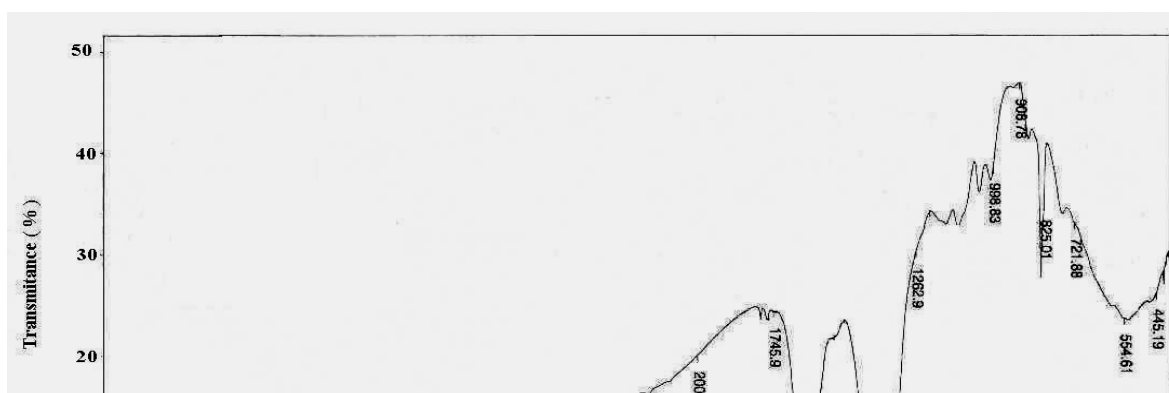


Fig. 30 : Spectre IR de **H₁** en Pastille de KBr.

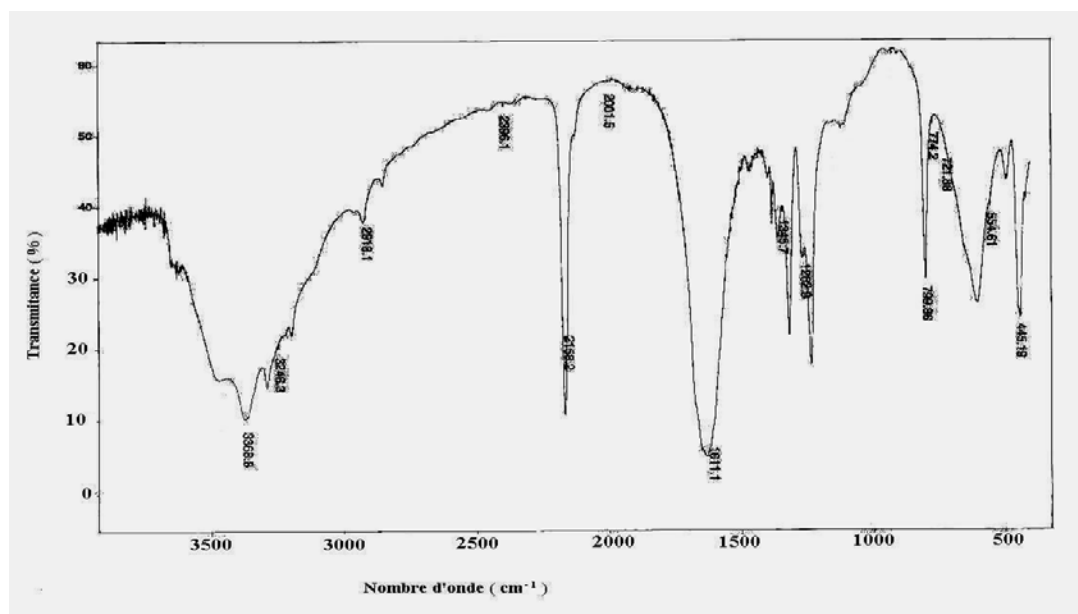


Fig. 31 : Spectre IR de **H₁*** en Pastille de KBr.

III.2. 3.1.2. Par RMN du proton

Vu l'infime solubilité des deux chélates dans les solvants organiques couramment utilisés pour ce genre d'étude, seul le spectre du chélate H₁, tracé dans le méthanol est exploitable (**Fig. 32**).

Néanmoins, seule une identification qualitative est possible.

L'examen de ce spectre met en évidence la disparition des signaux de l'oxime, à savoir $^*H-C=N-OH$ et $-C=NOH^*$, apparaissant, respectivement, sur le spectre du ligand libre autour de 7 et 11 ppm.

Ces résonances disparaissent au profit de deux nouveaux signaux à 2.95 et 2.89ppm.

Ces pics peuvent être attribués au proton en α de la fonction imine $^*H-C=N-H$ et au proton de la fonction imine $-C=NN-H^*$, successivement.

Cette étude est en faveur de l'hypothèse de la réduction totale des fonctions oximes en fonction imine et viennent corroborer les déductions de l'étude IR.



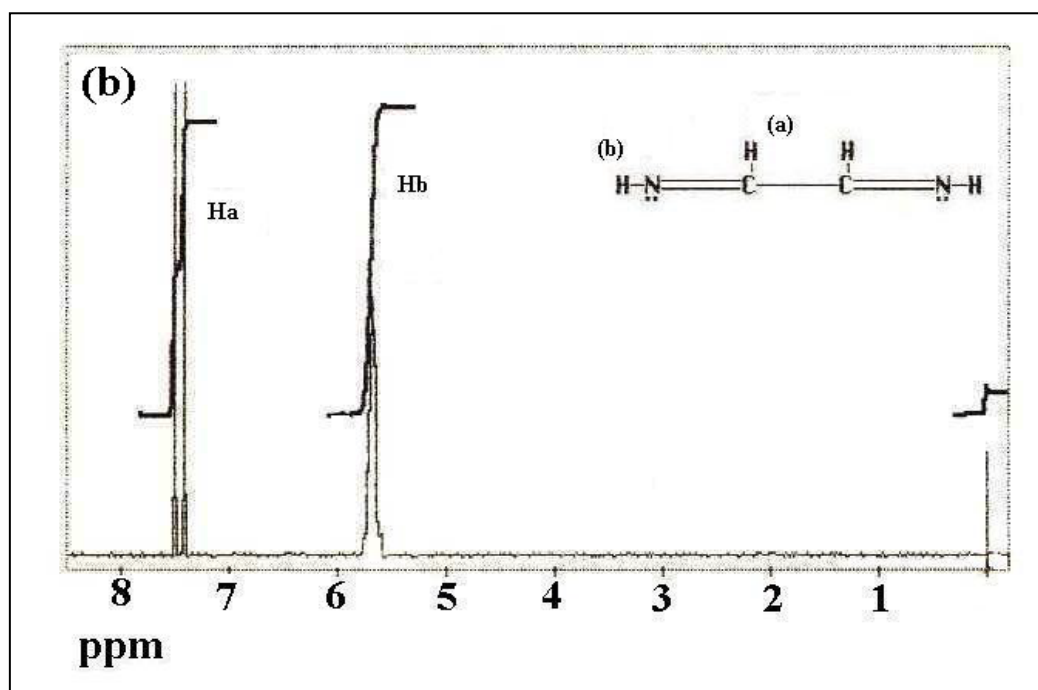


Fig. 32 : Spectres RMN de ^1H du Chélate H_1 en Solution dans le Méthanol.

a) Expérimental

b) Simulé.

III.2. 3.1. 3. Etude par UV-visible

Les spectres électroniques d'absorption des complexes H_1 et H_1^* , solubilisés dans CHCl_3 (UV-visible) et DMSO (proche IR) comportent chacun une bande très intense autour de 275 nm assignée à une transition intraligand $\pi \longrightarrow \pi^*$.

Les bandes de transfert de charge metal – ligand, se distinguent par des épaulements autour de 380 nm.

Dans le domaine du visible et du proche IR des bandes peu intenses relatives aux transitions $d \longrightarrow d$ de l'espèce Ni(II) dans un environnement pseudo octaédrique, sont enregistrées [83].

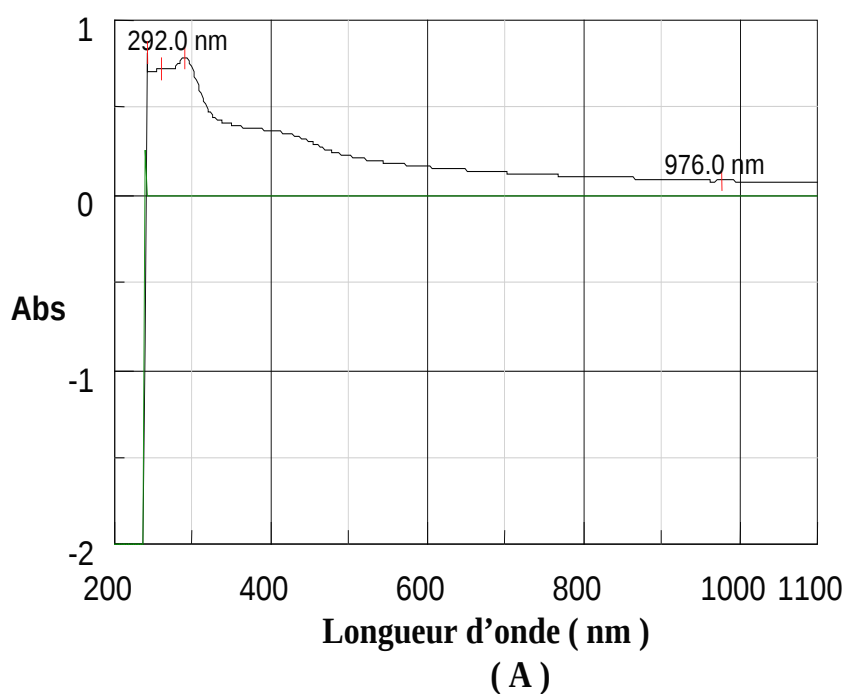
Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau 16.

Composé	λ/nm ($\varepsilon/\text{mol}^{-1}.\text{l.cm}^{-1}$)	Transition
Glyoxime	270 $\pi \longrightarrow \pi^*$	
H_1	262(1670) $\pi \longrightarrow \pi^*$ 292 (1782) transfert de charge. 440 ep (668) $d \longrightarrow d$ 700 $d \longrightarrow d$ 998 $d \longrightarrow d$	${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{2g}$
H_1^*	262 $\pi \longrightarrow \pi^*$. 292 Transfert de charge. 450 ep $d \longrightarrow d$. 998 $d \longrightarrow d$.	${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ ${}^3\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^3\text{T}_{2g}$

ep : épaulement

Tableau 16 : Résultats de l'Etude par UV-Visible.

Cette étude permet de constater la réduction totale de l'oxyde Ni(IV) en Ni(II). Cette réduction est, bien sur, vraisemblablement due aux échanges électrochimiques au sein du milieu réactionnel, lors de la synthèse et déjà explicités dans l'étude IR.



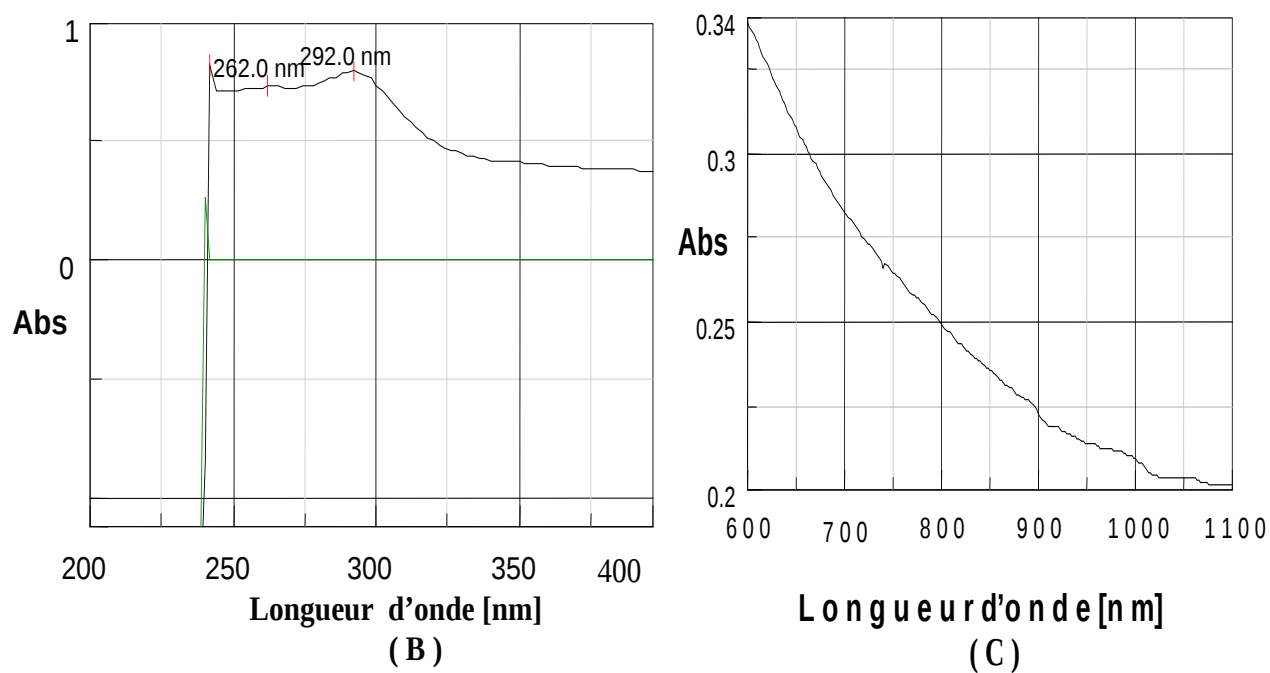


Fig. 34 : Les Spectres Electroniques d'Absorption des Complexes H_1 en Solution. (A) et (B) dans le Chloroforme.
(C) : Solution Sursaturée dans le DMSO.

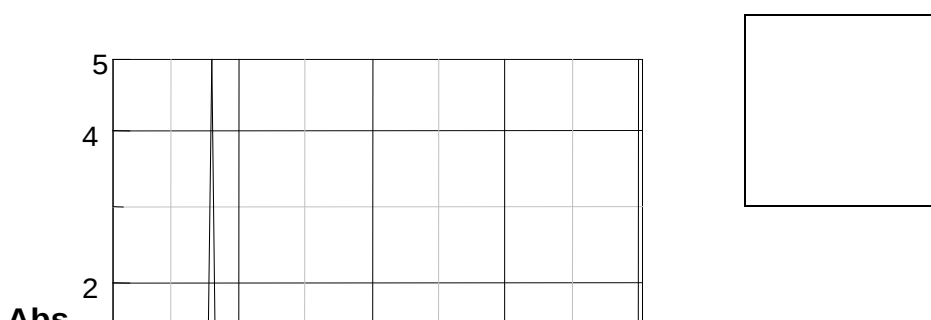
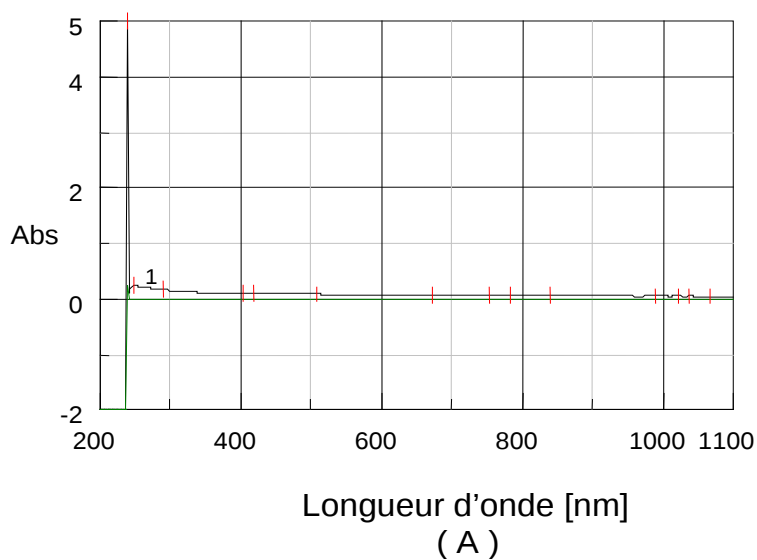


Fig. 34 : Les spectres électroniques d'absorption des complexes H_1^* en solution. (A) et (B) Dissous dans le Chloroforme.
(C) : Solution Sursaturée dans le DMSO.

