

N° d'ordre : 25/2013-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

“HOUARI BOUMEDIENE”

Faculté de Chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Physique des Matériaux Inorganiques**

Par : **M^{elle} HAMRANI Ouiza**

Sujet :

**Etude de la Réactivité de Certaines Molécules Organiques
Fonctionnalisées sur des Métaux de Transitions Divalents.
Synthèse et Application.**

Soutenue publiquement le 13/06 /2013, devant le jury composé de:

Mme K. ABDMEZIEM	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme Z. HANK-KERKOUCHE	Professeur à l'USTHB	Directrice de mémoire
Mme M. HAMADENE	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mme S. BOUZROURA	Maitre de Conférences A à l'USTHB	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu le Dieu tout puissant de m'avoir donné courage et patience afin d'accomplir ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au « Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale » de la Faculté de Chimie de l'USTHB, au sein de l'équipe de « Chimie Inorganique ».

*Je remercie chaleureusement ma directrice de mémoire, Madame **Z. Hank-Kerkouche**, Professeur à l'USTHB, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance de m'avoir dirigée patiemment et développé en moi l'esprit de recherche et le goût du travail bien accompli. Je la remercie vivement pour ses conseils permanents.*

*Je remercie sincèrement Madame **K. Abdmeziem**, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence du jury de ce mémoire. Je tiens à la remercier pour son aide et ses conseils.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à Madame **M. Hamadene**, Professeur à l'USTHB et Madame **S. Bouzroua**, Maître de conférences A à l'USTHB, qui me font l'honneur d'examiner ce mémoire. Leurs critiques et suggestions seront certainement constructives.*

*Je tiens à remercier Madame **S. Boutamine** pour son soutien et ses encouragements.*

*Je tiens à remercier mes collègues **Yasmina Roumila** et **Radia Bagtache** pour leur aide et leur soutien.*

*Un grand merci également à mes collègues **Nora, Hennia, Hania, Assia, Wahiba** et **Djafar** pour leur aide.*

Je n'oublie pas de remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce document.

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

✚ Mes très chers **parents** pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis et l'intérêt qu'ils n'ont cessé de porter à mes études. Je les remercie pour leur amour, leur confiance et surtout pour tout le soutien qu'ils m'ont toujours témoigné pendant mes études. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

✚ Mes très chères sœurs **Naima** et **Samira**

✚ Mes très chers frères **Mohamed, Bachir, Kamel, Toufik, Adel** et **Arezki**

✚ Ma grande mère, mes oncles et mes tantes ainsi que leurs enfants.

✚ Ma très chère amie et copine de chambre **Fazia**. Tous les moments que nous avons partagés à l'USTHB et à El Alia et toutes les discussions qu'on a eues resteront de beaux souvenirs gravés à jamais.
Merci pour ton amitié, ton soutien, ton écoute et tes conseils précieux.

✚ Mes collègues du laboratoire l'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie (USTHB) : **Yasmina, Noura, Radia, Assia, Wahiba, Hennia, Hania, Larbi** et **Djafar**. Pour leurs aides, gentillesse, conseils et encouragements. Merci de m'avoir accueillie parmi vous.

✚ **Yasmina** merci pour ton soutien, ton amitié, ton écoute et pour toutes tes conseils
Merci pour tous les beaux moments que nous avons passé ensemble au labo.

✚ **A Souad**, doctorante à l'USTHB.

✚ A tous mes **amis** et tous ceux qui me sont chers.

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale	1
Bibliographie.....	3
Partie 1 : Techniques expérimentales de caractérisation.....	5
1.1. Méthodes physiques et chimiques d'analyse.....	5
1.1.1. Analyse élémentaire (CHN).....	5
1.1.2. Point de fusion.....	5
1.1.3. Conductimétrie.....	5
1.1.4. Etude gravimétrique	6
1.1.5. Analyse thermogravimétrique ATG.....	6
1.2. Méthodes spectrales d'analyse.....	7
1.2.1. Spectroscopie infrarouge	7
1.2.2. Résonance magnétique nucléaire.....	12
1.2.3. Spectrophotométrie ultraviolette.....	18
Bibliographie.....	29
Partie 2 : Synthèse et caractérisation des complexes.....	30
2.1. Synthèse des complexes	30
2.1.1. Partie expérimentale.....	30
2.1.2. Synthèse des complexes	30
2.2. Caractérisation des ligands.....	32
2.2.1. Thiosemicarbazide TSC:(HL ¹).....	32

2.2.2. Urée U :(H_2L^2).....	35
2.3. Caractérisation des complexes.....	37
2.3.1. Complexe Co^{2+} TSC	39
2.3.1.1. Par spectroscopie IR	39
2.3.1.2. Par RMN du proton.....	40
2.3.1.3. Par spectrophotométrie UV-visible.....	41
2.3.1.4. Par ATG..	42
2.3.2. Complexe Ni^{2+} TSC	44
2.3.2.1. Etude Par spectroscopie IR.....	44
2.3.2.2. Par RMN du proton.....	45
2.3.2.3. Par spectrophotométrie UV-visible.....	45
2.3.2.4. Par ATG	48
2.3.3. Complexe Cu^{2+} TSC	50
2.3.3.1. Etude Par spectroscopie IR	50
2.3.3.2. Par spectrophotométrie UV-visible.....	51
2.3.3.3. Par RMN du proton	52
2.3.3.4. Par ATG	53
2.3.4. Complexe Zn^{2+} TSC	54
2.3.4.1. Etude Par spectroscopie IR.....	54
2.3.4.2. Etude par spectrophotométrie UV-visible	56
2.3.4.3. Etude Par RMN du Proton.....	56
2.3.4.4. Par ATG	57
Conclusion.....	58
Bibliographie.....	59
Partie 3 : Etude du comportement catalytique des complexes.....	61
Introduction.....	61

3.1. Catalyse par les complexes de coordination.....	61
3.2. Les catalyseurs des réactions biochimiques.....	63
3.3. Partie expérimentale.....	65
3.4. Résultats et Discussions.....	66
3.5. Interprétation et mécanisme réactionnel.....	69
Conclusion	74
Bibliographie.....	75
Conclusion générale.....	77

LISTE DES ABREVIATIONS

TSC(HL¹): Thiosemicarbazide

U(H₂L²): Urée

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RMN¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du Proton

IR : Spectroscopie Infrarouge

UV-Visible : Spectrophotométrie ultraviolette

ATG : Analyse Thermogravimétrique

T1 : Complexe de Fer (II) Thiosemicarbazide

T2: Complexe de Cobalt (II) Thiosemicarbazide

T3 : Complexe de Nickel (II) Thiosemicarbazide

T4 : Complexe de Cuivre (II) Thiosemicarbazide

T5: Complexe de Zinc(II) Thiosemicarbazide

DMF: Diméthylformamide

DMSO: Diméthylsulfoxyde

TMS: Tétraméthylsilane

Imid : Imidazole

Comp. : Complexe

TCL : Théorie du champ du ligand

TOM : Théorie des orbitales moléculaires

RPE : Résonance paramagnétique électronique

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 :	Terme spectroscopique et l'éclatement correspondant à chaque configuration dans un champ de ligands.	24
Tableau 2.1 :	Liste des réactifs utilisés.....	30
Tableau 2.2 :	Conditions opératoires de synthèse et notation des complexes.....	31
Tableau 2.3 :	Principales bandes de vibrations IR de la TSC	32
Tableau 2.4 :	Propriétés physico-chimiques des complexes.....	37
Tableau 2.5 :	Résultats de l'analyse élémentaire.....	37
Tableau 2.6 :	Résultats de l'étude par Infra-Rouge du complexe T2.....	40
Tableau 2.7 :	Principales bandes de vibrations IR du complexe T4	51
Tableau 2.8 :	Principales bandes de vibrations IR du complexe T5	55
Tableau 3.1 :	Résultats de l'étude catalytique dans la dismutation de H ₂ O ₂	68

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Principe de l'ATG ; a : représentation schématique d'un appareil ATG (type Setaram TG-DTA 92 B) (le circuit de refroidissement a été omis) ; b : allure d'un spectre ATG	7
Figure 1.2 :	Domaine des radiations IR.....	8
Figure 1.3 :	Principe de la spectroscopie IR.....	8
Figure 1.4 :	Allure d'un spectre IR (a) et attribution des pics (b).....	11
Figure 1.5 :	Principe d'un spectromètre R.M.N.....	13
Figure 1.6 :	Allure du spectre RMN du proton de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (molécule prise comme exemple).....	13
Figure 1.7 :	Spectre RMN de ^1H du l'éthanoate de méthyle.....	14
Figure 1.8 :	Intégration du spectre RMN du méthanoate d'éthyle.....	15
Figure 1.9 :	Spectre RMN de ^1H du bromobutane.....	17
Figure 1.10 :	Représentation de quelques déplacements chimiques de ^1H	17
Figure 1.11:	Principe d'un spectrophotomètre UV-visible.....	18
Figure 1.12 :	Allure générale d'un spectre UV-visible.....	19
Figure 1.13 :	Types de déplacements d'une bande d'absorption.....	20
Figure 1.14 :	Allure générale du spectre d'un complexe.....	21
Figure 1.15 :	Diagrammes d'Orgel.....	25
Figure 1.16 :	Diagramme de Tanabé-Sugano pour la configuration d^6	26
Figure 2.1.:	Spectre IR de la thiosemicarbazide	33
Figure 2.2:	Spectres RMN de ^1H simulé de la thiosemicarbazide	33
Figure 2.3:	Spectre UV-visible de la TSC à l'état solide.....	34

Figure 2.4 :	Courbe ATG, DTG de la thiosemicarbazide.....	34
Figure 2.5 :	Spectre IR de l'urée	35
Figure 2.6 :	Spectre RMN du ^1H de l'urée dans un mélange acétone-DMSO	36
Figure 2.7 :	Spectre UV-visible de l'urée à l'état solide.....	36
Figure 2.8 :	Spectre IR de complexe Co^{2+}TSC	39
Figure 2.9 :	Spectre RMN de ^1H du T2 dans le DMSO.....	40
Figure 2.10 :	Spectre UV-visible du complexe T2 à l'état solide.....	41
Figure 2.11 :	Spectre électronique d'absorption de complexes T2 en solution dans l'acétonitrile.....	41
Figure 2.12 :	Diagramme Tanabe-Sugano pour les complexes octaédrique d^7	42
Figure 2.13 :	Courbe ATG, DTG du complexe T2.....	43
Figure 2.14 :	Structure du complexe T2.....	43
Figure 2.15 :	Spectre IR du complexe T3.....	44
Figure 2.16 :	Spectre RMN de proton du T3 dans DMSO.....	45
Figure 2.17 :	Spectre de réflectance diffuse du complexe T3 à l'état solide.....	46
Figure 2.18 :	Diagramme Tanabe-Sugano pour les complexes d^8 tétraédriques ($B_0 = 1080 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 4B$).....	47
Figure 2.19 :	Courbe ATG, DTG du complexe T3.....	48
Figure 2.20:	Courbe ATG, DTG de la thiosemicarbazide.....	48
Figure 2.21 :	Structure du complexe T3.....	49
Figure 2.22 :	Spectre IR de complexe Cu^{2+}TSC	51
Figure 2.23 :	Spectre UV-visible du complexe T4 à l'état solide.....	52
Figure 2.24 :	Spectre RMN de proton du complexe T4.....	53
Figure 2.25 :	Courbe ATG, DTG du complexe T4.....	53
Figure 2.26 :	Structure du complexe T4.....	54
Figure 2.27 :	Spectre IR du complexe T5	55