III.2. 3.1.4. Etude Par RPE

Les spectres RPE des deux chélates, tracés à température ambiante et à basse température, sont tout à fait similaires et mettent en évidence un signal large isotopique et caractéristique de l'espèce Ni(II) dans un environnement pseudo-octaédrique [83] (**Fig. 35** et **36**).

La valeur du facteur g_{iso} de Landé de l'ion Ni(II) dans l'environnement suscité est une grandeur calculable par la relation

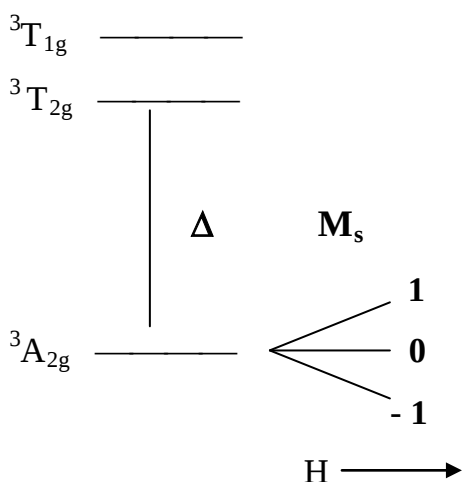
$$g_{iso} = g_e - 8 \lambda / \Delta$$

où

g_e : correspond au facteur de Landé de l'électron libre = 2.0023

λ : représente la constante de couplage spin-orbite de l'ion libre = - 325 cm⁻¹

Δ : est la fréquence de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ déduite, lorsqu'elle est observable, du spectre électronique d'absorption du complexe.



Niveaux énergétiques de l'ion Ni(II)
dans un environnement pseudo
octaédrique et sous l'effet d'un
champs magnétique externe

Les valeurs trouvées sont en totale accord avec les exemples cités par la littérature [84, 85] dont l'exemple classique et typique est celui du complexe $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ dont le spectre expérimental permet de déduire un $g_{\text{iso}} = 2.162$ (g_{iso} calculé = 2.245)

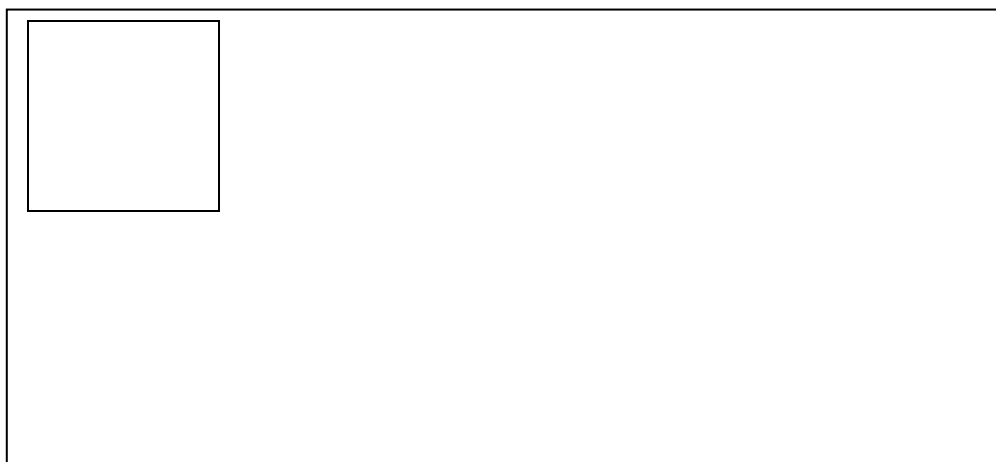
L'écart, parfois observé, entre la valeur expérimentale et la valeur calculée, dénote le caractère covalent des liaisons métal-coordinat.

Ce caractère est d'autant plus prononcé que la différence (g_{iso} cal - g_{iso} exp) est grande (avec g_{iso} cal > g_{iso} exp).

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau 17.

Complexe	Température ambiante (298K)	Basse température (77 K)	g_{cal}
H_1	$g_{\text{iso}}=2.403$	$g_{\text{iso}}=2.892$	2.262
H_1^*	$g_{\text{iso}} = 2.304$	$g_{\text{iso}}=2.517$	2.262

Tableau 17 : Résultats de l'Etude par RPE.



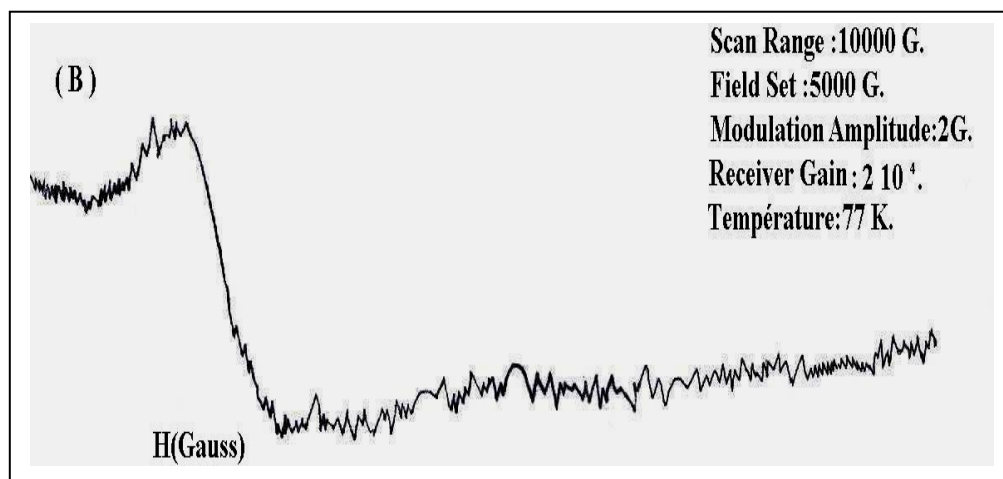


Fig. 35 : Spectre RPE du Complexe H_1 à l'Etat Solide.

A : Température ambiante, B : Basse Température.

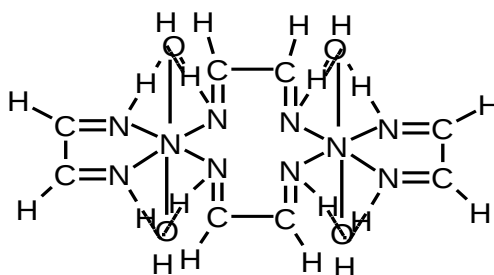


Fig. 36 : Spectre RPE du Complexe H_1^* à l'Etat Solide.

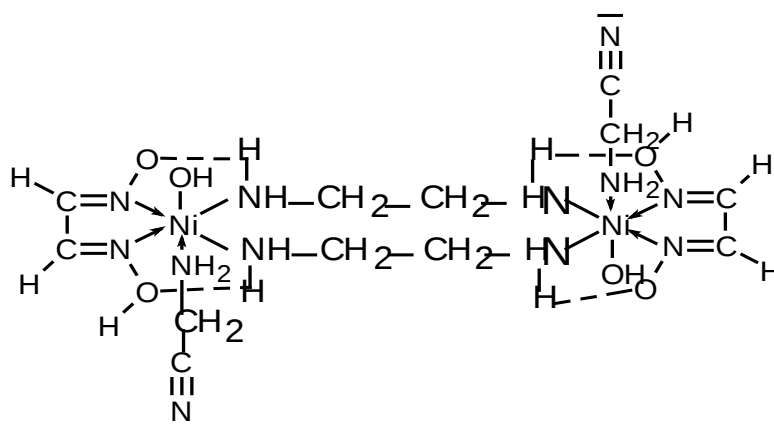
A : Température Ambiante, B : Basse Température.

L'allure identique des spectres tracés à deux températures, laisse supposer une interaction de type antiferromagnétique entre les deux centres métalliques au sein de chaque chélate.

Sur la base de toutes ces investigations, nous pouvons proposer les structures suivantes :



Complexe H_1



Complexe H_1^* .

Il est évident que la glyoxime s'est encore singularisée par sa réactivité vis à vis de Ni(II) lors de la synthèse hydrothermale. En effet, les chélates isolés se sont avérés des complexes binucléaires de Ni (II) contrairement à ceux isolés en synthèse classique, dans les quels les espèces identifiées Ni(III) ou Ni IV), Etaient les formes dérivées de la glyoxime, à savoir, l'amine ou l'imine (dans H_1) et la forme nitrile (dans H_1^*) ont affiché une compétitivité remarquable et comparable à celle de l'oxime elle même.

Toutes ces formes, se sont trouvés coordonnées au métal, sous forme pontante pour les formes aminées.

III.2. 3.2. Système Ni – H_2 L^2 (H_2 et H_2^*)

Les deux chélates H_2 et H_2^* isolés, respectivement, en absence et en présence de $K_2S_2O_8$ et soumis à l'analyse élémentaire répondent aux formulations successives : Ni(III)($C_4H_7N_2O$)₂ OH (H_2) et $K_2Ni(IV)(C_4H_6N_2O)_2(OH)_2$ (H_2^*).

La nature non électrolytique du complexe H_2 et électrolytique du chélate H_2^* est justifiée par les valeurs des conductivités molaires mesurées dans le DMSO, 2.26 et 45.87 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivement.

III.2. 3.2.1. Etude par spectroscopie IR

La réactivité de la DMG sur le nickel, aussi bien en présence d'oxydant qu'en son absence, a engendré les mêmes modifications structurales observées lors de la synthèse classique, à savoir la transformation de l'oxime en énamine : $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{N}_2)=\text{C}-\text{N}_2$

Le spectre du chélate H_2 met, en effet, en évidence dans le domaine 3000-4000 cm^{-1} , domaine des grandes énergies, deux bandes larges assignées aux modes d'élongation des liaisons NH et OH (**Fig. 37**).

Les nouveaux modes vibrationnels se développant à 1572, 1423 et 1240 cm^{-1} sont attribuées, respectivement, à la déformation d'une liaison $\text{C}=\text{C}$, à la vibration de déformation, dans le plan, d'un groupement vinylique et à l'élongation d'une liaison $\text{C}-\text{N}$ [86-87].

La largeur de la bande à 1423 cm^{-1} laisse supposer qu'il s'agit là du recouvrement de deux bandes, la première relevé de la liaison $\text{C}=\text{N}$ quant à la seconde, elle correspondrait à la déformation d'un groupement OH.

Le pic à 871 cm^{-1} est du à la déformation, hors du plan, de la liaison $=\text{C}-\text{H}$ du groupement vinylique. Ceci, confirme la formation d'une fonction énamine par réduction de l'une des deux fonctions oximes de la DMG.

Les liaisons métal – coordinats $\text{Ni}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{N}_{\text{amine}}$ et $\text{Ni}-\text{N}_{\text{oxime}}$ sont localisées à 520, 496 et 429 cm^{-1} , respectivement.

Le spectre du complexe H_2^* (**Fig. 38**) est parfaitement similaire à celui de H_2 et stipule, de ce fait, l'existence en son sein, des mêmes groupements fonctionnels.

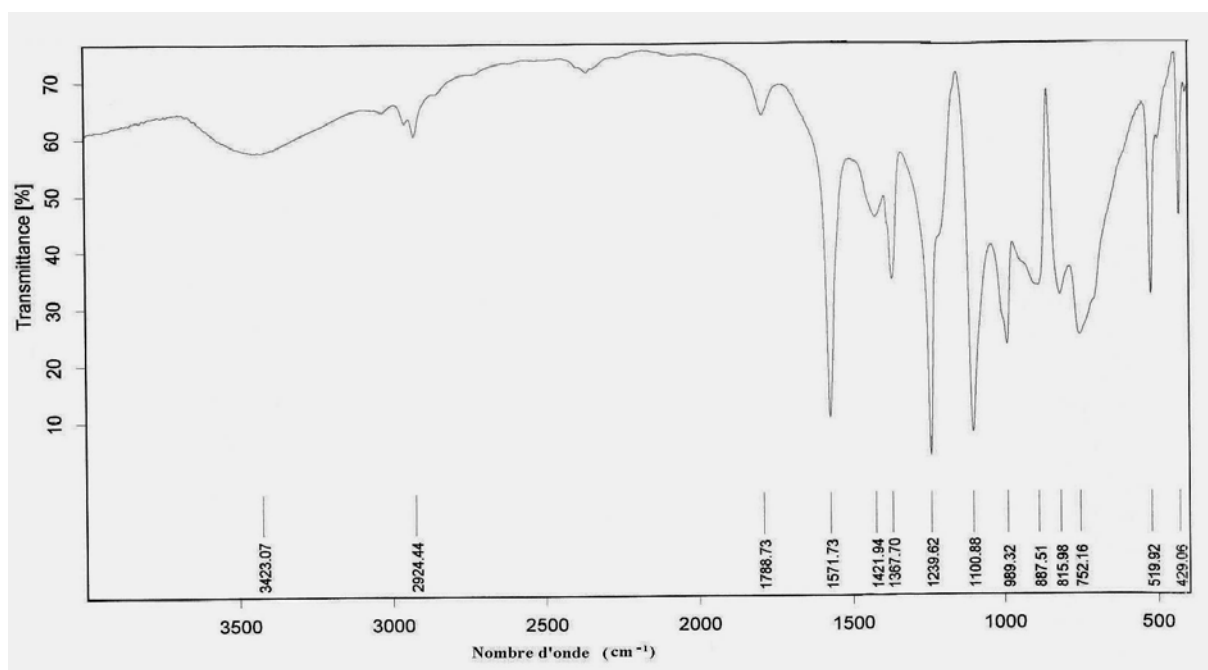


Fig. 37 : Spectre IR du Complexe H_2 en Pastille de KBr .

Le tableau **18** résume les résultats de cette étude.

comp	νCH_3	νCH_2	$\nu C=C$	$\nu C=N$ et /ou OH	δCH_3 sym	δCH_2 *	$\nu C-N$	δCH_2^* *	$\nu N-O$	$\nu Ni-O$	$\nu N-N$
ligand	2900 3000			1447	1364				980		
H_2	3031 3000	2937 2800	1572	1423	1368	1453ep	1253	871	957	541	497 443
H_2^*	3031 2954	2924 2856	1572	1425	1369	1453ep	1240	889	992	520	496 426

* déformation dans le plan, ** déformation hors du plan.