Figure 2.28 :	Spectre électronique d'absorption du complexe T5.....	56
Figure 2.29:	Spectre RMN de proton du complexe T5.....	57
Figure 2.30 :	Courbe ATG, DTG du complexe T5.....	57
Figure 2.31 :	Structure du complexe T5.....	58
Figure 3.1 :	Effet de la masse du catalyseur sur le processus de dismutation.....	66
Figure 3.2 :	Effet de l'ajout d'imidazole sur les courbes catalytiques	67
Figure 3.3 :	Courbes catalytique en présence de pyridine (Mc= 10 mg (30 minutes de réaction)).....	68
Figure 3.4 :	Spectre UV-visible des complexes T2 et T4 avant et après ajout du peroxyde d'hydrogène.....	72

Introduction

Introduction

La chimie de coordination moderne est fondée sur les travaux d'Alfred Werner. Les travaux de ce dernier se rapportent à la stéréochimie des complexes de métaux de transition. Depuis, les complexes métalliques ont été énormément étudiés (Shriver D.F., & Atkins P. W., 2001; Montgomery J., 2001 ; Smith D. R., 1996 ; Casas J.S, et al., 2001 ; Casellato et al., 1977 ; Pember et al., 1986).

On considère qu'un complexe est un édifice chimique dans lequel l'ion métallique (acide de Lewis) se trouve au centre d'un polyèdre dont les sommets sont occupés par les ligands ou coordinats. Les ligands sont des atomes, des anions ou des molécules qui jouent le rôle de donneurs d'électrons (base de Lewis).

L'importance des complexes métalliques s'est accrue du fait de la diversification de leur utilisation notamment dans la synthèse organique, la catalyse, l'étude bioinspirée et biomimétique des sites actifs des métalloprotéines, l'industrie pharmaceutique, la conception de nouveaux matériaux (Kahn, 1988 ; Gherab, 2011), la métallurgie et l'environnement

Parmi les métaux de transition possédant une chimie de coordination diversifiée, le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel(Ni), le cuivre(Cu) et le zinc(Zn) ont été largement étudiés. Cependant, pendant longtemps les travaux publiés ont porté sur des ligands à base d'oxygène et d'azote. Quant aux complexes à ligands soufrés tels que la thiosemicarbazide et ses dérivés, ils n'ont suscité l'intérêt des chimistes qu'ultérieurement. L'utilisation de la thiosemicarbazide comme complexant n'est signalée que vers les années 40 (Jensen, 1934).

Une recherche bibliographique approfondie montre que la chimie de coordination des thiosemicarbazides est un sujet de recherche vaste (Koksharova & Parovik, 2004; Koksharova, 2004; Hamada et al., 2006; El-Metwally et al., 2006; Suni, 2006; Mostafa, 2007 ; Hassanien et al., 2008; Balya et al., 2008; El-Asmy et al., 2009; Torres & Dilworth, 2009; Raman et al., 2010; El-Metwaly & Refat, 2011; Santhakumari et al., 2011; Plech et al., 2011; Adly, 2011; Santhakumari et al., 2012; Amin & Yamany, 2012; Refat & El-Metwaly, 2012) et intéressant car ces composés présentent une large gamme de propriétés biologiques et thérapeutiques allant du produit anticancéreux, à l'antibactérien (Shen et al.,1997), à l'antifongique, à l'antipaludéen et à l'antiviral (Pandeya & Dimmock, 1993; Ramadan & El-Naggar, 1996; Seleem et al., 2005; Dilovic et al., 2008; Poyraz et al., 2008; Akbar Ali &

Livingstone, 1974; West et al., 1991). D'autre part, ils forment des complexes fortement stables et intensément colorés qui sont employés pour la détermination spectrophotométrique des ions métalliques dans différents milieux (West et al., 1993; Saad et al., 2007).

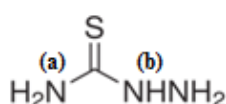
Les thiosemicarbazides sont des ligands polyvalents et la flexibilité de leur chaîne moléculaire leur confère une grande variété de modes de coordination. Néanmoins, la coordination bidente semble être la plus fréquente, coordination réalisée par l'intermédiaire des groupes NH_2 et $(\text{C}=\text{S})$ (Iman, 2007).

Dans le présent travail, nous avons revisité l'activité de la thiosemicarbazide (TSC) sur Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) et Zn(II) en incorporant un second ligand azoté, en l'occurrence l'urée (U). L'intérêt de l'introduction d'un second ligand au milieu réactionnel est de favoriser la formation de complexes à ligands mixtes ou polymétalliques dont les propriétés physicochimiques sont tout à fait différentes des complexes de base. D'autre part, et sur la base d'une recherche bibliographique approfondie, aucune étude portant sur le système binaire urée-thiosemicarbazide n'a été relatée.

L'ensemble des méthodes d'analyse spectrales et physico-chimiques appliquées aux complexes synthétisés telles l'analyse élémentaire, la spectroscopie IR, la résonance magnétique nucléaire (RMN du proton et/ou RMN du ^{13}C) et la spectroscopie UV-visible ont permis de déceler les transformations subies parfois par les chélatants ainsi que leurs modes de coordination. Sur la base des données récoltées, des structures décrivant les différents chélates sont proposées.

Dans une seconde étape, une étude portant sur l'aptitude catalytique de ces complexes en tant que peroxoréductases dans la dismutation ou l'oxydation de l'eau oxygénée a été menée. Les résultats sont discutés, commentés et un mécanisme réactionnel est proposé.

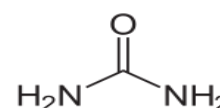
Les structures et les notations affectées aux ligands utilisés dans ce travail sont illustrées ci-dessous:



(a): azote thioamidique,

(b): azote hydrazinique

Thiosemicarbazide (TSC) (HL^1)



Urée (U) (H_2L^2)

Bibliographie

- Adly O. M. I., (2011). *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 1295.
- Akbar Ali M., & Livingstone S.E., (1974). *Coord. Chem. Rev.*, 13, 101.
- Amin R.R., & Yamany Y. B., (2012). *Journal of Molecular Structure*, 1008, 54.
- Balya A. G., Vasilenko A. N., Brovarets V. S., & Drach B. S., (2008). *Russian Journal of General Chemistry*, 11, 2125.
- Casas J.S., Garcí'a-Tasende M.S., & Sordo J., (2001), *Coordination Chemistry Reviews*, 213, 331.
- Casellato U., Vigato P. A., & Vidali M., (1977). *Coord. Chem. Rev*, 23.
- Dilovic I., Rubcic M., Vrdoljak V., Pavelic S. K., Kralj M., Piantanida I., & Cindric M., (2008). *Bioorg Med Chem*, 16, 5189.
- El-Asmy A. A., Al-Gammal O. A., Saad D. A., & Ghazy S. E., (2009). *Journal of Molecular Structure*, 934, 9.
- El-Metwally N. M., Gabr I. M., & El-Asmy A. A., (2006). *Transition Metal Chemistry*, 31, 71.
- El-Metwaly N. M., & Refat M. S., (2011). *Spectrochimica Acta Part A*, 81, 519.
- Gherab N., (2011). « Réactivité d'une série de ligands de type Imide ou azoïque sur certains éléments de La 1^{ère} et 2^{ème} triade. Synthèse des complexes, caractérisations, étude des propriétés et applications ». Thèse de Doctorat, Université des Sciences Technologie Houari Boumedienne (U.S.T.H.B.), Bab Ezzouar.
- Hamada M. M., Shallaby A. H. M., El-Shafai O., & El-Asmy A. A., (2006). *Transition Metal Chemistry*, 31, 522.
- Hassanien M.M., Gabr I.M., Abdel-Rahman, M. H., & El-Asmy A. A., (2008). *Spectrochimica Acta Part A*, 71, 73.
- Iman T. A., (2007). *Transition Metal Chemistry*, 32, 674.
- Jensen K. A., (1936). *Z. Anorg. Chem.*, 6, 221.
- Kahn O., & Acad C. R., (1988). *Sci., Paris, La vie des Sciences*, 3, 187.
- Koksharova T. V., (2004). *Russian Journal of General Chemistry*, 10, 1524.
- Koksharova T. V., & Parovik N. N., (2004). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 1, 34.
- Montgomery J., (2001). Section 1.1. *Science of Synthesis*, Georg Thieme Verlag KG, 11.
- Mostafa M. M., (2007). *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 480.

- Pandeya S.N., & Dimmock J. R., (1993). *Pharmazie*, 48, 659.
- Pember S.O., Villafranca J.J., & Benkovic S. J., (1986). *Biochemistry*, 25, 6611.
- Plech T., Wujec M., Siwek A., Kosikowska U., & Malm A., (2011). *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 241.
- Poyraz M., Sari M., Demirci F., Kosar M., Demirayak S., & Buyukgungor O., (2008). *Polyhedron*, 27, 2091.
- Ramadan M., & El-Naggar M. M., (1996). *J. Inorg. Biochem.* , 63, 143.
- Raman N., Selvan A., & Manisankar P., (2010). *Spectrochimica Acta Part A*, 76, 161.
- Refat M. S., & El-Metwaly N. M., (2012). *Spectrochimica Acta Part A*, 92, 336.
- Saad E. M., El-Shahwai M.S., Saleh H., & El-Asmy A. A., (2007). *Transition Met.Chem.* , 32, 155.
- Santhakumari R., Ramamurthi K., Babu R. R., Evans H. S., Bhagavannarayana G., & Hema R. (2011). *Spectrochimica Acta Part A*, 82, 102.
- Santhakumari R., Ramamurthi K., Balakrishnan T., Evans, H. S., & Hema, R., (2012). *Materials Letters*, 67, 70.
- Seleem H. S., El-Shetary B. A., Khalil S. M. E., Mostafa M., & Shebl M., (2005). *J. Coord. Chem.*, 58, 479.
- Shen X., Axu Wu D., Huang X., Liu Q., & Huang Z., & Kang B. (1997). *Polyhedron*., 9, 1477.
- Shriver D. F., & Atkins P. W., (2001). « *Chimie Inorganique* », De Boeck.
- Smith D. R., (1996). *Coordination Chemistry Reviews*, 172, 457.
- Suni V., Prathapachandra Kurup M. R., & Nethaji M., (2006). *Spectrochimica Acta Part*, 63, 174.
- Torres E. L., & Dilworth J. R., (2009). *Chem. Eur. J.*, 15, 3012.
- West D. W., Padhye S. B., & Sonawane P. B., (1991). Springer, Berlin, 76.
- West D. X., Liberta A. E., Padhye S. B., Chikate R. C., Sonawane P. B., Kumbhar, A. S., & Yerande R. G., (1993). *Coord. Chem. Rev.*, 123, 49.

Partie 1 :
Techniques Expérimentales de
Caractérisation

Partie 1 : Techniques expérimentales de caractérisation

Nous avons jugé opportun d'insérer ce chapitre portant sur les techniques d'analyse utilisées par le chimiste de coordination dans la caractérisation des composés qu'il isole. L'intérêt de cet apport est de faire de ce mémoire un support pédagogique simplifié et de faciliter sa lecture pour un lecteur non accoutumé à ces méthodes d'analyse. Néanmoins, nous ne traiterons que les techniques utilisées au cours de notre travail, car il faut savoir que d'autres techniques plus pointues sont requises pour décrire le plus fidèlement possible un complexe, notamment les mesures magnétiques et la RPE.

1. 1. Méthodes physiques et chimiques d'analyse

1. 1. 1. Analyse élémentaire (CHN)

C'est l'ensemble des méthodes qui permettent de détecter la présence des éléments entrant dans la composition d'une substance et de déterminer leur proportion afin de prévoir une formule brute du produit analysé et d'estimer sa masse moléculaire.

Rappelons que le complexe de coordination est un édifice moléculaire constitué d'un ion métallique (matière minérale) et d'un ligand ou coordinat souvent de nature organique.

L'analyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre et du métal a été effectuée au centre d'analyse du CNRS de Solaize-LYON (France).

1. 1. 2. Point de fusion

Le point de fusion est l'une des caractéristiques physiques spécifiques de chaque composé qui renseigne sur sa pureté.

La détermination des points de fusion des différents composés a été effectuée sur un appareil STUART SCIENTIFIC.

1. 1. 3. Conductimétrie

La nature électrolytique des complexes est déduite par la mesure de leur conductivité molaire. La solution d'étude est préparée par dissolution d'une certaine masse du complexe dans un solvant approprié très polaire (eau ou DMF).

Les mesures sont réalisées, à température ambiante, sur un appareil HANNA instrument type HI 9932 microprocessors conductivitymeter, préalablement étalonné par une solution de KCl (10^{-2} M) et muni d'une électrode de mesure.

1. 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, à des températures élevées s'étalant de 600 à 850°C. La masse du résidu de calcination permet de déduire la teneur en métal.

Toutes les opérations de calcination sont réalisées dans des creusets en zirconium ou en platine, dans un four électrique, de marque VULCAN A-550.

1.1.5. Analyse thermogravimétrique ATG

La thermogravimétrie (TG) mesure la variation de masse d'un échantillon, induite thermiquement, en fonction de la température appliquée. Par conséquent, les analyses de TG sont restreintes aux transformations provoquant des pertes ou des gains de masse et sont largement utilisées pour étudier les processus de solvatation et de décomposition thermique.

Le principe des mesures de thermogravimétrie est simple (Fig. 1.1): la masse d'un échantillon (chauffé ou refroidi) dans un creuset est enregistrée en continu. Cette masse est mesurée, en général, au moyen d'une microbalance qui permet d'enregistrer des variations au milligramme près.

$$\begin{array}{l} \Delta m = f(t) \\ T = g(t) \end{array} \quad \} \Delta m = h(T)$$

La plupart des phénomènes se traduisent par des variations de masse, c'est pourquoi il faut relier chaque événement à un phénomène physico-chimique

- $\Delta m < 0$: désorption, évaporation, sublimation, décomposition, corrosion avec formation d'un composé volatil, certaines réactions chimiques...
- $\Delta m > 0$: adsorption, fixation d'un constituant de l'atmosphère (oxydation, chloration, fluoration, ...), certaines réactions chimiques...

Les courbes d'analyse thermique ont été obtenus à l'aide d'un appareil de type TA Instrument Q500 et enregistrés sous atmosphère d'azote. Le domaine exploité s'étend de température ambiante à 600°C avec une vitesse de balayage de 10°C par minute.

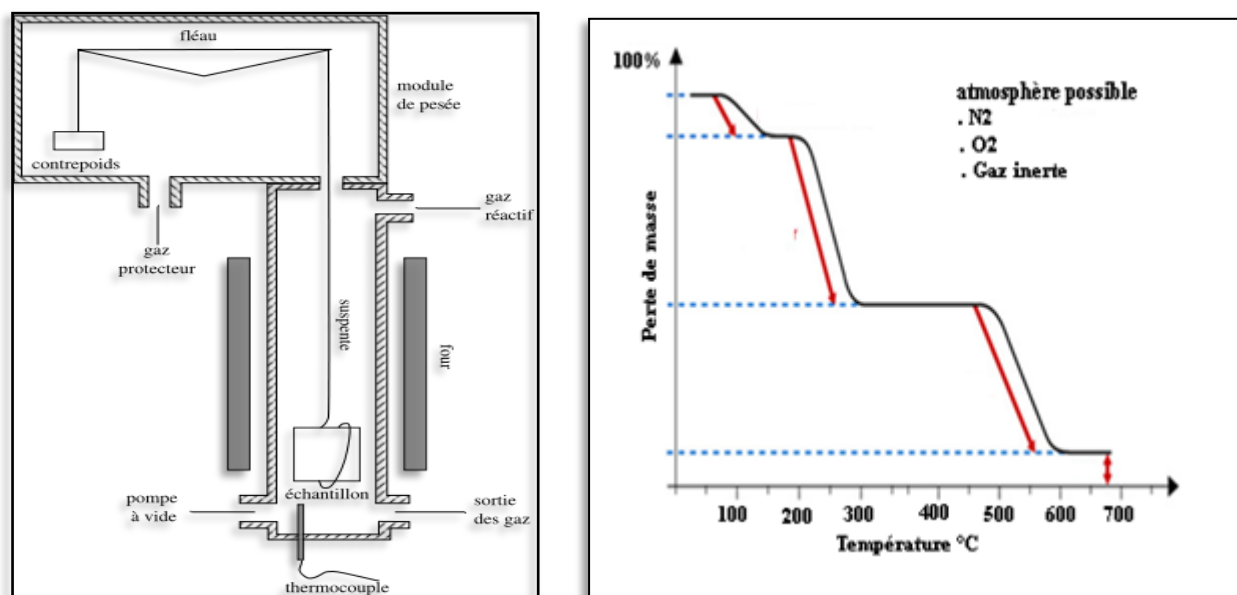


Fig. 1.1. Principe de l'ATG ; a : représentation schématique d'un appareil ATG (type Setaram TG-DTA 92 B) (le circuit de refroidissement a été omis) ; b : allure d'une courbe ATG

1. 2. Méthodes spectrales d'analyse

Ces méthodes nous aident à identifier un composé complètement inconnu: ceci peut s'effectuer à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques. Parmi ces techniques, nous citons la spectroscopie infrarouge, la spectrophotométrie ultraviolette et la résonance magnétique nucléaire.

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories:

- les translations
- les rotations
- les vibrations

1.2.1. Spectroscopie infrarouge [www.extpdf.com/]

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Cette technique étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles

sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence adéquate comme le montre la figure 1.2, ci-dessous.

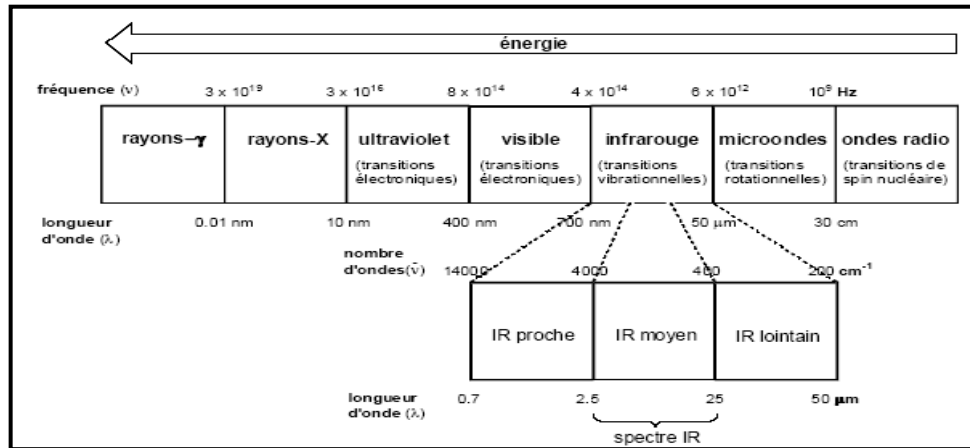


Fig. 1.2. Domaine des radiations IR

Le domaine de l'infrarouge se subdivise en 3 régions :

- Proche-IR 0,8-2,5 μ 13300-4000 cm^{-1}
- IR moyen 2,5-25 μ 4000-400 cm^{-1}
- IR-lointain 25-1000 μ 400-10 cm^{-1}

La plupart des analyses IR se font en transmission sur un spectrophotomètre IR dont le principe est illustré dans la figure 1.3.

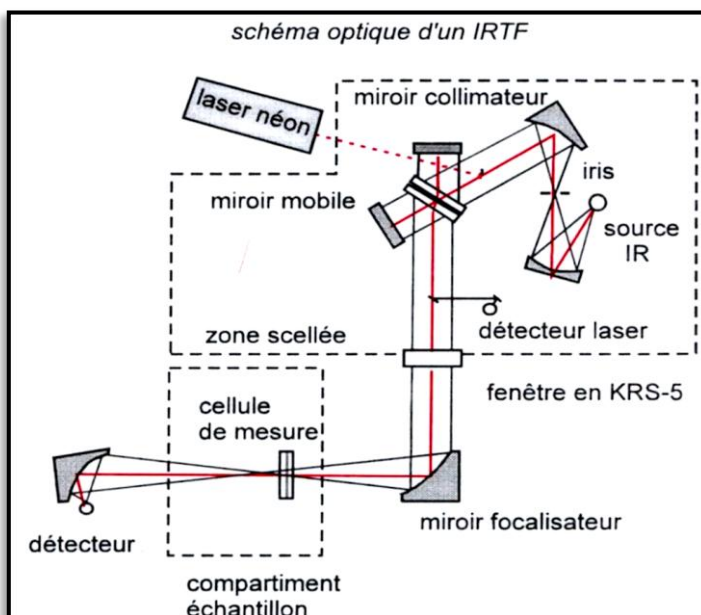
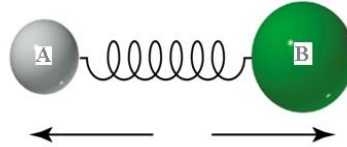


Fig. 1.3. Principe de la spectroscopie IR

Lors du changement de niveau vibrationnel, une onde électromagnétique ne peut être absorbée (ou émise) que si on a simultanément une variation du moment dipolaire.