Tableau 18 : Principales Bandes de Vibration en IR des Complexes en Pastilles de KBr (cm^{-1}).

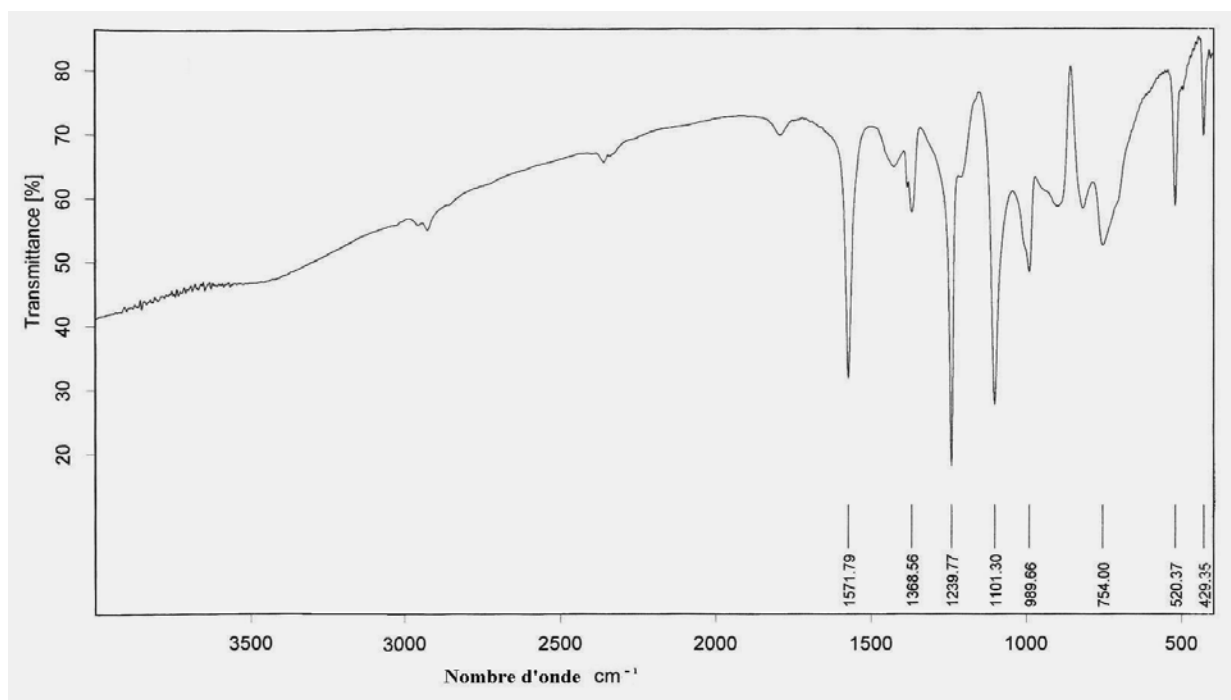
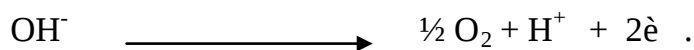
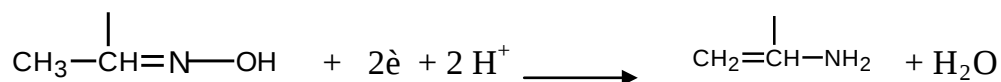
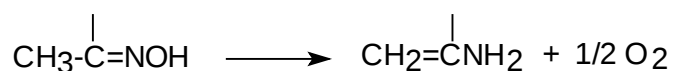


Fig. 38 : Spectre IR du Complexe H_2^* en Pastille de KBr .

La formation du groupement énamine peut s'expliquer si l'on admet l'établissement d'un échange rédox oxime – milieu réactionnel et /ou oxime – métal, échange que l'on peut schématiser comme suit :



Les échanges avec le milieu réactionnel se résument par la réaction globale :



III.2. 3.2.2. Etude par RMN du proton

Les spectres RMN des complexes H_2 et H_2^* (**Fig. 39**), enregistrés dans le chloroforme deutéré, sont parfaitement identiques. Le signal autour de 2 ppm convient au recouvrement des résonances des groupements vinyliques ($CH_2=$) et aminés ($-NH_2$).

La résonance localisée entre 0.9 et 1.4 ppm est affectée aux deux groupements méthyliques.

Le signal supplémentaire autour de 4.5 ppm, sur le spectre du complexe H_2^* , peut être alloué à deux groupements hydroxyliques.

Cette étude est résumée dans le tableau 19.

Composé	δ (ppm)	Attribution	Spectre simulé
DMG	1.9 (6H) 11.5 (2H)	$-CH_3$ $-C=N-OH^*$	2.2 11.4
H_2	0.9 - 1.4 (3H) 2.1 (4 H)	$-C-NH_2^*$ et $CH_2=^*$ $-CH_3$	2.6 5.7 2.2
H_2^*	0.9-1.4 (3H) 2 (3H). 4.20 (1H).	$-CH_3$ $-C-NH^*$ $-C=CH_2^*$ OH lié	2.2 2.6 5.7

Tableau 19 : Résultats de l'Etude par RMN

Nous pensons que le blindage du groupement vinylique peut s'expliquer par une résonance due à la délocalisation des électrons des systèmes π (2 doubles liaisons conjuguées $(CH_2=C-C=N\bar{O}H)$). Habituellement, dans une chaîne aliphatique, ces protons résonnent entre 4.5 et 6.5 ppm.

L'absence des protons hydroxyliques des fonctions oximes indique leur totale déprotonation.



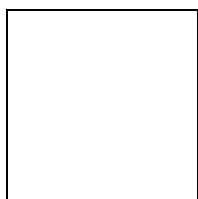


Fig. 39 : Spectres RMN de ^1H du Complexe H_2^* en Solution dans le Chloroforme Deutééré.

(a) Expérimental, (b) Simulé

III.2. 3.2. 3. Etude par spectroscopie UV-visible

Cette étude a été menée dans le chloroforme et dans le DMSO avec des solutions sursaturées, pour le domaine du proche IR.

La comparaison des spectres des deux chélates (Fig. 40 et 41) à celui du ligand permet d'identifier les transitions intraligands de la DMG par les bandes localisées, sur les deux spectres, dans le domaine de l'UV, autour de 290, 320 et 375 nm.

Les épaulements observés autour de 420 nm, sur les deux spectres, sont alloués aux transitions de transfert de charge.

Sur le spectre du chélate H₂, deux autres absorptions situées à 550 nm et 890 nm, sont observables. Ces dernières, peuvent être attribuées à des transitions d → d de l'espèce Ni(III) dans une configuration C_{4v} pseudo-pyramidale à base carrée [88].

La large bande observée, entre 450 et 600 nm, sur le spectre du complexe H₂^{*}, peut correspondre au recouvrement des deux transitions d → d caractéristiques de l'entité Ni(IV) dans un environnement octaédrique Oh (≈ 500 nm ¹A₂ → ¹A_{1g} et ≈ 600 nm ¹E_g → ¹A_{1g}).

Cette étude permet, en fait, de confirmer les environnements des deux espèces différentes du nickel dans les deux complexes dimethylglyoximatos.

Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau 20.

Complexe	λ/nm (ε/mol ⁻¹ .l.cm ⁻¹), (ε)	Transition	Environnement
H ₂	ep(320) ep(380) ep(440) } (3562) (1787) 550 890 (1096)	Intraligand Transfert de charge M → L d → d d → d.	Ni(III)pseudo pyramidal à base carrée .
H ₂ [*]	ep 340 }	Intraligand	Ni (IV)

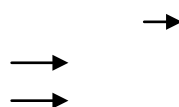


Fig. 40 : Spectres Electroniques d’Absorption du Complexe H_2 en Solution.

(A) et (B) : dans le Chloroforme.

(C) : Solution Sursaturée dans le DMSO.

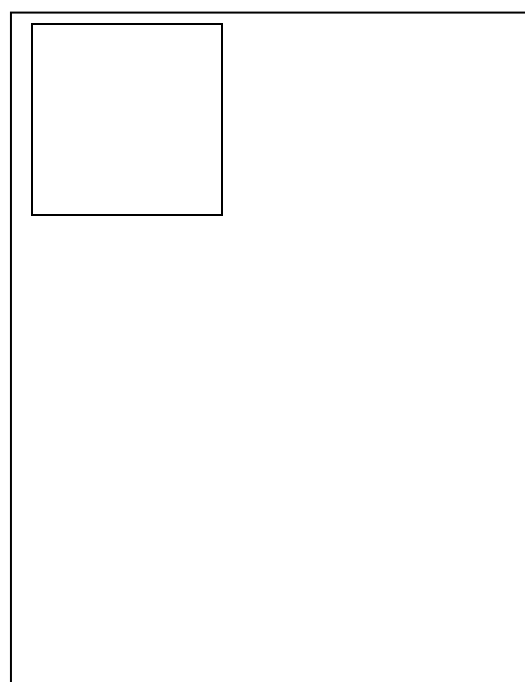
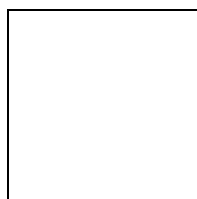
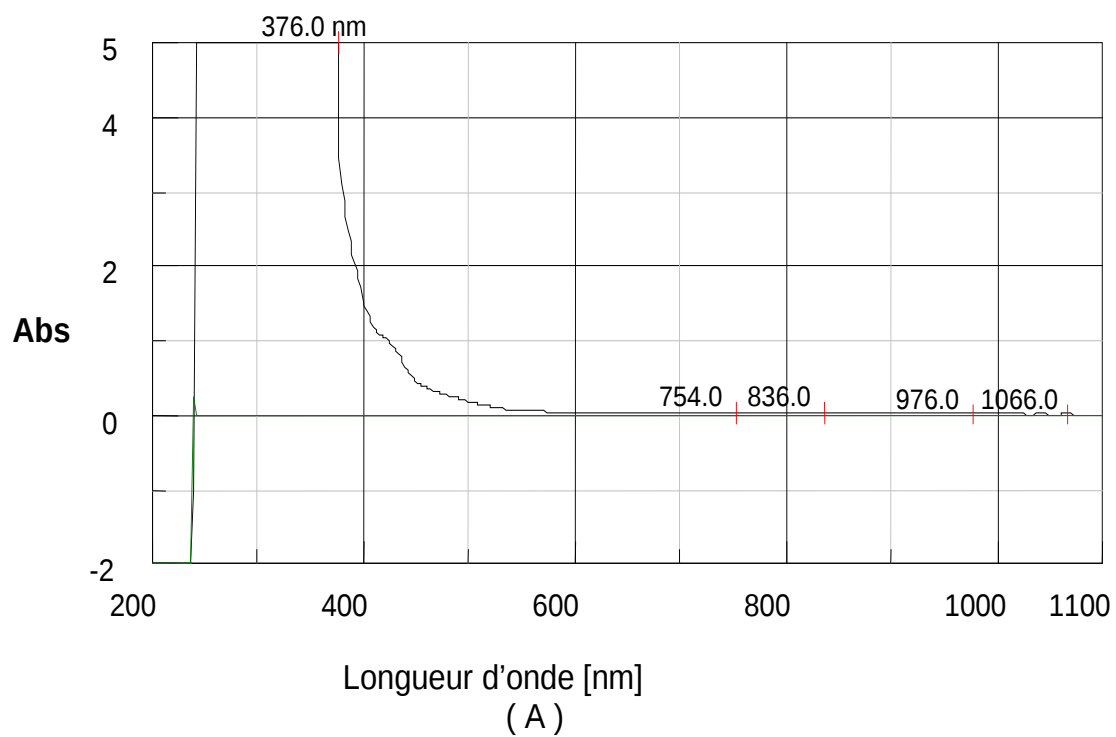


Fig. 41 : Spectres Electroniques d’Absorption des Complexes H_2^* en Solution. (A) et (B) dans le Chloroforme.
(C) : Solution Sursaturée dans le DMSO.

III.2. 3.2. 4. Etude par RPE

Seul le complexe H_2 a répondu positivement à l’investigation par RPE (**Fig. 42**).

L’allure du spectre de ce dernier, dénote, à température ambiante, l’existence d’une même espèce paramagnétique mais dans deux structures orthorhombiques distinctes dont l’une présentant une symétrie axiale. ($g_{x1} > g_{y1} > g_{z1}$ et $g_{z2} > g_{x2} > g_{y2}$).[89]. Cette étude est illustrée par le tableau 21.

Température ambiante (293)	Basse température (77K)
$g_{x1} = 2.010$ $g_{y1} = 2.006$ $g_{z1} = 1.992$ $g_{iso1} = 2.003$ $g_{x2} = 2.020$ $g_{y2} = 2.019$ $g_{z2} = 2.025$ $g_{iso2} = 2.021$	$g_{x1} = 2.009.$ $g_{y1} = 2.005$ $g_{z1} = 1.991$ $g_{iso1} = 2.002$ $g_{\perp} = 2.020$ $g_{//} = 2.025$ $g_{iso2} = 2.022.$

$$g_{iso} = 1/3 (g_x + g_y + g_z) \text{ et } g_{iso} = 1/3 (2g_{\perp} + g_{//})$$

Tableau 21 : Résultats de l’Etude par RPE

A basse température, la deuxième espèce orthorhombique voit sa structure basculer vers une structure cubique décelée par un signal anisotropique et présentant deux facteurs de Landé $g_{\perp}$ et $g_{//}$.

La contraction orthogonale axiale est signifiée par la valeur de $g_{//} > g_{\perp}$

indiquant une localisation de l'électron libre sur l'orbitale dz^2 .



Fig. 42 : Spectre RPE du Complexe H_2 à l'Etat Solide.

a) Température Ambiante.

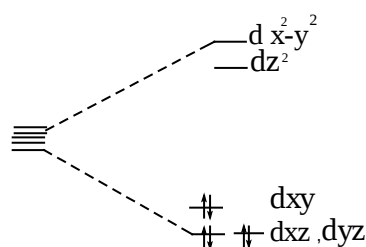
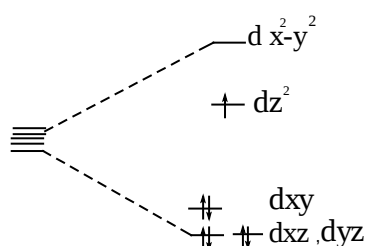
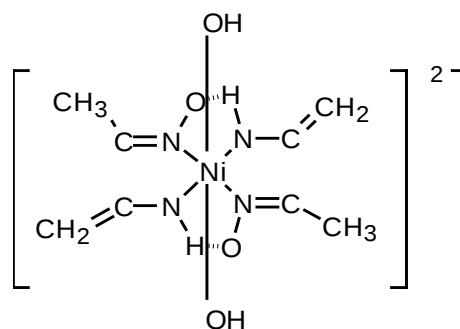
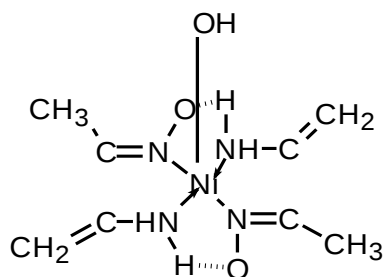
b) Basse Température.

Toutes les données spectrales corroborent parfaitement nos hypothèses structurales.

Le mécanisme de formation des complexes est régi par des échanges redox qui s'effectuent entre le métal et le ligand d'une part et /ou entre l'oxime et le milieu réactionnel, d'autre part.