On peut comparer la vibration de deux atomes liés par une liaison chimique à celle de deux boules de masses m_A et m_B reliées par un ressort de raideur k .



Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la fréquence fondamentale de vibration ν est donnée par la relation (loi de Hooke) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Avec

- ν : fréquence de la vibration
- μ : masse réduite
- k : constante de force de la liaison
- m_A et m_B : masses des atomes A et B, respectivement.

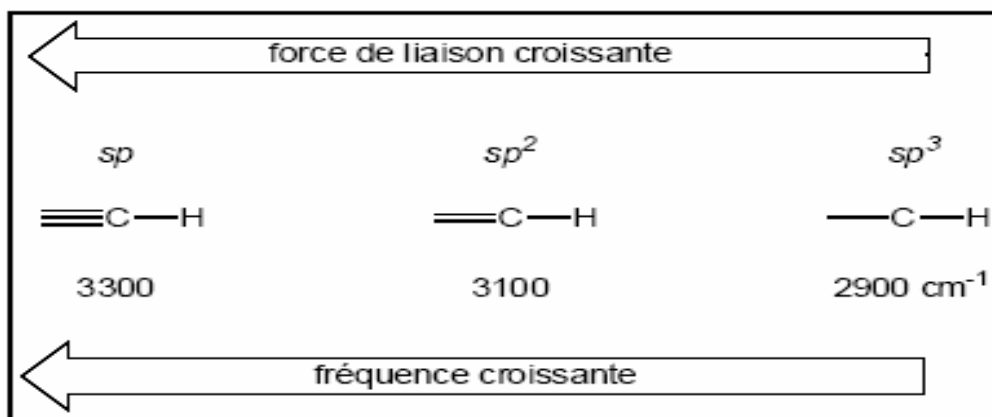
La grandeur pratique en spectroscopie vibrationnelle est le nombre d'onde.

$$\bar{\nu} [cm^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

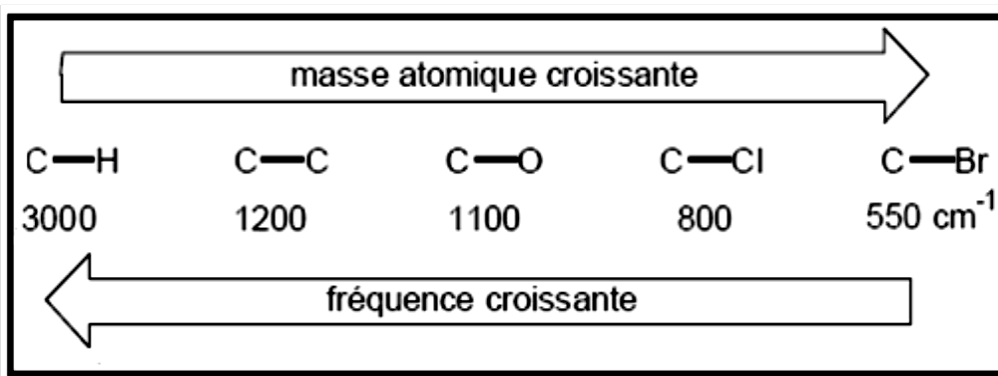
Il dépend de :

- la masse réduite μ du système A-B
- la constante de force de la liaison

Effet de k : La fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force k.



Effet de μ : La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite μ .



De ce fait, l'interprétation d'un spectre IR peut nous renseigner sur la présence ou l'absence de groupements fonctionnels dans un composé renfermant une entité organique.

En chimie de coordination, la comparaison du spectre IR du complexe à celui du ligand permet de déterminer la nature de l'espèce complexante, de relever les modifications structurales que peut subir cette dernière lors du processus de complexation et de définir le mode de coordination du ligand par l'analyse des déplacements que subissent les bandes de vibration lors de la coordination.

En pratique, un spectre infrarouge est souvent représenté comme la transmittance (%T) en fonction du nombre d'onde (cm⁻¹). Chaque bande est caractérisée par sa valeur de ν au maximum d'absorption; on précise également son intensité relative (F : forte, m : moyenne, f : faible...). La figure 1.4 représente l'allure d'un spectre IR (a) et l'attribution des absorptions aux différents groupes chimiques (b).

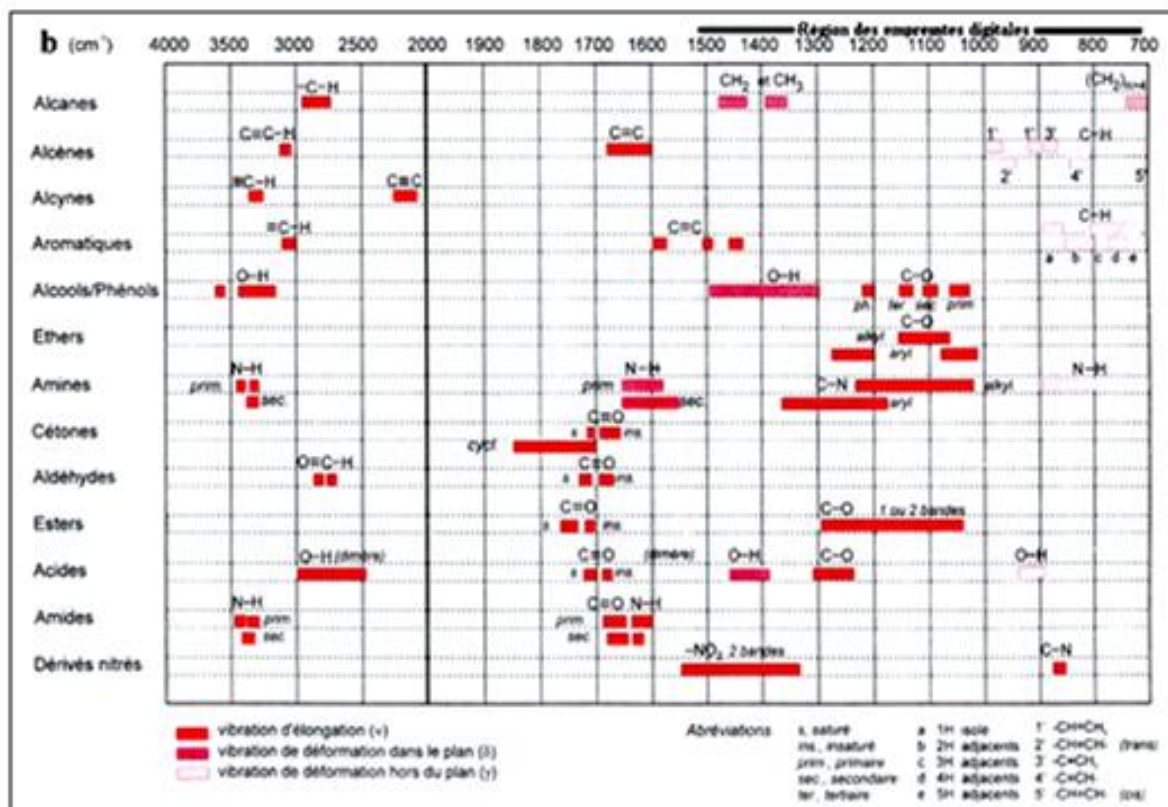
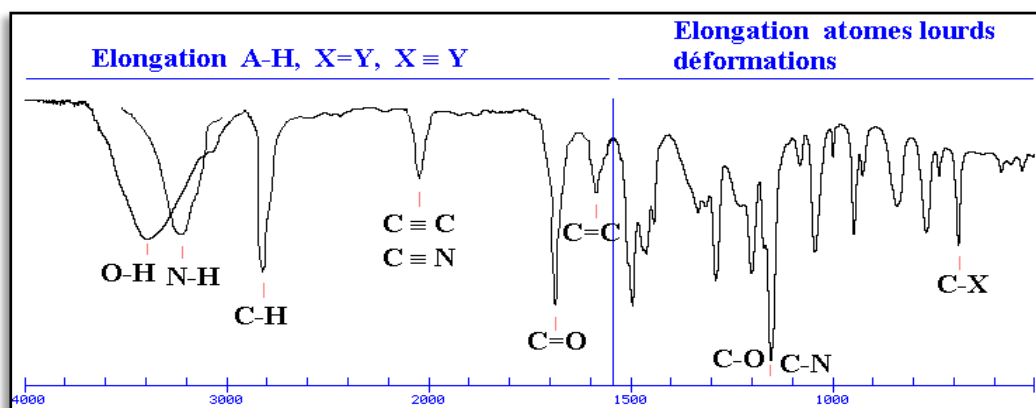


Fig. 1.4. Allure d'un spectre IR (a) et attribution des pics (b)

Les spectres IR des chélate sont enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier de marque FTIR NICOLET AVATAR 330 spectrometer. Les pastilles sont préparées en mélangeant une quantité du chélate ($m=1\text{mg}$) avec 100mg de KBr, et sont compressées à 8 KN.

1. 2. 2. Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort.

La spectroscopie par RMN constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques.

Un noyau est observable par R.M.N. s'il présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un spin I non nul.

Le noyau de l'atome d'hydrogène est constitué d'un seul proton. Son spin I (dit spin nucléaire) est égal à celui du proton $I = \frac{1}{2}$, ce qui correspond à deux valeurs du nombre magnétique de spin $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Pour des atomes plus lourds que l'hydrogène, le spin nucléaire I peut avoir une valeur multiple de $\frac{1}{2}$ ou peut être nul (cas des noyaux pour lesquels A et Z sont pairs).

Soit Z le numéro atomique (le nombre de protons ou d'électrons), N le nombre de neutrons, $A = Z + N$ le nombre de masse et I le spin nucléaire (<http://uel.unisciel.fr/>).

A impair	I est un demi-entier	$I = \frac{1}{2}$ ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P $I = \frac{3}{2}$ ^{11}B , ^{23}Na $I = \frac{5}{2}$ ^{17}O , ^{27}Al
A pair et Z impair	I est un entier	$I = 1$ ^2H , ^{14}N $I = 3$ ^{10}B
A pair et Z pair	I est nul	$I = 0$ ^{12}C , ^{16}O

1.2.2.1. Origine du spectre

Un noyau d'atome d'une molécule placée dans un champ magnétique peut absorber un quantum d'énergie lorsqu'il est exposé à certaines ondes électromagnétiques: la fréquence associée à ce quantum est appelée fréquence de résonance.

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ou RMN est basée sur ce principe. L'étude sera ici limitée à la RMN du noyau de l'atome d'hydrogène ^1H ou RMN du proton. La figure 1.5 représente le principe d'un spectromètre RMN (<http://www.web-sciences.com/>).