Bien que ces échanges restent les mêmes que ceux observés lors de la synthèse classique, et que les composés isolés hydrothermiquement renferment la même espèce réduite de l'oxime, ils se sont, néanmoins, révélés structurellement différents et correspondant à des formulations différentes.

Sur la base de toutes les données, les deux structures ci-dessus décrivent parfaitement les deux chélates.



d^7 dans une configuration pseudo
pyramidale à base carrée
 C_{4v}

d^6 dans une configuration
tétragonale
 Oh

III.2. 3. 3. Système Ni – H₂ L³ : complexes H₃ et H₃*

L' α -furildioxime a affiché, en synthèse hydrothermale, un comportement relativement similaire à celui adopté en synthèse classique.

Toutefois, si seul un ligand réduit est détecté dans la sphère de coordination du métal dans les complexes isolés par précipitation (C₃ et C₃*). En revanche dans les chélates (H₃ et H₃*), les deux ligands liés au centre coordinateur sont tous les deux sous forme réduite avec une particularité supplémentaire, dans le complexe H₃*, celle d'exister sous forme radicalaire.

Ainsi, les complexes H₃ et H₃*, soumis aux différentes analyses, répondent, respectivement, aux formulations suivantes : Ni(III)(C₁₀H₉N₂O₃)₂(OH).H₂O et Ni(II)(C₁₀H₁₀N₂O₄)₂.2H₂O.

Leur nature non électrolytique est indiquée par leurs faibles conductivités molaires, de valeurs respectives 6.55 et 9.19 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour H₃ et H₃*

III.2. 3. 3.1. Etude par spectroscopie IR

Les spectres des deux chélates présentent une totale identité et ne mettent en évidence que les vibrations de l'isomère anti (**Fig. 43 et 44**).

Le cycle furanne est présent par les vibrations de ses protons entre 3100 et 3200 cm^{-1} .

La bande autour de 3400 cm^{-1} et l'épaule autour de 3300 cm^{-1} conviennent aux elongations OH et N-H.

L'eau d'hydratation est signalée par le pic ou l'épaulement autour de 360cm^{-1} , position caractéristique d'un OH libre.

Le groupement amine, produit de la réduction d'une fonction oxime, est décelable par les bandes autour de 1585 , 1295 et 1383 cm^{-1} .

Les nouveaux modes de vibration entre 2850 et 2950 cm^{-1} sont inhérents à l'élongation de la liaison C-H de l'hydrogène en α de la fonction amine.

Le mode de coordination du ligand réduit est confirmé par la présence des bandes ligand – métal enregistrées autour de 660 et 540 cm^{-1} , respectivement affectées à $\text{Ni-N}_{\text{amine}}$ et $\text{Ni-N}_{\text{oxime}}$.

La coordination de l'ion OH^- au centre métallique est détectée par la vibration Ni-O autour de 810 cm^{-1} .

Cette étude est résumée dans le tableau 22.

		ν C-H ali	ν C-H ben	ν OH et / ou ν N-H	δ N-H	ν C=N	δ OH	δ C-H	ν C-N	ν N-O	ν C-O	ν N-O	ν Ni-N
Ligand	Forme Anti		3043 2860	3420		1622	1474	1375		1244 1231	1056		
	Forme Amphi		3240 3460	3420		1562	1487	1344		1219 1215	1062		
Complexe	H_3	2850 2900	3150 3110	3350	1601	1571	1488	1383	1288	1226	1090	817	548 667
	H_3^*	2867 2980	3120 3150	3270 3350	1635	1577	1490	1425	1270	1223	1082	815	593 546

Tableau 22 : Principales Bandes IR des Chélates en Pastilles de KBr (cm^{-1})

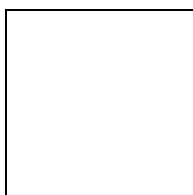


Fig. 43 : Spectre IR de Complexe $\mathbf{H_3}$ en Pastille de KBr



Fig. 44 : Spectre IR de Complexe $\mathbf{H_3^*}$ en Pastille de KBr

III.2. 3. 3.2. Etude par RMN du proton

Les deux spectres, tracés dans le chloroforme deutéré (**Fig. 45 a**) présentent les mêmes déplacements chimiques et sont complètement identifiables à ceux du spectre simulé de l'oxime réduite (**Fig. 45 b**).

Le proton $\text{H}-\text{C}-\text{NH}_2$ en α au groupement amine est repéré, sur le spectres, par sa résonance autour de 6.6 ppm.

Les protons cycliques résonnent entre 7 et 8 ppm.

Le pic et l'épaule accolé, apparaissant autour de 1.7 ppm, peuvent correspondre au recouvrement des résonances des protons amino et des molécules d'eau du chélate ou celles résiduelles provenant du solvant utilisé.

L'inexistence de signaux inhérents aux groupements OH, sur le spectre RMN du chélate H_3^* , peut être due soit à un échange rapide avec le solvant d'étude, soit à la formation d'une liaison hydrogène très forte qui renforce le caractère acide de la liaison O-H plus prononcé et de ce fait, il résonnerait vers des fréquences plus faibles (valeurs élevées de δ), domaine non balayé lors du tracé des spectres.

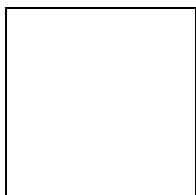


Fig. 45 : Spectre RMN du Proton du Complexes H_3 , en Solution dans le $CDCl_3$
a) expérimental b) simulé

Les résultats de cette investigation sont consignés dans le tableau 23.

Composé	Cycle furanne	-C=NOH*	*H-C-NH ₂	N-H*	H ₂ O
Ligand Isomère anti	7.4-7.7	12.17			
H ₃	7.2-7.9		6.8	1.7	1.5
H ₃ *	7.1-7.9		6.5	1.6	1.5
Spectre simulé	8.2-9.4	11.5	6.8	2.9	

Tableau 23 : Résultats de l'Etude par RMN du Proton

III.2. 3. 3. 3. Etude par UV-visible

Les spectres électroniques d'adsorption des deux complexes, (**Fig. 46**) et (**Fig. 47**), dissous dans le chloroforme, présentent les mêmes transitions intra ligand $\pi \longrightarrow \pi^*$ et $n \longrightarrow \pi^*$ dans le domaine UV.

Apparaissant, initialement sur les spectres des chélates, à 270 nm et 398 nm, elles sont représentées, sur les spectres des chélates par l'absorption à 280 nm et l'épaulement autour de 398 nm, affichant ainsi des déplacements bathochromes dus à la coordination.

L'absorption relative au transfert de charge métal - ligand est indexée par la bande autour de 440 nm.

Sur le spectre d'une solution sursaturée du complexe H_3 dans le DMSO, on observe de plus, un épaulement autour de 460 nm, une faible bande à approximativement 770 nm et une bande à 987 nm.

Ces absorptions relèvent d'une géométrie pseudo-pyramidale à base carrée.

Elle correspondent, respectivement, aux transitions ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E^b \rightarrow {}^3B_1$ 3A_2 et ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E^a$ [88].

L'environnement carré plan de l'ion Ni(II), dans le complexe H_3^* , est clairement justifié par la position de l'unique bande située à 460 nm.

Le tableau 24 résume cette étude.

Composé	λ (nm)	Attribution	Environnement
α -furildioxime	270 385	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	
$\xrightarrow{H_3}$	280 388ép 436 (756) 460ép (630) 770 987	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ Transfert M L $d \rightarrow d$ $d \rightarrow d$ $d \rightarrow d$	Ni(III) Pseudo-Pyramidal à base carrée
$H_3^* \rightarrow$	280 398ép 436 (4032) 460(2975)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ Transfert M L	Ni (II) Carré plan

ép : épaulement

Tableau 24 : Résultats de l'Etude par UV-visible

III.2. 3. 3. 4. Etude par RPE

L'étude par résonance paramagnétique électronique, menée sur les échantillons H_3 et H_3^* à l'état de poudres, à température ambiante et à basse température, a été révélatrice du comportement relativement différent de l' α -

furildioxime, par rapport à celui adopté par cette dernière en synthèse classique.

Le spectre du chélate H_3 (**Fig. 48**) s'identifie avec celui d'une entité d^7 bas spin ($s = \frac{1}{2}$) avec une structure cubique (deux composantes $g_{\perp}$ et $g_{//}$).

La contraction axiale selon l'axe z est détectable par la valeur $g_{//} > g_{\perp}$ [18, 29, 37, 89, 90] .

L'importance de cette déformation tétragonale est très significative, compte tenu de la différence notable entre les deux valeurs $g_{//}$ et $g_{\perp}$

Le signal, enregistré (uniquement à basse température), autour de 4.577, révèle l'existence probable d'une impureté paramagnétique d'origine minérale.

Le spectre du chélate (**Fig. 49**) H_3^* est particulièrement caractérisé par un signal autour de 2, tout à fait semblable à celui du DPPH.

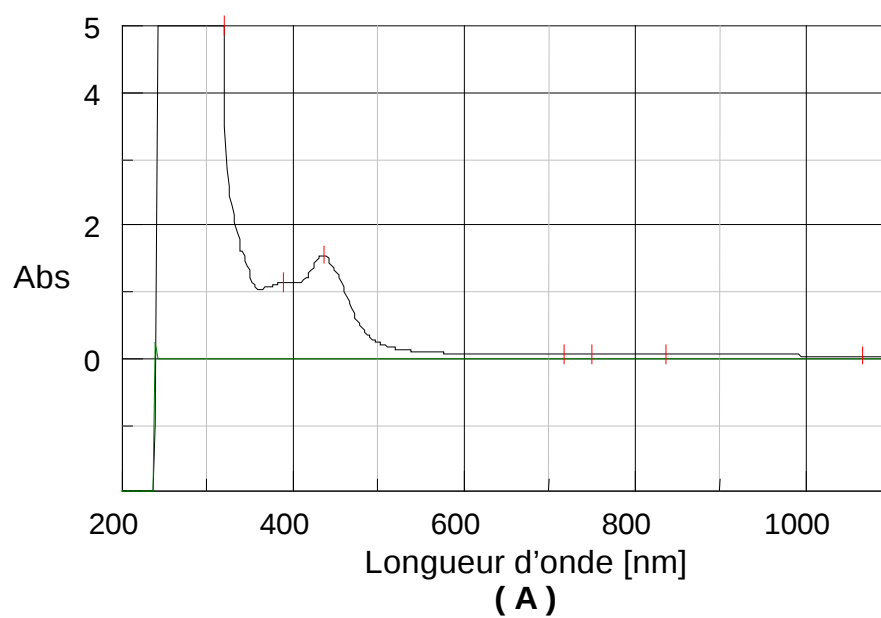


Fig. 46 : Spectres Electroniques d’Absorption du Complexe H_3 en Solution
 (A) et (B) : dans le Chloroforme
 (C) : Solution Sursaturée dans le DMSO

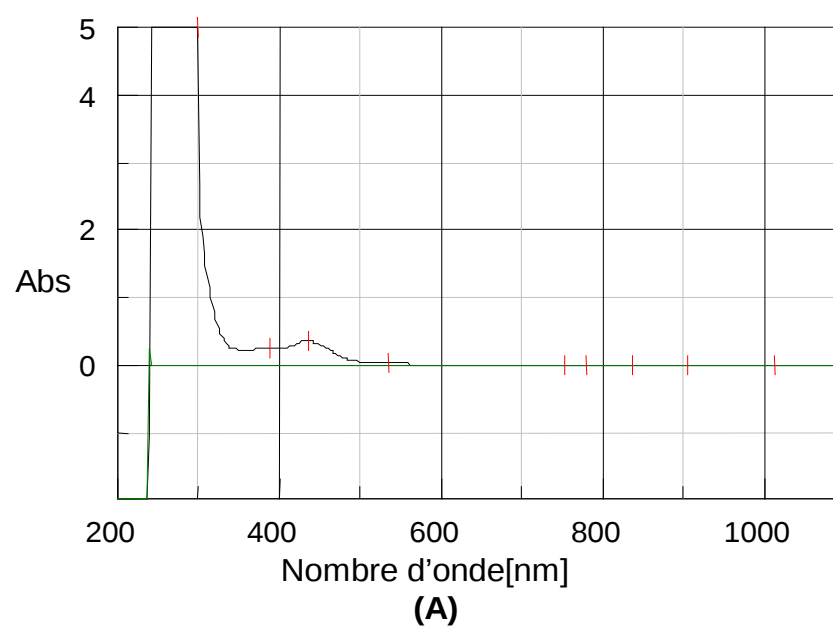


Fig. 47 : Spectres Electroniques d’Absorption du Complexe H_3^* en Solution
(A) et (B) : dans le Chloroforme
(C) : Solution Sursaturée dans le DMSO

Cette valeur, correspondant à celle de l'électron libre (2.0023), stipule que ce dernier est localisé sur une orbitale du ligand [91-93], en l'occurrence une orbitale de l'azote.

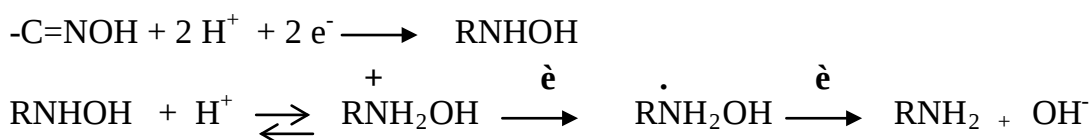
Sur la base de ces données, il est clair que le complexe H_3^* est un complexe radical π cation.

En milieu oxydant, les échanges rédox centre métallique-milieu réactionnel d'une part, et ligand-milieu réactionnel d'autre part, ont été accélérés de façon remarquable puisque la réduction de l'oxyde NiO_2 a été totale.

L'existence du radical $-NH_2\cdot$, au sein du chélate H_3^* , laisse supposer que la réduction de l'oxime en amine se fait via une hydroxylamine, l'unique espèce dont la réduction passe par un intermédiaire radicalaire.

Il faut rappeler que les oximes, lors de leur réduction, transitent normalement par un état d'imine.

Sur la base de ces constatations, nous proposons, pour expliquer la réduction de l' α -furildioxime, les séquences réactionnelles suivantes :



Dans le cas de l' α -furildioxime, il semblerait que ce radical soit stabilisé par son implication dans une liaison de coordination.

Cette étude est illustrée par le tableau 25.

Complexe	Température ambiante	Basse température
H_3	$g_{//} = 2.026$ $g_{\perp} = 2.003$ $g_{iso} = 2.011$	$g_{//} = 2.026$ $g_{\perp} = 2.002$ $g_{iso} = 2.010$
H_3^*	$g_{iso} = 2.002$	$g_{iso} = 2.001$

$$g_{iso} = 1/3(2 g_{\perp} + g_{//})$$

Tableau 25 : Résultats de l'Etude par RPE à l'état solide .