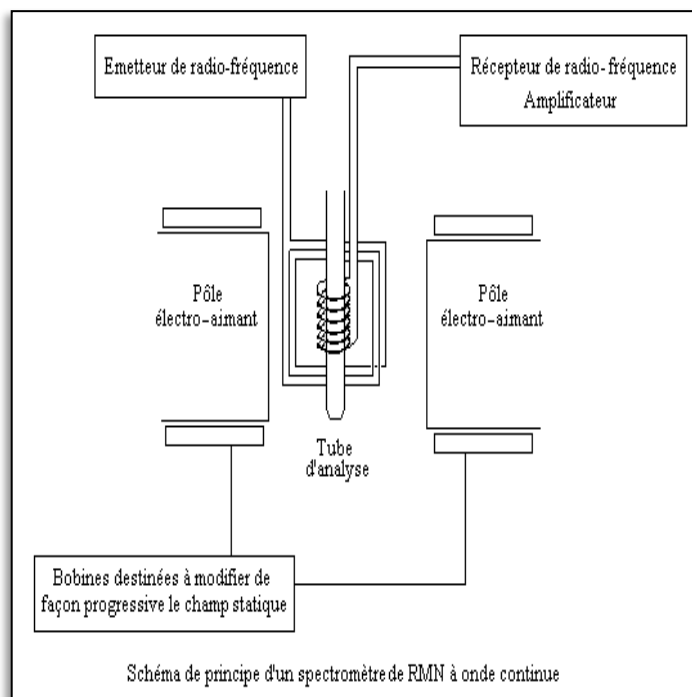


Fig. 1.5. Principe d'un spectromètre R.M.N.

1.2.2.2. Exemple de spectre RMN

La fréquence de résonance dépend du champ magnétique produit par le spectromètre. Afin que les spectres tracés soient indépendants du spectromètre utilisé, on convertit cette fréquence en une grandeur appelée déplacement chimique δ qui ne dépend pas du champ magnétique du spectromètre.

L'allure d'un spectre RMN est représentée dans la figure 1.6.

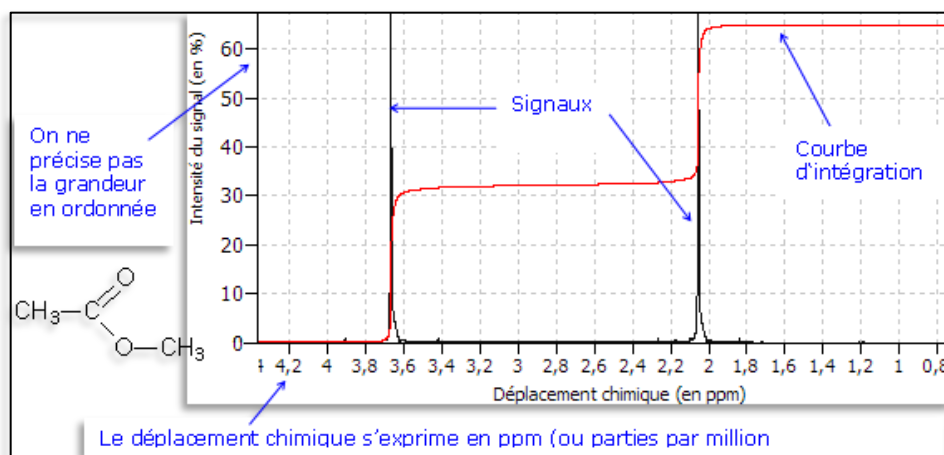


Fig. 1.6. Allure du spectre RMN de proton de CH₃COOCH₃ (molécule prise comme exemple)

1.2.2.3. Comment interpréter un spectre RMN

a. Le déplacement chimique

Le déplacement chimique, noté δ , est la grandeur en abscisse du spectre RMN. Il s'exprime usuellement en partie par million notée ppm par rapport à une référence : le tétraméthylsilane (TMS) dont le déplacement $\delta=0$ est pris comme référence.

Les électrons proches d'un noyau d'hydrogène génèrent un champ magnétique, de faible valeur qui modifie localement le champ magnétique créé par le spectromètre. Le champ magnétique subi par le proton dépend donc, de l'environnement chimique dû aux autres atomes de la molécule. Par conséquent, la fréquence de résonance et donc le déplacement chimique de chaque proton dépendent des autres atomes de la molécule. Par exemple, plus un noyau est proche d'atomes électronégatifs, plus son déplacement chimique est grand: on parle de proton déblindé et inversement.

Exemple: Sur le spectre de RMN du proton de l'éthanoate de méthyle ($\text{CH}_3\text{--COO--CH}_3$) (Fig. 1.7), on observe un signal à 2,06 ppm qui correspond aux protons du premier groupe CH_3 et un second signal à 3,66 ppm qui correspond aux protons du second groupe CH_3 . Ceux-ci ont donc un déplacement chimique supérieur à cause de la proximité de l'atome d'oxygène du groupe ester plus électronégatif que les atomes de carbone et d'hydrogène.

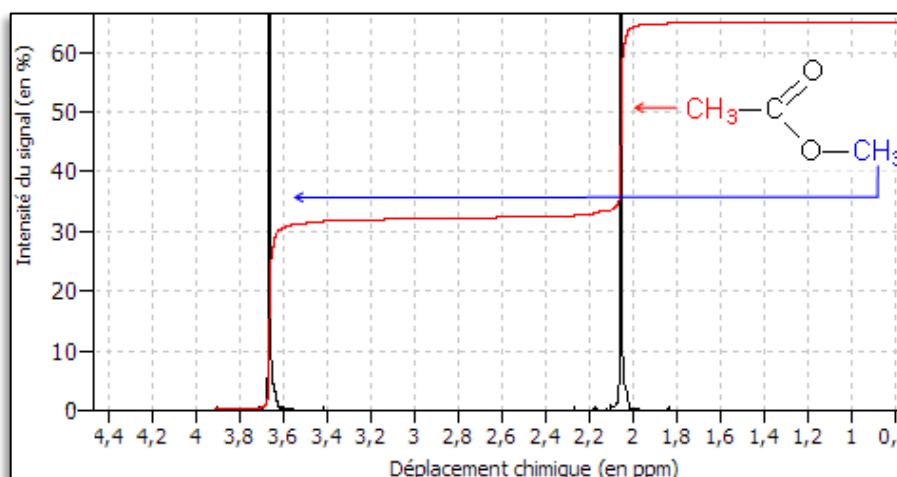


Fig. 1.7. Spectre RMN de ^1H de l'éthanoate de méthyle

b. Protons équivalents

Dans une molécule, les noyaux des atomes d'hydrogène sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique.

Des protons équivalents sont représentés par le même signal sur le spectre. Par conséquent, le nombre de signaux dans un spectre de RMN est égal au nombre de groupes de protons équivalents dans la molécule étudiée.

Règle: En première approximation, on peut considérer que des atomes d'hydrogène sont équivalents si:

- ✓ Ils sont liés à un même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples.
- ✓ Ils sont liés à des atomes différents mais il existe entre eux une relation de symétrie simple.

c. Intégration du signal

L'aire sous la courbe d'un signal de RMN est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal. La courbe d'intégration du spectre est constituée de paliers. La hauteur de chaque saut vertical de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant. On peut ensuite retrouver le nombre de protons associés à chaque signal en analysant la structure de la molécule.

Exemple: Le spectre du méthanoate de méthyle présente deux signaux.

Le saut de la courbe d'intégration correspondant au signal à 3,8 ppm (Fig. 1.8) est trois fois plus grand que le saut correspondant au signal à 8,1 ppm. Dans la molécule étudiée, il y a donc trois fois plus de protons en résonance à 3,8 ppm qu'à 8,1 ppm.

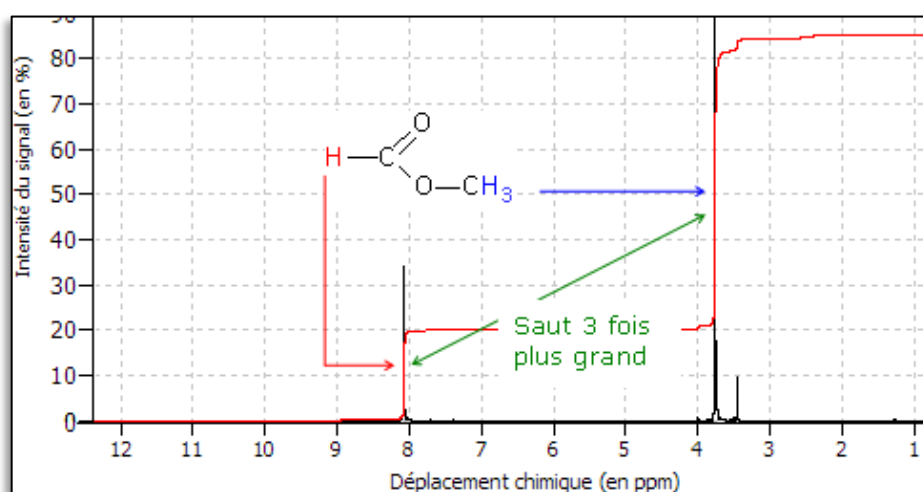
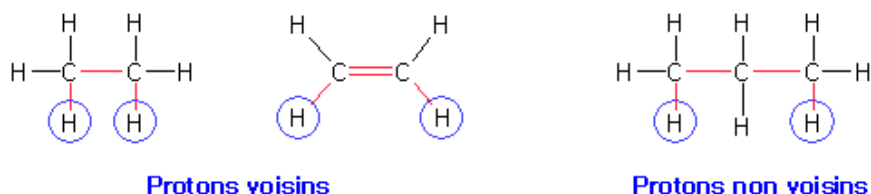


Fig. 1.8. Intégration du spectre RMN du méthanoate d'éthyle

d. Multiplicité des signaux

Le signal de résonance peut comporter plusieurs pics et est alors appelé multiplet. Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents.

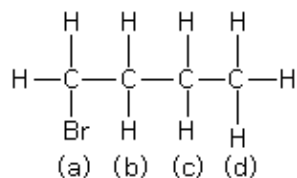
Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples.



Règle des (n + 1)-uplets

Un groupe de protons équivalents (a) ayant pour voisins n protons (b) non équivalents à (a) présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet de (n+1) pics.

Exemple: la molécule de bromobutane dont le spectre est illustrée par la figure 1.9.



Protons équivalents	Nombre de protons	Protons voisins	Nombre de pics du signal	Hauteur intégration
Protons du groupe (a)	2	2	3	2
Protons du groupe (b)	2	4	5	2
Protons du groupe (c)	2	5	6	2
Protons du groupe (d)	3	2	3	3

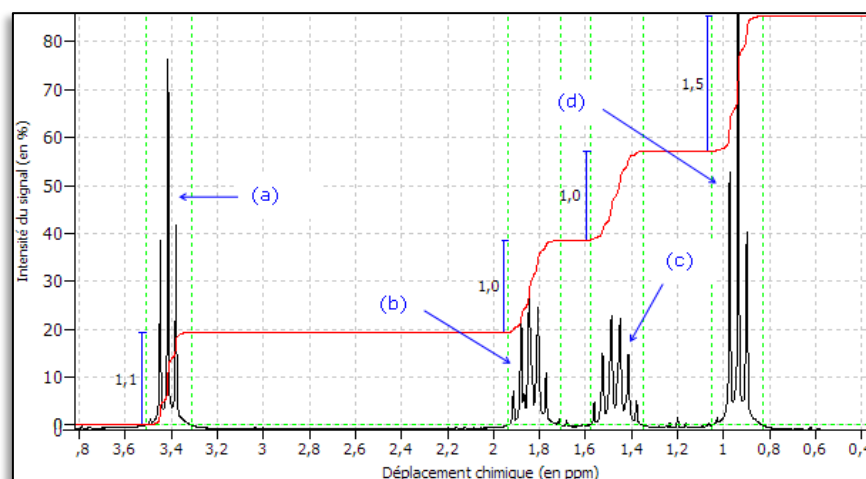


Fig. 1.9. Spectre RMN de ^1H du bromobutane

e. Méthode d'analyse d'un spectre

Pour interpréter un spectre RMN, il est recommandé de suivre la procédure suivante :

- ✓ Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.
- ✓ Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associée à chaque signal.
- ✓ Analyser la multiplicité d'un signal pour dénombrer les protons équivalents voisins des protons responsables d'un signal.
- ✓ Utiliser une table de valeurs de déplacement chimique (tableau ci-dessous : Fig. 1.10) pour vérifier la formule de la molécule obtenue à l'issue des étapes précédentes ou pour identifier la formule de la molécule s'il reste des ambiguïtés.

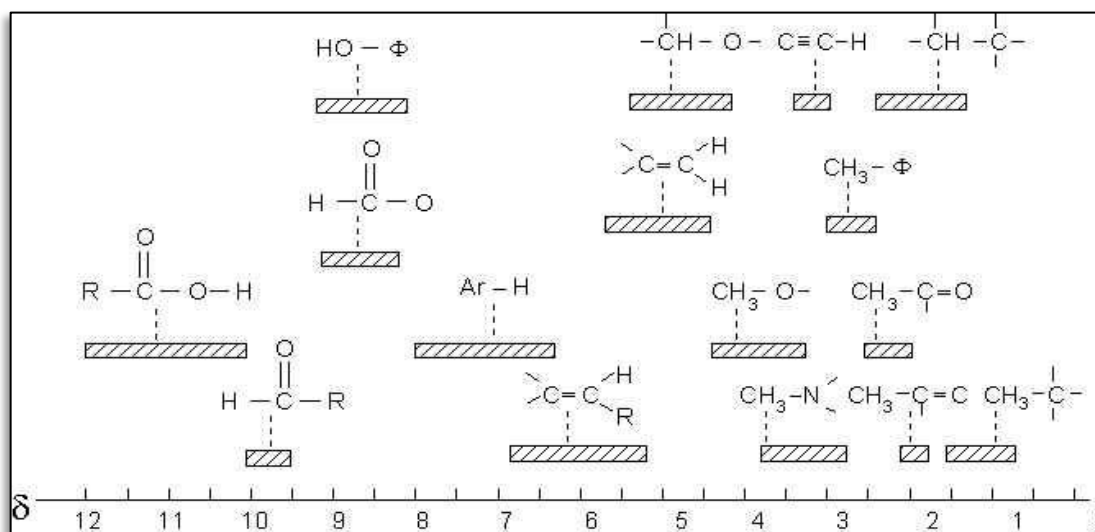


Fig. 1.10. Représentation de quelques déplacements chimiques de ^1H

En chimie de coordination, les spectres RMN du proton des complexes permettent de corroborer les conclusions de l'étude IR puisqu'ils contribuent, encore une fois, à l'identification de l'espèce organique impliquée dans le complexe et de relever les transformations possibles que pourrait subir cette dernière dans le milieu réactionnel lors de la synthèse du chélate.

Cependant, le paramagnétisme souvent affiché par les composés de coordination complique l'interprétation du spectre du fait de l'élargissement des pics et la disparition des couplages. Tous les spectres RMN sont enregistrés, à température ambiante, sur un spectromètre RMN BRUKER AM 300 avec le TMS, pris comme référence.

1.2. 3. Spectrophotométrie ultraviolette

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend de 400 à 800 nm (www.fsr.ac.ma/).

Les mesures sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-visible dont le principe est illustré par la figure 1.11.

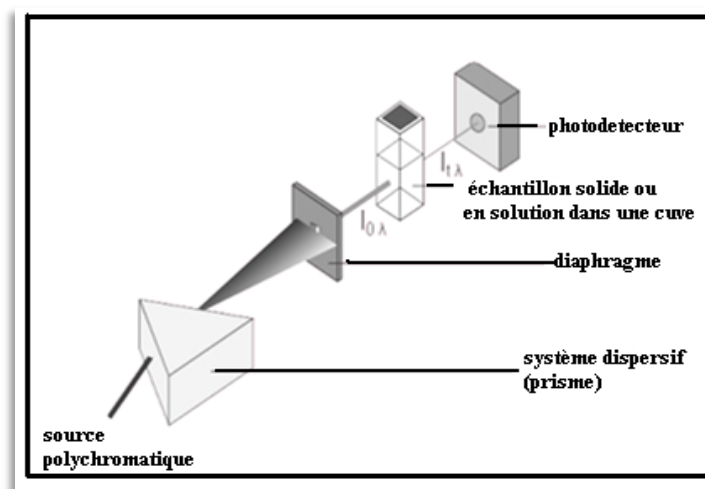


Fig. 1.11. Principe d'un spectrophotomètre UV-visible

1. Règles de sélection

Une transition UV-visible correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée (HOMO) à une orbitale moléculaire excitée vacante (LUMO).

La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Une transition électronique suit des règles de sélection.

La première règle de sélection est que les transitions entre états de même parité sont interdites. En d'autres termes, les transitions d-d pures sont interdites mais des transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Cela signifie qu'une transition est interdite si elle implique une redistribution des électrons dans le même type d'orbitale. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme $\Delta l = \pm 1$ et elle est connue sous le nom de **règle de Laporte**.

La deuxième règle de sélection est que les transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites (interdiction de spin). Plus simplement, $\Delta S = 0$. Elle est appelée règle de sélection de spin ou encore règle de sélection de la multiplicité.

2. Allure d'un spectre UV-visible

Le spectre enregistré (Fig. 1.12) représente la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{max} en nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{max} ($A = \epsilon l C$; loi de Beer-Lambert).

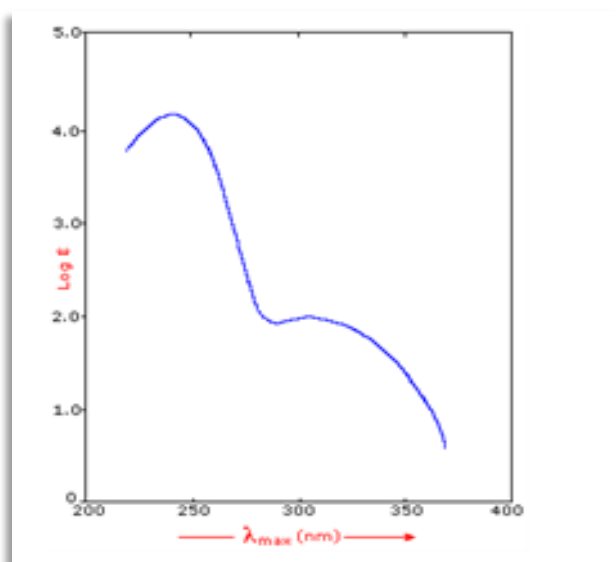


Fig. 1.12. Allure générale d'un spectre UV-visible d'une molécule organique

La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Quant à l'intensité, elle est liée au moment dipolaire. Sa valeur (ϵ) permet de savoir si la transition est permise ou non (ϵ en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$).

$\epsilon < 10$	Transition interdite
$10 < \epsilon < 1000$	Transition faiblement permise
$1000 < \epsilon < 100000$	Transition permise
$\epsilon > 100000$	Transition fortement permise

La spectrophotométrie UV-visible utilise de nombreux termes dans sa terminologie. Nous les regroupons ci-dessous :

- ✓ **Groupe ment chromophore**: groupe ment insaturé covalent responsable de l'absorption ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{N}=\text{N}$...).
- ✓ **Groupe ment auxochrome** : groupe ment saturé lié à un chromophore et qui modifie la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption maximale. Ex. : OH , NH_2 , Cl ...
- ✓ **Effet bathochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- ✓ **Effet hypsochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
- ✓ **Effet hyperchrome** : augmentation de l'intensité d'absorption.
- ✓ **Effet hypochrome** : diminution de l'intensité d'absorption

Ces effets sont illustrés sur la figure suivante (Fig. 1.13):

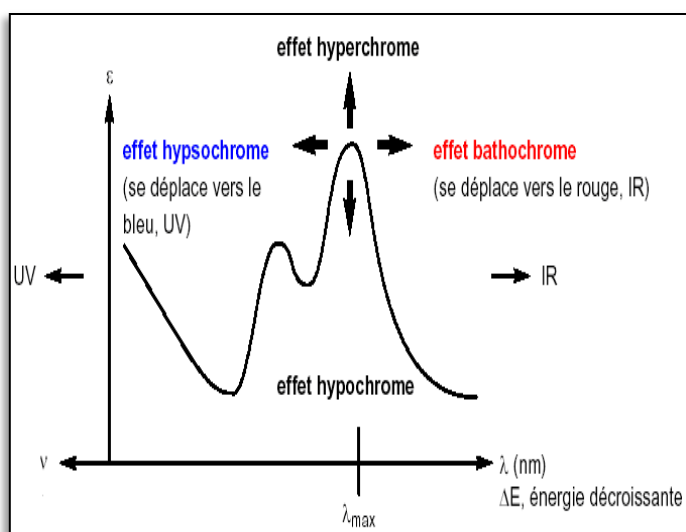


Fig. 1.13. Types de déplacements d'une bande d'absorption

3. Spectres des complexes

En général, les transitions électroniques dans un complexe (Fig. 1.14) renfermant un ligand organique insaturé peuvent être classées comme suit :

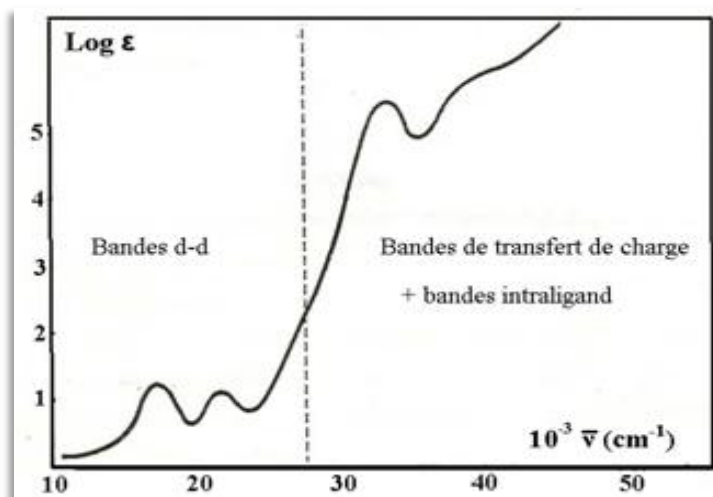
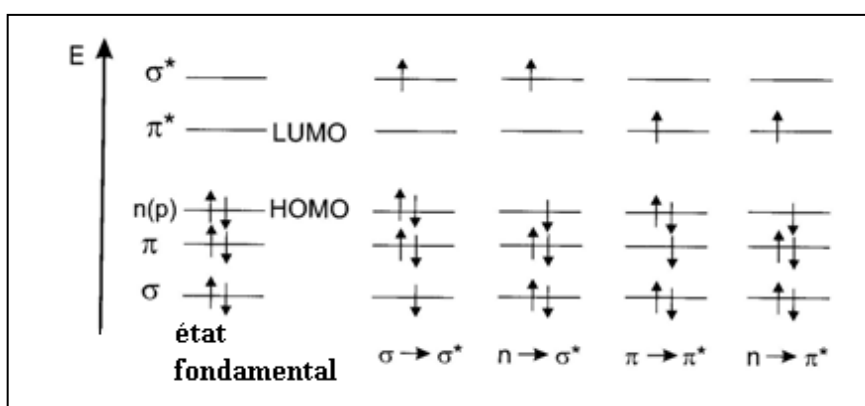


Fig. 1.14. Allure générale du spectre d'un complexe

1 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur les ligands. Ce sont des transitions $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$. Les bandes correspondant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont relativement intenses. Elles sont généralement localisées dans l'UV.

Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ , π et n :

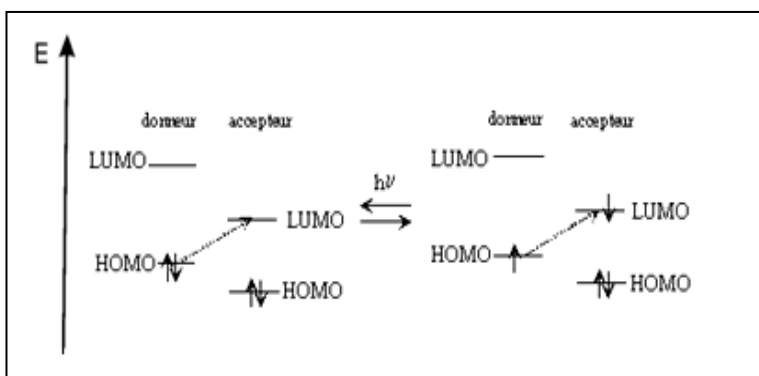


L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C \equiv N$, $C \equiv C \dots$).

La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

2 - Transitions avec un transfert électronique du métal vers les ligands ($M \rightarrow L$) ou inversement ($L \rightarrow M$). Les bandes correspondantes sont souvent fortes et sont localisées dans l'UV ou le visible.

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche. La transition est appelée transition de transfert de charge dont le mécanisme est illustré ci-dessous.



HOMO : Haute orbitale occupée

LUMO : Basse orbitale vide

La position de la bande d'absorption correspondante est fonction du potentiel d'ionisation du donneur.

3 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur le métal (orbitales d). Elles sont appelées transitions d-d et donnent souvent lieu à des bandes de faible intensité en raison des règles de sélection. Elles se situent dans le visible ou le proche-IR ($12000-28000 \text{ cm}^{-1}$).

Des bandes additionnelles attribuables à des harmoniques des vibrations internes des ligands (ex. $2\nu_{\text{CH}}$, $2\nu_{\text{NH}}$) sont parfois observées dans le proche-IR.

Les règles de sélection ne sont pas rigoureusement respectées. Les raisons de cette relaxation des règles de sélection sont les suivantes :

a- le couplage spin-orbite : il mélange des termes de multiplicité de spins différents de sorte que des transitions interdites de spin peuvent acquérir une certaine activité. Il s'agit d'une

levée de l'interdiction de spin. De telles transitions interdites de spin sont d'autant plus activées que le couplage spin-orbite est plus fort. Elles gardent quand même de très faibles intensités comparées aux transitions d-d permises de spin.

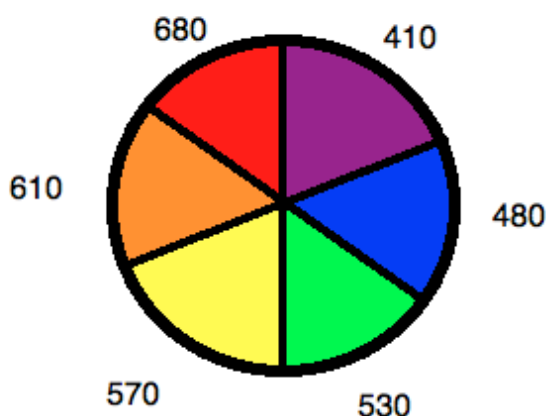
b - le couplage vibronique : il rend active une transition orbitalement interdite. Exemple : cas d'une molécule avec centre de symétrie. Par couplage vibronique, il y a disparition temporaire du centre de symétrie par suite des mouvements de vibration.

c - l'interaction de configuration : dans le cas de complexes non centrosymétriques, une interaction de configuration a lieu par mélange des orbitales d et p. Les transitions d-d sont alors permises. C'est le cas des complexes tétraédriques. Cela explique sans doute que les bandes d-d soient ≈ 10 fois plus fortes dans les complexes tétraédriques que dans les complexes octaédriques.

4. Origine de la couleur des complexes de coordination

Les couleurs dans les complexes sont produites par des transitions électroniques entre des niveaux dont l'écart énergétique correspond aux longueurs d'onde de la lumière visible. Cet écart dépend de facteurs tels que la géométrie de l'ion métallique, sa configuration et la nature des ligands. La couleur observée correspond à la couleur complémentaire de celle absorbée pendant la transition (rosace des couleurs ci-dessous).

Exemple : Le complexe $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est rouge-violet et absorbe dans le vert.



Les règles de Hund permettent de déterminer pour chaque configuration d^n l'état fondamental et les états excités représentés par des termes spectroscopiques. Sous l'effet

du champ des ligands (TCL), il y a levée de dégénérescence et le terme spectroscopique éclate.

Le tableau 1.1. ci-dessous, regroupe le terme spectroscopique et l'éclatement correspondant à chaque configuration dans un champ de ligands.

Tableau 1.1 : Terme spectroscopique et l'éclatement correspondant à chaque configuration dans un champ de ligands

Configuration	Terme spectroscopique	Eclatement en champ octaédrique	Eclatement en champ tétraédrique
d^1	2D	$^2T_{2g} + ^2E_g$	$^2T_2 + 2E$
d^2	3F	$^3T_{1g} + ^3T_{2g} + ^3A_{2g}$	$^3T_1 + ^3T_2 + ^3A_2$
d^3	4F	$^4A_{2g} + ^4T_{2g} + ^4T_{1g}$	$^4A_2 + ^4T_2 + ^4T_1$
d^4	5D	$^5E_g + ^5T_{2g}$	$^5E + ^5T_2$
d^5	6S	$^6A_{1g}$	6A_1
d^6	5D	$^5T_{2g} + ^5E_g$	$^5T_2 + 5E$
d^7	4F	$^4T_{1g} + ^4T_{2g} + ^4A_{2g}$	$^4T_1 + ^4T_2 + ^4A_2$
d^8	3F	$^3A_{2g} + ^3T_{2g} + ^3T_{1g}$	$^3A_2 + ^3T_2 + ^3T_1$
d^9	2D	$^2E_g + ^2T_{2g}$	$^2E + ^2T_2$
d^{10}	1S	1A_g	1A

5. Interprétation du spectre électronique d'absorption

L'analyse d'un spectre électronique permet de déterminer la valence et la géométrie de l'ion métallique et d'avoir des informations sur la nature des liaisons M-L. La prévision du nombre d'absorptions ainsi que les types et les énergies de transition nécessite l'utilisation de diagrammes des niveaux d'énergie tels que ceux établis par Orgel ou par Tanabe et Sugano.

La détermination de la force du champ des ligands et de la nature des liaisons M-L nécessite, quant à elles, le calcul des paramètres Dq et B (où Dq et B sont les constantes de Racah) à partir des équations des énergies des états. Nous utiliserons celles données par *Lever* pour différents termes spectroscopiques.

A- Diagramme d'Orgel

Les diagrammes d'Orgel (Fig. 1.15) donnent les états fondamentaux et excités de même multiplicité d'une configuration donnée. Ils représentent les énergies des états en fonction du paramètre Dq et ne traitent que les cas à champ faible. On constate que les symétries ont des effets inverses parce qu'un champ tétraédrique agit en fait comme un champ octaédrique négatif. D'autre part, ils mettent en évidence que les spectres visibles des complexes de

métaux de transition ne peuvent contenir qu'une bande pour les configurations de terme spectroscopique fondamental **D** et trois bandes pour celles correspondant au terme **F**.

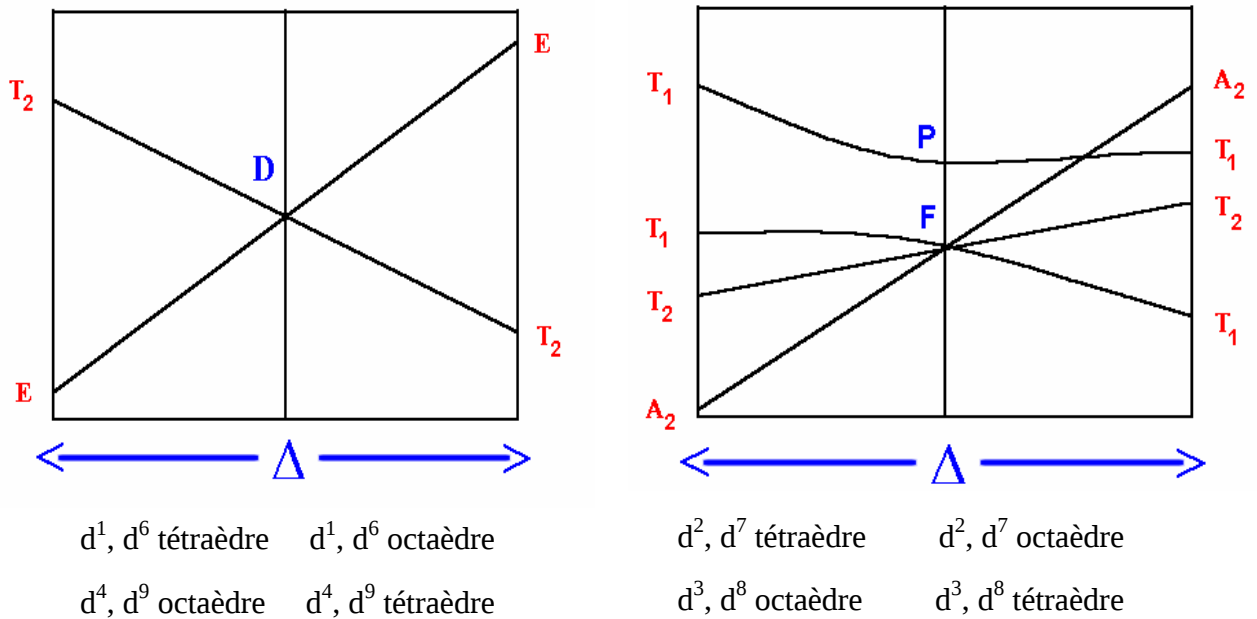


Fig.1.15. Diagrammes d'Orgel

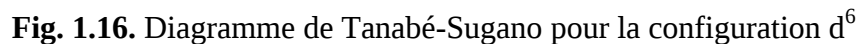
B- Diagrammes de Tanabe - Sugano

Pour traiter complètement les problèmes de l'interprétation des spectres, on utilise couramment les diagrammes dits de Tanabe-Sugano qui proposent une autre façon de décrire la variation d'énergie avec la force du champ. Comme on peut le voir sur la figure 1.16 correspondant à la configuration d^6 (donnée à titre d'exemple), les diagrammes de Tanabe-Sugano comprennent les champs faibles et les champs forts. Par conséquent, ils sont plus universels que les diagrammes d'Orgel. De plus, on peut en tirer plus aisément des informations quantitatives.