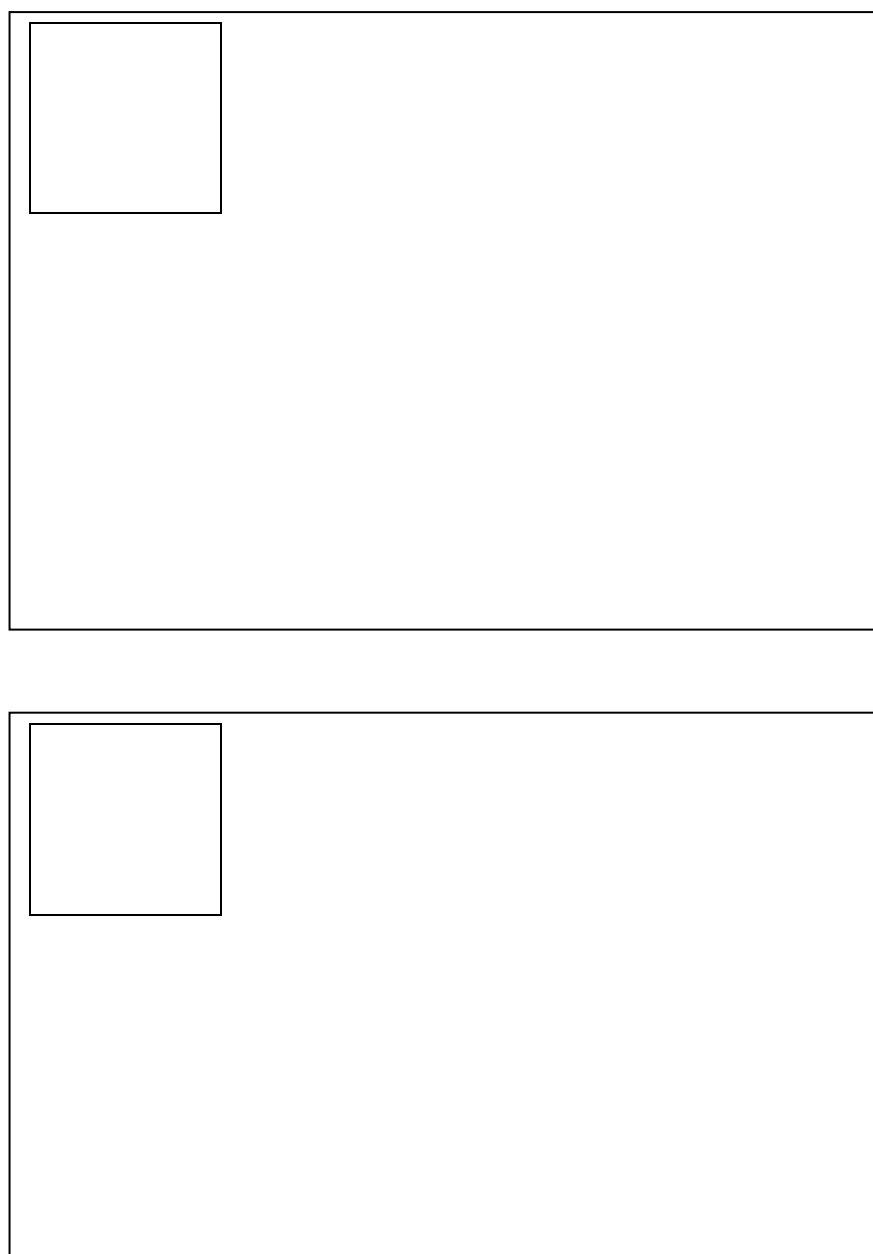


Fig. 48 : Spectre RPE du Complexe H_3 à l'Etat Solide.

a : Température ambiante, b : Basse Température.

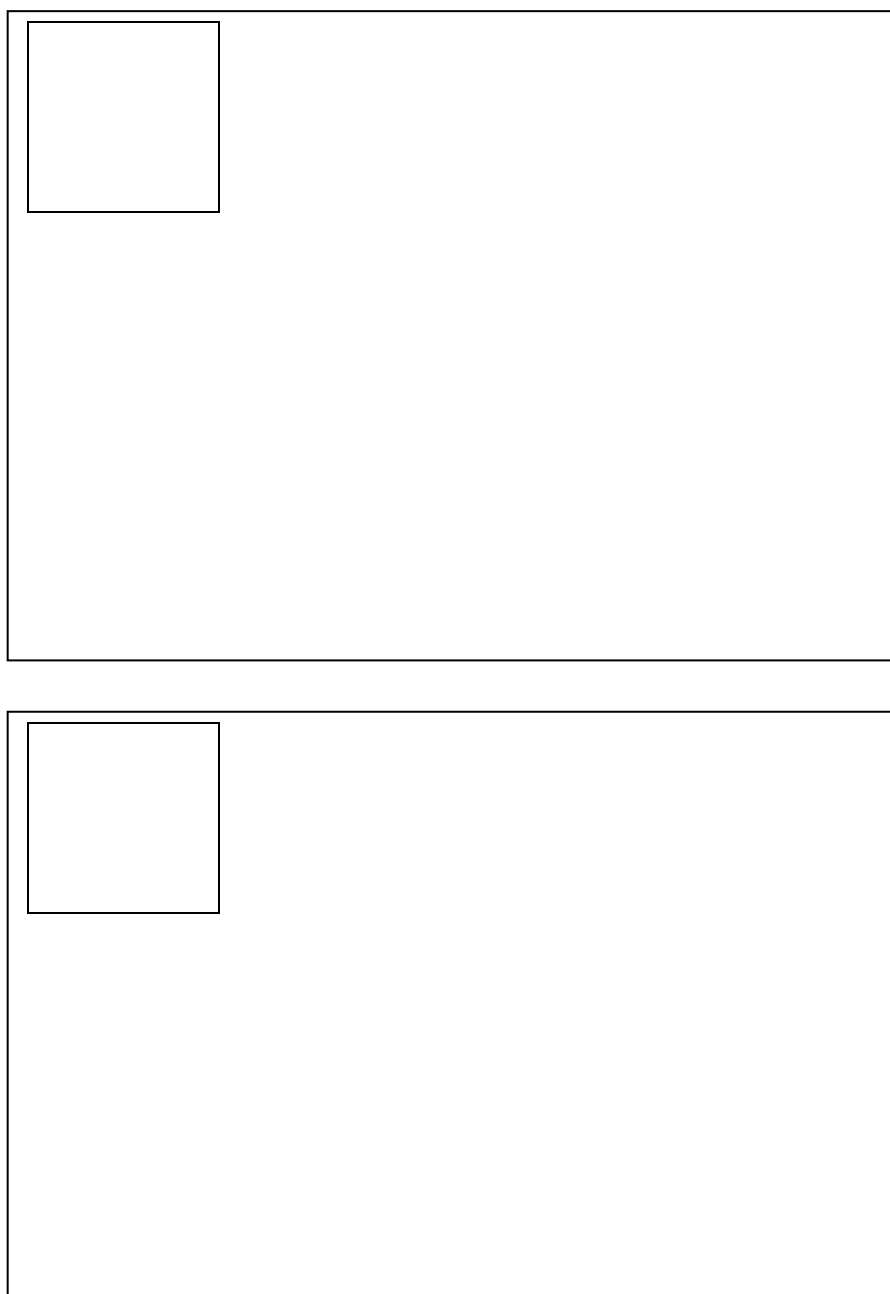
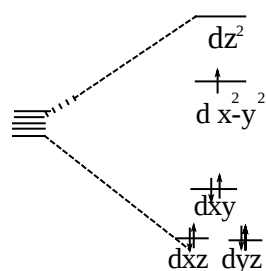
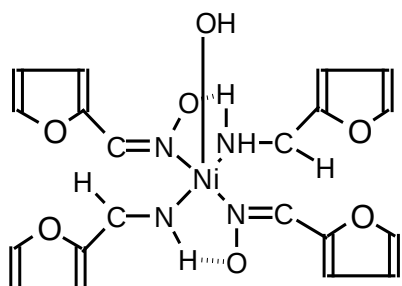


Fig. 49 : Spectre RPE du Complexe H_3^* à l'Etat Solide.
a : Température ambiante, b : Basse Température.

L'ensemble des indications, récoltées à partir de toutes les analyses effectuées sur ces deux complexes, nous a mené à supposer que les échanges redox ligand-métal, déjà signalés lors de la synthèse classique, sont sensiblement activés par la température du milieu réactionnel maintenue à

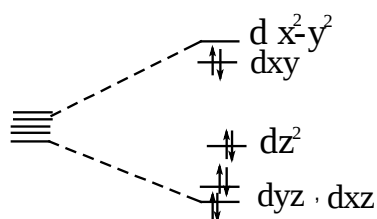
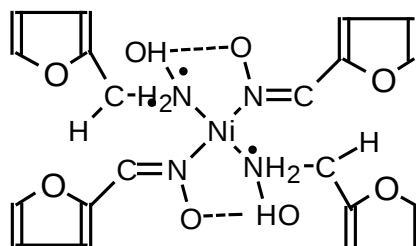
100°C pendant 24 heures. Ces résultats nous permettent également de proposer les structures ci-dessous :



d^7 (bas spin)

Configuration pseudo
pyramidale à base carrée
avec contraction axiale .

C_{4v}



d^8 (bas spin)

configuration carré plan

D_{4h}

III.2. 3. 4. Système Ni – $H_2 L^4$ (H_4 et H_4^*)

A l'instar de l' α -furildioxime, l' α -benzyldioxime, en synthèse hydrothermale, s'est comportée différemment selon que la synthèse est menée en absence de $K_2S_2O_8$ (complexe H_4) ou en présence de ce dernier (Complexe H_4^*) .

Cette différence de comportement s'est traduite par l'isolement, en milieu oxydant, d'un chélate renfermant une forme réduite inhabituelle de l' α -benzyldioxime, en l'occurrence une hydroxylamine.

Les analyses RMN, en plus les constatations IR, nous ont permis de proposer, pour les complexes H_4 et H_4^* les formules brutes respectives suivantes :

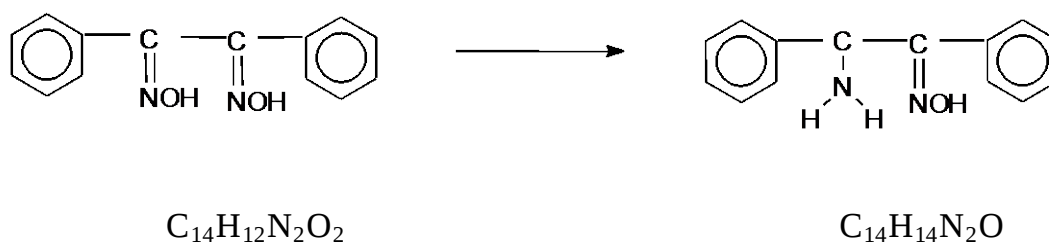


Les valeurs des conductivités molaires $3.28 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}(H_4)$ et $6.31 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ indiquent la nature non électrolytique de ces composés.

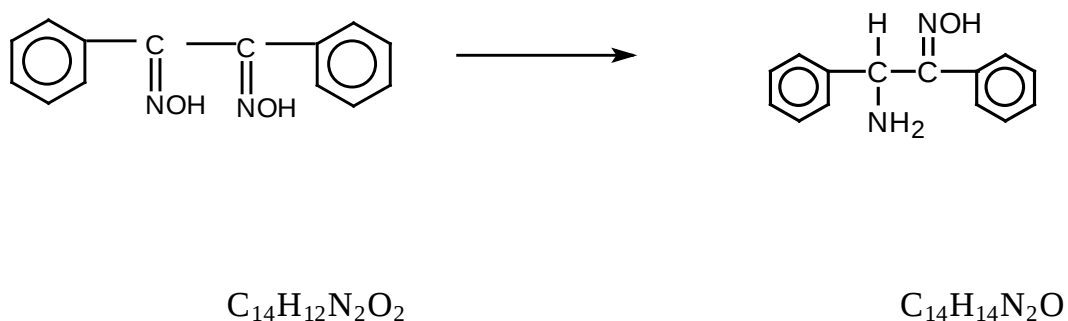
III.2. 3. 4.1. Etude par Spectroscopie IR :

L'investigation par spectroscopie IR a été révélatrice du comportement relativement particulier de l' α -benzyldioxime.

Ainsi, dans le chélate H_4 , l' α -benzyldioxime se retrouve réduite en amine, la même espèce détectée au sein des chélates C_4 et C_4^* isolés lors de la synthèse classique.



Dans le chélate H_4 , la forme réduite de l'oxime est une hydroxylamine.



L'examen des spectres des deux complexes met en évidence les modes vibrationnels de tous les groupements fonctionnels constituant les molécules suscités .

Ainsi , sur le complexe du chélate H_4 (**Fig. 50**) , les bandes localisées à 1497, 1290, 1577 et 1446 , sont assignées respectivement, aux modes de vibrations de valence des liaisons C=N, N-O et du cycle benzénique.

Nous signalerons également que la fonction hydroxylamine, induite par la réduction de l'amine est caractérisée par de nouvelles bandes à 1534, 1140 et 903 cm^{-1} .

La vibration d'élongation de la liaison C-N à 1316 cm^{-1} et celles de la déformation de la liaison C-H dans le plan à 1237 et hors du plan à 668 cm^{-1} , incombent à la fonction amine.

Les vibrations enregistrées entre $2856 - 2926\text{ cm}^{-1}$ reviennent aux vibrations de valence de la liaison C-H. Ceux du cycle se localisent entre 2463 et 3082 cm^{-1} .

La bande large s'étallant entre 3100 et 9500 cm^{-1} peut correspondre aux vibrations de valence des liaisons N-H et OH.

L'eau d'hydratation est signalée par le pic à 3640 cm^{-1} .

Les modes vibrationnels des liaisons Ni-O et Ni-N spécifient la coordination du métal apparaissent , respectivement à 611 et 465 cm^{-1} .

Le spectre du chélate H_4^* (**Fig. 51**) est tout à fait différent et justifie correctement l'existence d'une hydroxylamine en son sein .

Le cycle benzénique est clairement identifiable par ses vibrations spécifiques (celles de vibration du CH) autour de 3000 cm^{-1} , 1586, 1450, 1111, 1048, 990, 837, 692 et 660 cm^{-1} .

La bande , relativement large , à 1542 cm^{-1} convient parfaitement au recouvrement des modes de vibration des liaisons C=C et N-H.

La liaison C-N est spécifiée par ses deux modes , d'intensité moyenne , à 1332 cm^{-1} et 1286 cm^{-1} .

La liaison N-O est identifiée par le pic à 1257 cm^{-1} .

Le groupement amine est également , caractérisé Par les pics à 1172 et 920 cm^{-1} , correspondant aux déformations des liaisons N-H. Les vibrations de

valence, elles, apparaissent sous forme d'épaulement entre 3100 et 3400 cm^{-1} .

Les liaisons métal-ligands sont situées à 510 (Ni -O) et 480 cm^{-1} (Ni-N).

Le pic enregistré autour de 3640 cm^{-1} revient aux molécules d'eau d'hydratation.

Les liaisons O-H peuvent être décrites par le pic à 1214 cm^{-1} .

Cette étude est résumée dans le tableau 26.

Comp	ν OH et/ ou N-H	δ N-H	ν C=C	ν C=N	ν C-N	ν N-O	δ OH	Ni-O	Ni-N
H_2L^4	3200		1600- 1489	1443		1227			
H_4	3100- 3500	1534		1497	1316	1290		611	465
H_4^*	3100- 3400	1542	1542		1332 1286	1257	1214	617	480

Tableau 26: Résultats de l'Etude par IR.

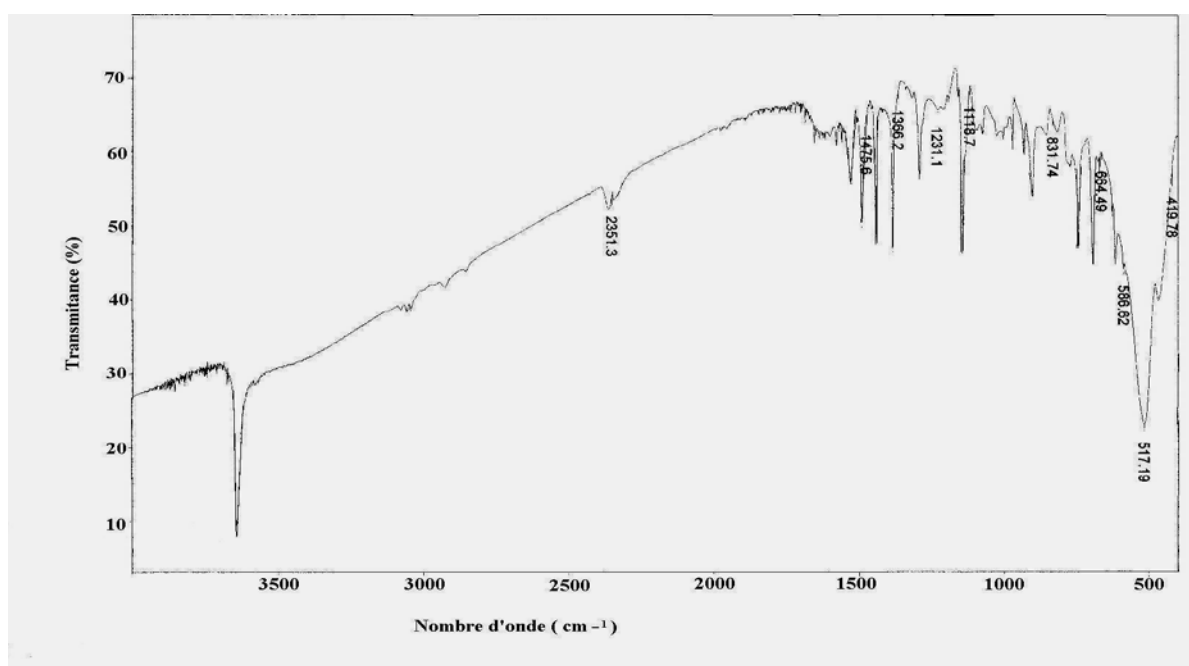


Fig. 50 : Spectre IR de Complexe H_4 en Pastilles de KBr.

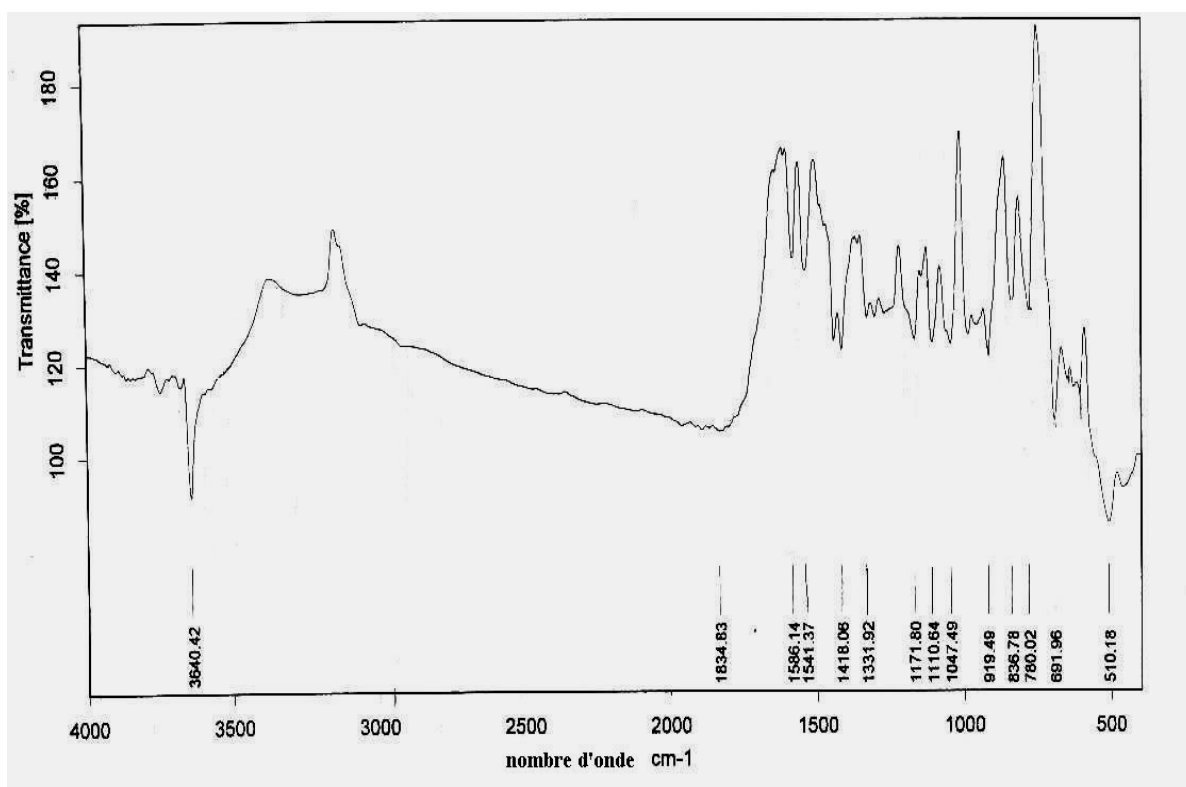
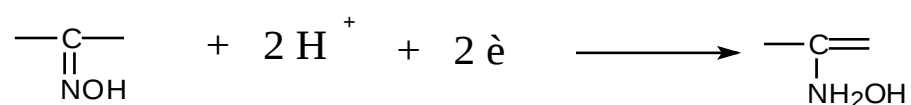
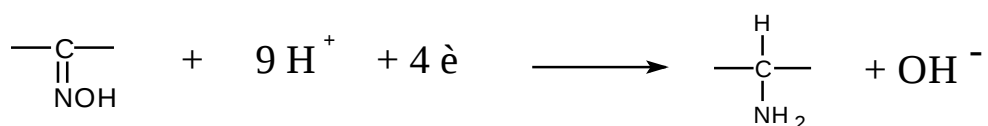


Fig. 51 : Spectre IR de Complexe H_4^* en Pastilles de KBr.

Les réductions de l'oxime en amine dans H_4 et en hydroxylamine dans H_4^* peuvent se résumer comme suit :



III.2. 3. 4. 2. Etude par RMN du proton

Du fait de la complexation, des modifications sont enregistrées sur les spectres des complexes lorsqu'ils sont comparés à celui du ligand libre.

Ces modifications traduisent en changement appréciable au sein de l'oxime .
L'apparition de résonances sur le spectre du complexe H_4 (**Fig. 52**), dans la région du champ forts, initialement absentes sur celui du ligand , en faveur de l'existence d'une fonction amine . Cette dernière, affiche deux résonances , l'une relative au proton $H-C-NH_2$ à 0.9 ppm et l'autre à 1.3 ppm, assignée aux protons NH_2 .

Les cycles benzéniques sont signalés, sur le spectre du chélate H_4 , par les résonances localisées entre 7 et 7.6 ppm.

Le spectre du chélate H_4^* est relativement semblable avec uniquement les résonances des cycles benzéniques entre 7 et 8 ppm et celui des protons NH autour de 0.9 ppm.

L'inobservation, sur les deux spectres des deux complexes , de résonances attribuables aux protons hydroxyliques , laisse supposer un échange rapide de ces dernières avec le solvant de travail ou à leur apparition dans un même domaine de résonances d'autres protons, notamment ceux de H_2O ou ceux du cycle benzénique .

Cette étude, résumée dans le tableau 27, bien que qualitative , corrobore les résultats de l'investigation IR.

Complexe	Attribution	$\delta(\text{ppm})$	Simulé
H_2L^4	Phényl	7.31-7.44	
	$C=N-OH^*$	11.52	
H_4	Phenyl	7-7.6	
	$H-C-NH_2$	0.9	
	$C-NH_2^*$	1.3	
H_4^*	Phenyl	7-8	
	-NH-	0.9	

Tableau 27 : Résultats de l'Etude par RMN du Proton

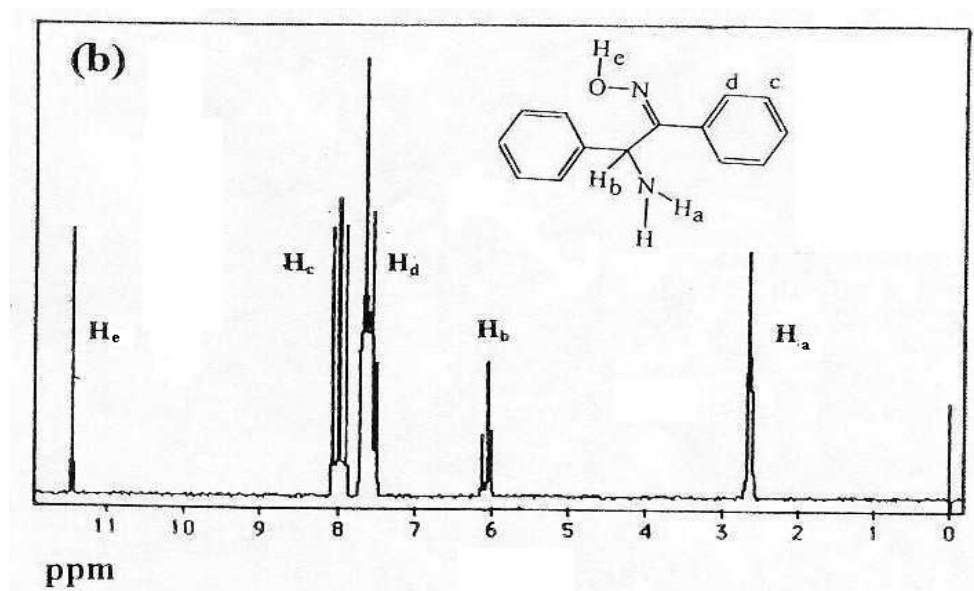
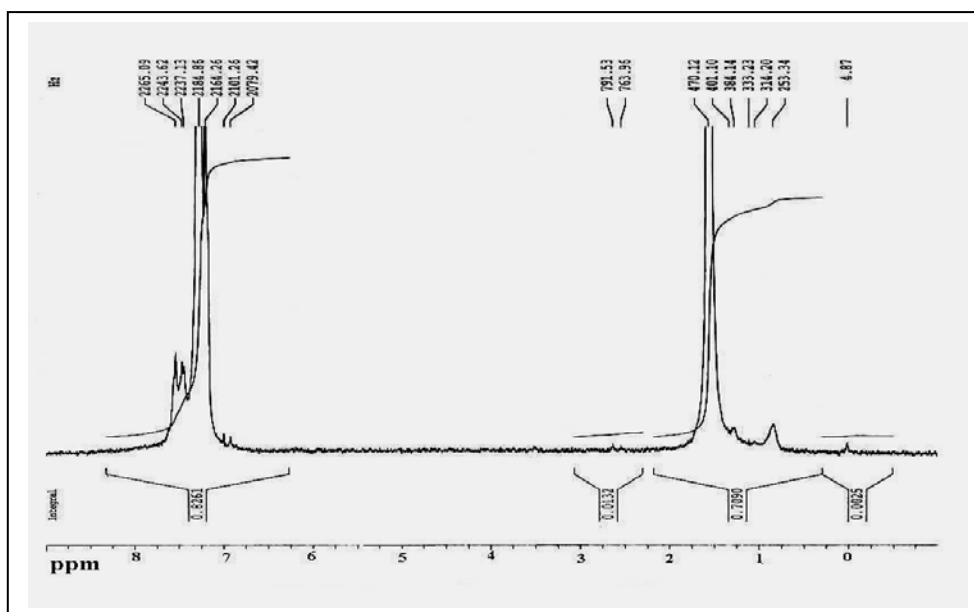


Fig. 52 : Spectre RMN du Proton du Complexes H_4 , en Solution dans le $CDCl_3$.
a) expérimental, b) simulé.

III.2. 3. 4. 3. Etude par UV

Les spectres UV-visible des deux chélates (**Fig. 53**) et (**Fig. 54**), présentent certaines similitudes et confirment un même entourage,

l'occurrence pyramidal à base carrée pour l'ion Ni (III) dans les deux complexes.

Cet environnement est nettement spécifié par les transitions $d \rightarrow d$ intramétalliques qui lui sont caractéristiques et qui s'affichent, sur les deux spectres par les bandes ou les épaulements apparaissant autour de 500, 750 et 990 cm^{-1} .

Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau 28

Complexe	λ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) Affectation	Environnement
H_4	298 $\pi \rightarrow \pi^*$ 344 (2719) $n \rightarrow \pi$ 408(2991)transfert de charge $\text{M} \rightarrow \text{L}$ 540 ep (680) $d \rightarrow d$ 780 ep $d \rightarrow d$ 996 $d \rightarrow d$	Ni(III) d^7 dans un environnement pseudo – pyramidal à base carrée
H_4^*	300 $\pi \rightarrow \pi$ 406(3827)transfert de charge $\text{M} \rightarrow \text{L}$ 500 ep (1096) $d \rightarrow d$ 746 (538) $d \rightarrow d$ 987 $d \rightarrow d$	Ni (III) d^7 dans un environnement pseudo-pyramidal à base carré .

Tableau 28 : Résultats de l'Etude par UV-Visible .

III.2. 3. 4. 4. Etude par RPE

L'examen des spectres RPE (**Fig. 55**) des deux complexes, sont identiques, révèlent un comportement tout à fait inhabituel et inobservable jusqu'à lors.

Le signal isotropique et très large avec un facteur de Landé avoisinant 1.7(1.62 pour H_4 et 1.7 pour H_4^*), nous laisse supposer une dilution de l'espèce paramagnétique Ni (III), c'est à dire très peu d'ions résonnent. Ceci peut être attribué, soit à l'environnement des ligands qui affaiblirait considérablement la résonance de l'espèce paramagnétique (effet cage). Soit à une délocalisation de l'électron célibataire due à une interaction d'échange entre différents ions paramagnétiques.

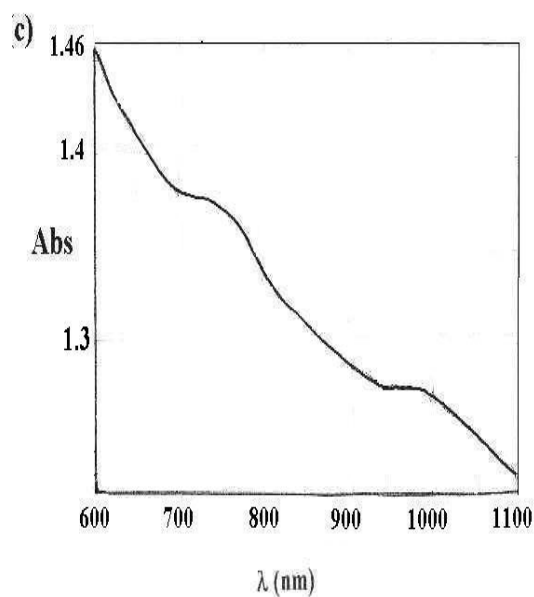
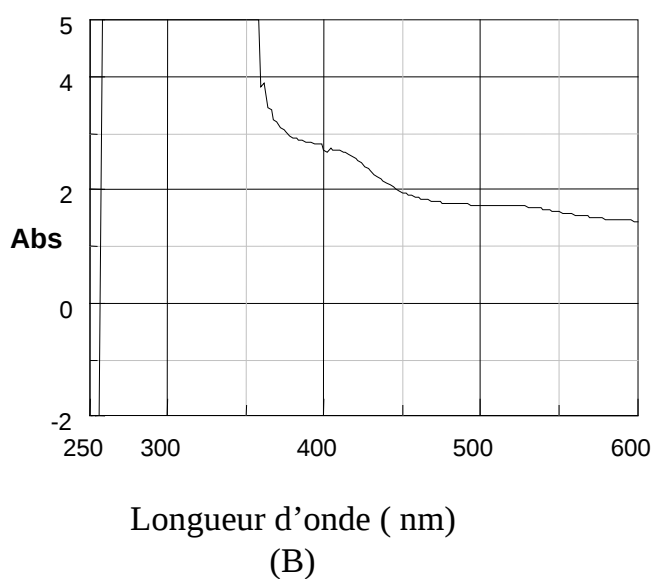
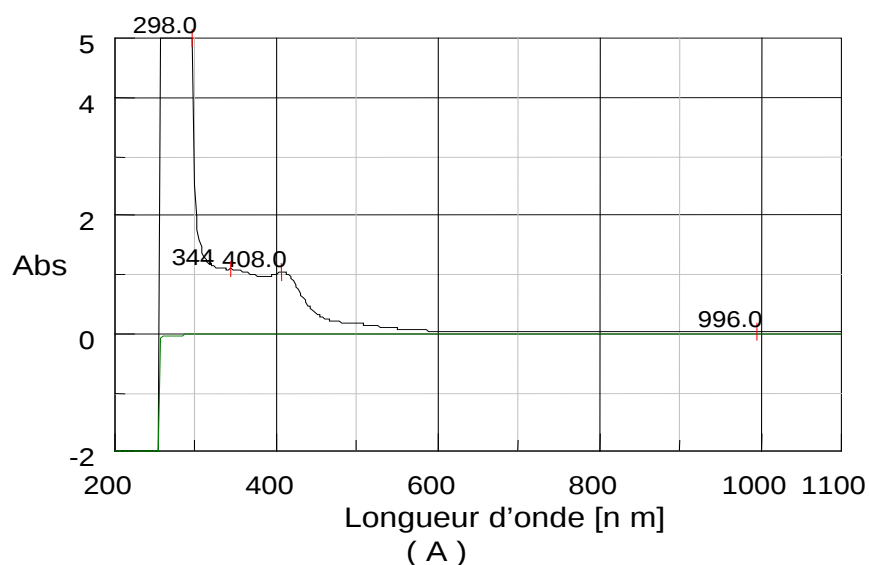


Fig. 53 : Spectres Electroniques d’Absorption du Complexe **H₄** en Solution.

(A) et (B) dans le DMSO.

(C) : Solution Sursaturée dans le DMSO.

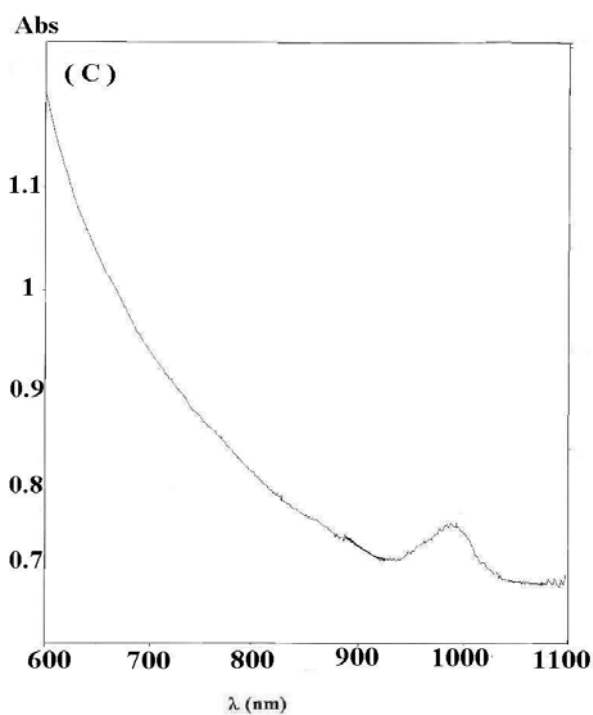
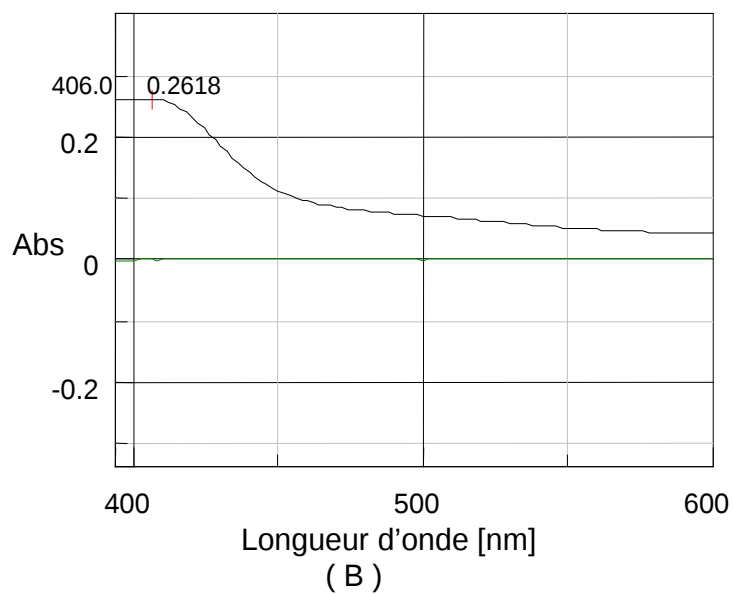
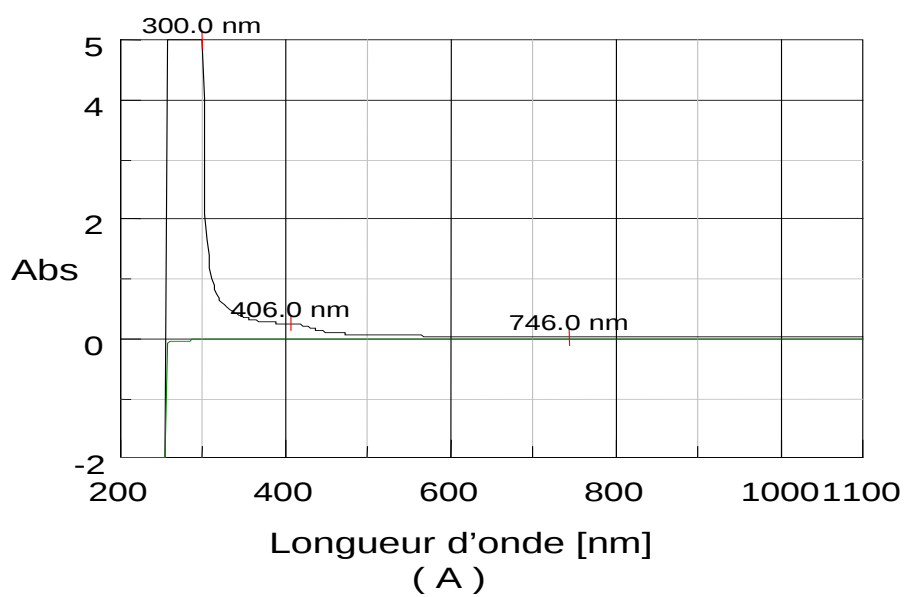


Fig. 54 : Spectres Electroniques d’Absorption du Complexe H_4^* en Solution.
 (A) et (B) dans le DMSO.
 (C) : Solution Sursaturée dans le DMSO.

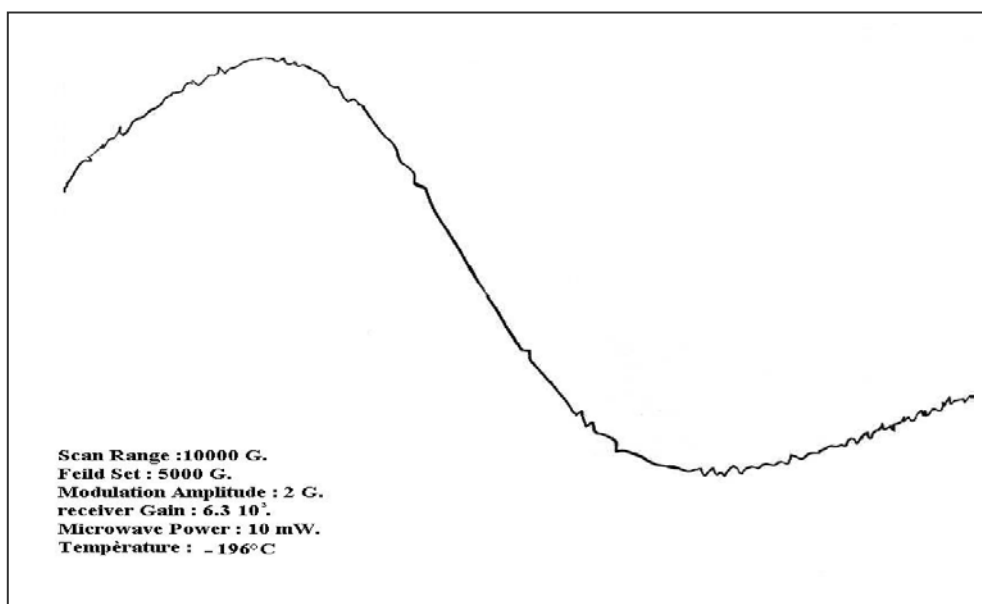
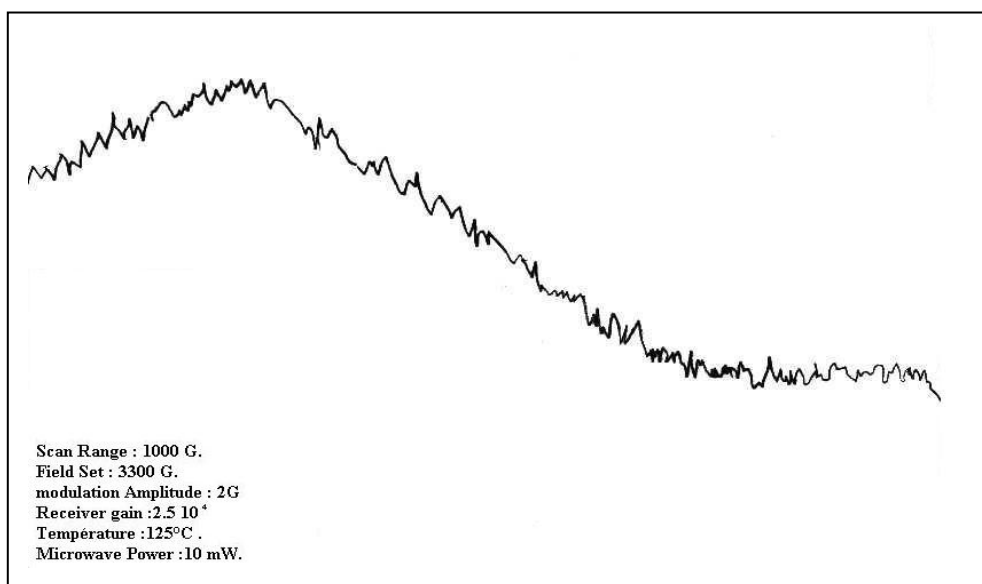
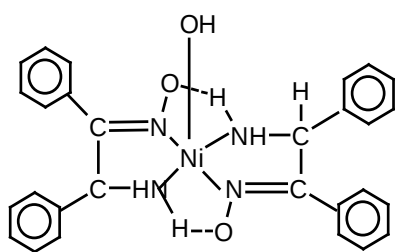


Fig. 55 : Spectres RPE du Complexe H_2 à l'Etat Solide.

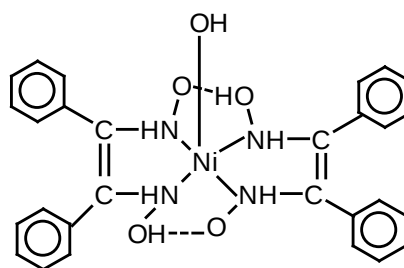
a) Température Ambiante.

b) Basse Température.

L'adjonction de tous les résultats nous permet de proposer les structures suivantes :



H_4



H_4^*

III. 2. 3. 5. Conclusion

Les résultats de cette étude viennent s'ajouter à ceux récoltés lors de la synthèse classique et de l'électrosynthèse.

Ils viennent encore une fois, corroborer l'hypothèse de l'établissement d'échanges redox ligand-milieu réactionnel (eau + éthanol 50% vol) d'une part , et /ou ligand – ion métallique, d'autre part .

Toutes les techniques spectroscopiques instrumentales utilisées se rejoignent pour confirmer la réduction ou le réarrangement des dioximes en amines .

En revendre, l'oxydation du métal est révélée par la résonance paramagnétique électronique qui a permis d'identifier, entre autre, des complexes radicaux π cations, notamment avec l' α -frul dioxime.

L'environnement immédiat du centre coordinateur, dans chaque composé, a été formellement étudié par le tracé des spectres UV-visible ; la position des bandes intramétallique des transitions d-d étant spécifiques à chaque environnement .

Une corrélation est une synthèse des résultats de toutes les analyses ont contribué à prévoir des structures probables aux composés isolés.

En fait, le choix de cette méthode de synthèse a été judicieux puisqu'elle nous a permis d'aboutir aux objectifs visés par son emploi, à savoir, orienter les réactions dont était le siège de milieu réactionnel de synthèse, outre même favoriser et contrôler ces échanges.

Dans cette mesure nous pouvons dire que les résultats obtenus sont satisfaisants et probants.

IV Conclusion

<

A l'issue de cette étude, il nous est permis de dire que le comportement diversifié des dioximes vis à vis de Ni (II) est désormais mieux connu.

Nous avons montré que le caractère oxydant des dioximes, jusque là ignoré ou non pris en compte, a été largement mis en évidence.

En synthèse classique, la caractérisation rigoureuse, par les différentes méthodes spectrales d'analyse (IR, RMN du proton, UV – visible et RPE) des composés isolés à partir des mélanges Ni (II)-oxime, a permis la mise en évidence de l'établissement d'un échange redox, dans le mélange réactionnel, entre le centre coordinateur et les chélatants.

Les oximes réduites en amine ou en imine, selon le cas, ont été parfaitement caractérisées par IR et RMN du proton.

L'état d'oxydation du nickel, dans la majorité des produits isolés, a été formellement identifié par RPE.

La synthèse électrochimique a permis d'isoler des produits purs de Ni (III).

L'inaltérabilité de oximes dans ces produits a été révélée par les techniques spectrales utilisées.

La RPE a permis de confirmer l'allure expérimentale des spectres de l'espèce Ni(III), unique espèce identifiée dans les produits isolés par électrooxydation.

L'absence de la pyridine dans la sphère de coordination de la majorité des complexes indique le fort caractère chélatant compétitif des dioximes par rapport à celui de la pyridine.

En synthèse hydrothermale, et comme il était prévisible, l'augmentation de la température a favorisé et activé les processus redox ligand - milieu réactionnel mentionnée lors de la synthèse classique.

Les produits synthétisés par cette méthode ont montré une certaine originalité et ont mis en évidence un nouveau comportement des oxime : celui de se transformer , parfois , en hydroxylamine ou en nitrile .

De ce fait, ces résultats corroborent tout à fait toutes les hypothèses émises lors la caractérisation des chélates isolés par simple adjonction de l'oxime sur une solution aqueuse métallique.

Les techniques IR et RMN du proton furent très performantes et ont largement contribué à cet effet , en permettant l'identification des espèces dérivées des oximes .

Les interprétations des résultats par RMN ont été optimisées par le tracé des spectres simulés des produits dérivés des oximes .

L RPE, une technique de pointe incontournable dans l'étude des espèces paramagnétiques, fut indispensable pour l'identification de l'état d'oxydation du métal dans les produits isolés .

La spectroscopie UV-visible a permis de révéler l'environnement(pyramidal à base carrée), parfois l'inaccoutumé de l'ion métallique dans les chélates isolés.

Pour conclure, nous pouvons dire qu'il devient évident et clair que la réactivité des oximes vis à vis de l'ion Ni (III) est intimement liée aux conditions expérimentales de synthèse et est subordonnée à plusieurs

paramètres tels la température, la durée de la synthèse et la composition du milieu réactionnel. .

Ce travail a permis de confirmer toutes les hypothèses émises lors des travaux qui lui sont antérieurs [1,2] d'une part, et de montrer, encore une fois, que le comportement des oximes est loin de celui, classique (Coordination de l'oxime sans aucune transformation), mentionné par la littérature (95-97).

Nous pouvons ajouter que notre engagement sur cet sujet de recherche a été largement récompensé , que toutes les initiatives entreprises ont été fructueuses et que les résultats obtenus sont probants et tout à fait encourageants et parfois même ,originaux .

BIBLIOGRAPHIE

- [01] Z. Hank, Thèse de doctorat d'état, « Etude de la Complexation du Nickel par une Série d'oximes, Application à l'Analyse et à la Catalyse », Soutenue le 24 avril 1999 à l'U.S.T.H.B.
- [02] K. Labraoui, Thèse de Magister, « Synthèse et Caractérisation d'une Série de Complexes de Nickel à Ligand Mixte Oxime – Pyridine. Application à la Conversion de H_2O_2 », Soutenue le 15 Mai 2001 à l'U.S.T.H.B.
- [03] E.J.Jr. Subak, V.M. Loyola et D.W. Margeryum, *Inorg.Chem.*, **24**, 4350 (1985).
- [04] C. Walsh et W.H. Orme, *Jhosen Biochemistry*, **26**, 4901(1987).
- [05] A. Bakae et J.H.Espenro, *J.Am.Chem., Soc.* **108**, 5335 (1986).
- [06] J.R. Lancaster, Jr *FEBS Lett.*, **136**, 1655 (1981).
- [07] E.G. Graf et R.K. Tauer, Jr. *FEBS Lett.*, **136**, 1655 (1981).
- [08] M.S. Ram, A. Bakae et J.H. Espenson, *Inorg.Chem.*, **25**, 3267(1986).
- [09] T. Tsukihara, Y. Katsuke, R. Fujimoro et Y. Ishimura, *Bull. Chem. Soc.Jap.*, **45**, 1367(1972).
- [10] D.H. Macartney et N. Sutin, *Inorg, Chem.*, **22** 3530 (1983).
- [11] A. Meshulam, H. Cohen et D. Myerstein, *Inorganica Chimica Acta.*, **273**, 184 (1998).
- [12] A.Dobz, I.O. Fritsky, A. Karaczyn, H. Kolowski, T. Yu-Sliva et J. Swiatek - Kozlwska, *J. Chem. Dalton Trans.*, 1089(1998).
K.
- [13] D. H. Macantrey et A. McAuley, *Can. J. Chem*, **61**, 103 (1983).
- [14] J. Lati et D. Mereystein, *Inorg. Chem.*, **11(n°10)**, 2397(1972).
- [15] P. J. Chmielevski, L.Latos - Grazynski, *Inog.Chem.*, **33**, 1992(1994).
- [16] A.G. Lappin, D. P. Marton et P. Osvath, *Inorg. Chem.*, **24**, 4187 (1985).
- [17] D. H. MaCartney et A. McAuley, *Can. J.Chem.*, **60**, 2625(1982).

- [18] S. Mukhopadhyay et D. Ray, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **2**, 265(1995).
- [19] A.G. Lappin, M.C. M. Laranjeira et R. P. Peacock, Inorg. Chem., **22**, 786 (1983).
- [20] S. Bhattacharya, M. Ali, S. Gandopadhyay et P. Banerjee, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2645 (1996).
- [21] S. Mandal et E. S. Gould, Inorg. Chem. , **34**, 3993, (1995).
- [22] W. Levason et C. A. McAuliffe, Coord. Chem. Rev. , **12**, 151(1974).
- [23] E.I. Baucom ET R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **93** (n°24), 6469(1972).
- [24] A.G. Lappin, M.C. Laranjeira et L. Younde-Owei, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **8**, 721(1981).
- [25] D.H. Macartney et A. McAuley, Inorg. Chem., **22**, 2062(1983).
- [26] M. Pacholska, P.I. Chmielewski et L. Latos-Grazynski, Inorganica Acta, **273**, 184 (1998).
- [27] E. Kent et M.T. Mocella, J. Am. Chem. Soc., **97**, 4238 (1975).
- [28] W. Bal, M.I. Djura. D.W. Margerum, E.I. Gray, M.A. Mazid, R.T. Tom, E. Nieboer et P.T. Salder, J. Chem. Soc. Commun., 1290 (1994).
- [29] S.B. Chondhury, D. Ray et A. Chakravorty, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1**, 107(1992).
- [30] S.B. Baral et A.G. Lappin, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **10**, 2213 (1985).
- [31] J. Seth, V. Palaniappan et D.F. Bocian, Inorg. Chem., **34**, 2201 (1995).
- [32] S. Mandal, R.N. Bose, J.W. Reed et E.S. Gould, Inorg. Chem. **35**, 3159 (1996).
- [33] J. F. Wang, K. Kumar et D. W. Margerum, Inorg. Chem, **28**, 3481(1998).
- [34] K. Nag et A. Chakravorty, Coord. Chem. Rev. , **33**, 87 (1987).
- [35] M. P. Suh, E.Y. Lee et B.Y. Shim, Inorganica Chimica Acta , **269** , 337(1998).

- [36] S. Bhattacharya et Gandopathyay, *Coord. Chem. Rev.*, **170**,47(1998).
- [37] A. EL-Dissouky et A.Z. ELSonbati, *Trans. Met. Chem.*, **12**,14 (1987).
- [38] E. Zeigerson, I. Bar, J. Bernstein, I. J. Kirshenbaum et D. Meyerstein, *Inorg Chem.*, **21**,73 (1982).
- [39] G. Musie, J. H.Reibenspies et M. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **37**,302 (1998).
- [40] J. G. Mohanty et A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **15** (n°11), 2912 (1976).
- [41] S. B. Chondhury, M. A. Presler, S. A. Mirza, R. O. Day et M. J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **21**,3501 (1982).
- [42] B. Russel, S. Drago et E. I. Baucom, *Inorg. Chem.*, **11** (n°9) ,
- [44] E. Zeigerson et G. Ginzeburg, *Inorg. Chem.*, **20**, 3988 (1981).
- [45] J.G. Mohanty, R. P. Singh et A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **14**(n° 9), 2178(1975).
- [46] B. de Castro et C. Frein, *Inorg. Chem.*, **29** (n°25), 5113 (1996).
2064(1972).
- [43] J. Lati et. D. Meyerstein, *Inorg.Chem.*, **11**(n°10), 2393 (1972).
- [47] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale Tome (XVII)*, Masson et Cie Paris, 1963, p.744.
- [48] C. K. Murray et D. H. Margerum, *Inorg. Chem.*, **21**, 3501 (1982).
- [49] R. L. Prasad, R. C. Aggarwal et R. Bala, *Trans. Met. Chem.*, **15**, 379 (1990).
- [50] T. L. Pappenhagen, W. R. Kennedy, C. P. Bowers et D. H. Margerum, *Inorg. Chem.*, **24**, 4356 (1985).
- [51] J. Lewis et R. G. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry, Principals and Methods* Interscience Publishers Inc., New-York, 1960, p. 403.
- [52] S. Serin, B.S. Oksal et O. Serindag, *Synth. React. Inorg. Met .- Org. Chem.*, **22** (n° 2 – 3), 195 (1992).

- [53] H. C. Sevinder, E. Ozcan et R.Mirzaoglu, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., **22 (n°10)**, 1581 (1992).
- [54] J. Lewis et R.G. Wilkins, Modern Coordination Chemistrey Principls and Methods, Interscience Publishers Inc., New York, 1960, p. 288.
- [55] R.K. Panda, S.Arya et G. Neogi, J.Chem. Soc. Dalton Trans., **12**, 1225 (1983).
- [56] Z. Hank, S. Boutamine , M.E. Brik ,M. Meklati et O. Vittori ,Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem., **4**, 577 (1999).
- [57] Z. Hank, S. Boutamine, M. Meklati ET O.Vittori, Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem, **27(9)**, 1315 (1997).
- [58] W. Bal, M.I. Djuran, D.W. Margerum, E. TGray M. A. Mazid , R.T. Tom, E.N ;eboer and P. J. Solder .J.Chem. Soc., Chem . Comun., **1994**, 1889 (1890).
- [59] Y. Kuwamura et J. Yamouchi ; Bull. Chem. Soc., Jpn., **68** (1995) 3041-3047.
- [60] C. Freire, B. Castro ; J. Chem. Soc. Dalton Trans ., **1998**, 1491-1488.
- [61] R.M. Silverstein , G.C. Bassler et T.C. Morill, Spectrometric Identification of Organic Compounds. Fifth Edition. John Wiley and Sons, Inc ; New-york , p.186.
- [62] L.Banci .A.Bencini, A.Dei et D.Gattechi, Inorg. Chem., **20**, 393 (1981).
- [63] M. Simek, Coll, Czech. Chem. Commun., **27**, 220 (1962).
- [64] K.Burger, in H.A.Flaschka et A..J. Barnard. jr., Chelates in Analytical Chemistry, Vol **II**, Dekker New -york 1969,p.179.
- [65] I.N. Marov, E.K. Ivanova .A.T. Panivlov et V.P. Lunera, Russ.J.Inorg. Chem., **20**, 67(1975).
- [66] Y.u. A.Zolotov et G.E. Vlasova, Zh. Anal. Khim., **28**, 1540 (1973).
- [67] S.B.Chondhury., D.Ray et A.Chakravotty, J.Chem. Soc. Dalton Tans., **1**, 107 (1992).
- [68] S. Mukhopadhyay et D. Ray, J. Chem. Soc Dalton Trans., 265(1995).

- [69] S. A.Jacobs et D.W. Mergerum, Inorg.Chem., **23**, 1195(1984).
- [70] C. K Murray et D.W. Margerium, Inorg. Chem., **21**, 4187(1982).
- [71] A. El-Dissouky et A.Z. El Sonbati, Trans. Met. Chem., **12**, 14 (1987).
- [72] R.I. Hainen et A. McAuley, Coord. Chem Rev., **39**, 77(1981).
- [73] E. Zeirgerson et G. Ginzburg, J.Chem. Soc. Chem. Commun., 241 (1979).
- [74] W. Feikncht, H.R. Christen et H. Studer, Z. Anorg. Chem., **283**, 88 (1956).
- [75] W.Bal, M.I. Djuran, D.W. Margerum, E.T. Gray M.A. Mazid , R.T. Tom, E.N ;eboer and P. J.Solder . J.Chem. Soc., Chem .Comun ., **1994**, 1889 (1890).
- [76] Y. Kuwamura et J. Yamouchi ; Bull. Chem. Soc., Jpn., **68** (1995) 3041-3047.
- [77] W. J. Geary, Coord. Chem. Rev., **7**, 81 (1971).
- [78] J.E Wertz et J.R. Bolton. Electron Spin Resonances Elementry Theory and Practical Application. Mc Graw. Hill Inc. 1972, p. 292.
- [79] M. Achache, Thèse de Magister , Synthèse et caractérisation des alumino phosphate et Dérivés des structures A.F..I(ALPO₅-5, MAPO-5 et SAPO-5), A.E.L. (ALPO₅-11 MAPO-11 et SAPO-11 et CHA), (SAPO- 354)), Soutenue le 1 décembre 1998, à l' U.S.T.H.B.
- [80] R.M. Silverstein. G.C.Bassler et T.C. Morill, Spectrometric Identification of Organic Compounds. Fifth Edition. John Wiley and Sons, Inc ; New-york. p. 87.
- [81] V. Pamchechok, V. Klotilov ; W. Addison, J. Prushan, J. Bucher et K.Thomsen., Inorg. Chem., 1999,38, 1759 – 1766.
- [82] M.V.George et K.S. Bachandra, Chemical Rewies., **75 (n°4)**, 1975.
- [83] E.A. Cotton et G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Second Edition, Interscience Publishers. John Wiley and Sons , New- york , 1968, p.882.

- [84] T.Garasano, M.B.Palma-Vittorelli, M.U.Palma et F.Persion ,
Paramagnetic Resonance, Prac. Intern. Cong., First, Jerusalem, **2**, 582
(1962).
- [85] J.E. Wertz et J.R. Bolton . Copyright Electron Spin Resonances
Elementry Theory and Practical Application. Mc Graw. Hill Inc. 1972,
P. 291.
- [86] K. Henderson, E. Bouwman , L. Spek, et J. Reedjik, Inorg. Chem. **36**,
4616-4617(1997).
- [87] Y. Tian, C. Duan , Z. Lu ,X. You et T.C. W. Mak,
- [88] A. El-Bindary et A. Z. El-Sounbati, Polish J. Chem., **74**, 615 (2000).
- [89] P. B. Ayscouh, Electron Spin Resonance in Chemistry, Matheuen,
London, 1967, p. 37.
- [90] J. M. Assour, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4701 (1965).
- [91] A. L. Balch, F. Rohscheid et R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2301
(1965).
- [92] P. Kneisman, R. Marsh, J. R. Peer et H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., **90**,
1067 (1968).
- [93] A. Wolberg et J. Manassen, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2982 (1970).
- [94] N. Kichou, H. Hebbache, Z. Hank, S. Boutamine, M. Meklati et
O. Vittori, Fourth International Conference of Electro Catalysis
(ECS'02) Como, Italie 23 - 25 Septembre 2002 et soumise au Journal
Electro Chimica.
- [95] R. Sirvastava, E.C. Lingafelter et P.J. Jain , Acta Cryst . **22**, 922
(1967).
- [96] L.E. Godycki et R.E. Rundle et Acta Cryst., **6**, 487(1953).
- [97] R.K. Murman et E.O. Schlemper, Acta Cryst, **23**, 667(1967).