Dans ces diagrammes, les états sont portés sur le graphe en fonction de l'état fondamental pris comme origine. L'énergie E et la force du champ Dq sont exprimées en fonction du paramètre B , respectivement par E/B et Dq/B . La discontinuité indiquée par la droite verticale montre le passage à un champ fort pour les grandes valeurs de Dq/B .

En fait, B et C sont les paramètres positifs introduits par Racah pour exprimer l'énergie d'un état spectroscopique : $E = aA + bB + cC$

La levée de dégénérescence se traduit sur l'expression de l'énergie par le maintien des constantes de Racah et l'introduction du paramètre de dédoublement du champ cristallin Δ .
 $E=f(A, B, C \text{ et } \Delta)$



La première étape consiste à situer les positions des bandes et à attribuer ces dernières en s'aidant des diagrammes des termes. La seconde étape consiste à calculer les paramètres Dq et B ou β soit en utilisant les équations d'énergie données par Lever (Lever, 1997) et les fréquences expérimentales obtenues à partir des spectres soit par utilisation du diagramme de Tanabé- Sugano. Ces résultats permettent, par conséquent, de situer le ligand sur les deux séries qui classent les ligands à savoir, les séries spectrochimique et néphélauxétique.

Dans la TCL, le paramètre du champ cristallin Dq reflète la force de l'interaction électrostatique entre l'ion métallique et les ligands.

Le degré de covalence, lui, peut être estimé à l'aide du paramètre néphélauxétique $\beta = B/B_0$ où B_0 est le paramètre de Racah de l'ion libre et B celui de l'ion dans le complexe.

En effet, le caractère de la liaison métal-ligand est estimé par la relation suivante :

% covalence = $100(1 - \beta)$ avec $0,3 < \beta < 1$ pour les éléments d.

Dq et β sont une fonction de M (charge et taille), de L et de la stéréochimie. M et L ont été classés selon Dq et β , respectivement, en séries spectrochimique et néphélauxétique (du grecque, signifie : expansion du nuage).

Série spectrochimique

Cette série classe les coordinats par ordre de force croissante. Elle est donc donnée en fonction des valeurs de Dq croissantes.

* **Selon L** (pour un métal et une stéréochimie donnés), cette série est sujette à de très faibles variations d'un métal à un autre :

$I^- < Br^- < CrO_4^{2-} \approx Cl^- < S^{2-} < N_3^- < F^- < \text{urée} \approx OH^- \approx IO_3^{2-} < \text{oxalate}^{2-} \approx \text{malonate}^{2-} \approx O^{2-} < H_2O < SCN^- < \text{pyridine} \approx NH_3 < SO_3^{2-} < NO_2^- \approx \text{dipyridyl} \approx \text{o-phenanthroline} < CH_3^- \approx C_6H_5^- < CN^-$

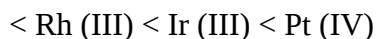
Les ligands donneurs π sont classés au bas de l'échelle. Les ligands accepteurs π sont classés en haut de l'échelle. Au milieu, on trouve les ligands à tendance π faible ou nulle. Cet ordre est bien expliqué par la TOM.

* **Selon M**, pour un ligand et une stéréochimie donnés, la force du champ cristallin dépend du cation :

- elle augmente avec la charge du cation
- pour un degré d'oxydation donné, elle augmente avec la période ($5d > 4d > 3d$)

On peut donc construire également une série spectrochimique des cations :

$Mn(II) < Co(II) \approx Ni(II) < V(II) < Fe(III) < Cr(III) \approx V(III) < Co(III) < Mn(IV) < Mo(III)$

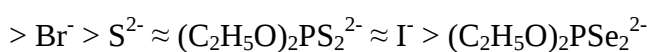
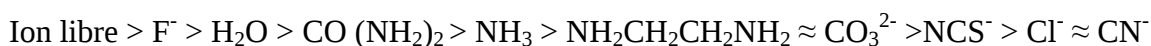


En d'autres termes, Dq augmente avec l'augmentation du nombre d'oxydation et augmente d'environ 25-50 % par série de transition.

Série néphélauxétique

Elle est donnée en fonction de β (degré de covalence).

* Selon L, β diminue comme suit :



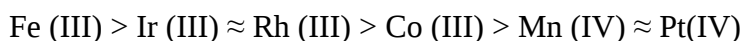
Elle peut être exprimée en termes des atomes donneurs : $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{S} \approx \text{I} > \text{Se}$ qui est aussi l'ordre de la polarisabilité croissante de l'atome.

Les ligands ioniques tels que l'ion fluorure forment des complexes dans lesquels la valeur de β est proche de 1, alors que les ligands covalents tels que les donneurs de soufre donnent des valeurs de β qui peuvent être aussi faibles que 0,29.

* Selon M, B augmente avec l'augmentation du nombre d'oxydation ou du nombre d'électrons dans la sous-couche d.

En d'autres termes, plus l'ion métallique est polarisant, plus la liaison M-L est covalente.

L'ordre observé expérimentalement est le suivant :



L'analyse de nos échantillons par spectroscopie UV-Visible a été effectuée sur un spectrophotomètre UV-JASCO V-650. Ce dernier est piloté par ordinateur avec une gamme de travail s'étalant entre 190 et 900 nm.

Bibliographie et sitographie

<http://www.extpdf.com/les-méodes-de-la-spectroscopie-s-zaydoun-pdf.ht>.

<http://uel.unisciel.fr/chimie/spectro/>.

<http://www.web-sciences.com/>.

<http://www.fsr.ac.ma/./Guedira/chapitre%20I>.

Lever A.B.P., (1997). Inorganic Electronic Spectroscopy (Second Edition) Elsevier, Amsterdam

Partie 2 :

***Synthèse et Caractérisation des
Complexes***

Partie 2 : Synthèse et caractérisation des complexes

2.1. Synthèse des complexes

Dans ce chapitre, nous rapportons la procédure de synthèse des complexes des ions métalliques divalents suivants : Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II). Ces derniers sont isolés à l'état de poudre par synthèse classique (précipitation). Il est cependant à noter que le Fer, en présence de ces ligands et dans les conditions opératoires retenues, ne se coordine pas et précipite sous forme d'hydroxyde.

Les ligands retenus pour cette étude, comme il a été signalé antérieurement, sont la thiosemicarbazide ($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$) et l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). L'objectif est d'isoler des complexes à ligands mixtes ou polymétalliques. Néanmoins, lors de la caractérisation des complexes du cobalt et du cuivre, nous avons constaté, et notamment par IR, que les ligands ont subi des modifications pour former de nouvelles entités chélatantes.

2.1.1. Partie expérimentale

2.1.1.1. Réactifs utilisés

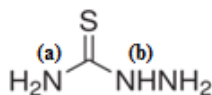
Le tableau 2.1. donne la liste des réactifs utilisés pour les synthèses de nos complexes.

Tableau 2.1: Liste des réactifs utilisés

Réactif	Marque	Formule brute	Masse molaire (g/mole)	Pureté (%)
Nitrate de Nickel(II) hexahydraté	Fluka	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	290,81	98
Nitrate de Cobalt(II) hexahydraté	Merck	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	291,04	/
Nitrate de Cuivre(II) trihydraté	Fluka	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	241,6	/
Nitrate de fer(III)	Merck	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	404	99
Thiosemicarbazide (TSC)	Aldrich	$\text{H}_2\text{N-CSNHNH}_2$	91,14	99
Urée	Fluka	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	60,06	99,5
Ethanol	Biochem	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	96

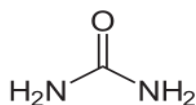
2.1.2. Synthèse des complexes

Les ligands utilisés, à savoir la thiosemicarbazide ($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$) et l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) sont, respectivement, notées : HL^1 et H_2L^2 .

Thiosemicarbazide (TSC) (**HL¹**) (M = 91g/mole)

(a): azote thioamidique

(b): azote hydrazinique

Urée (U) (**H₂L²**) (M = 60g/mole)

Les complexes sont synthétisés par précipitation à l'état de poudre à partir d'un mélange eau-éthanol à 50% en volume.

Les solutions organiques sont obtenues par dissolution de la thiosemicarbazide et de l'urée dans un minimum d'éthanol.

A la solution organique constituée du mélange des deux ligands, est additionnée la solution aqueuse métallique. Le pH est ensuite ajusté au pH de maximum de complexation par ajout de quelques gouttes d'une solution concentrée de soude (1M). Le mélange est soumis à une agitation pour une durée allant de 2h à 4h.

Le rapport [Ligand1]/ [Ligand2]/ [Métal] est maintenu à 2 :2 :1.

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 60°C.

Le tableau 2.2 résume les conditions opératoires de synthèse des complexes ainsi que leurs notations.

Tableau 2.2 : Conditions opératoires de synthèse et notation des complexes

Comp.	m (1)	m(2)	m(3)	pH	Couleur du précipité	R (%)	Not.
Fer	4,000	1,804	1,195	11,47	Marron	-	T₁
Cobalt	2,881	1,804	1,195	11.50	Violet foncée	60.86	T₂
Nickel	2,910	1,804	1,195	11.01	Vert	55.98	T₃
Cuivre	2,416	1.804	1,195	11.72	Jaune ocre	44.36	T₄
Zinc	2 ,974	1,804	1,195	11.20	Rose Pâle	64.48	T₅

m : en grammes, **m(1)**: masse du sel métallique , **m(2)**: masse de thiosemicarbazide (TSC), **m(3)**: masse de l'urée (U), **pH**: pH de complexation et **R** : rendement.

2.2. Caractérisation des ligands

2.2.1. Thiosemicarbazide TSC (HL¹)

Les complexes à base de thiosemicarbazide (Htsc) $\text{H}_2\text{N-CS-NH-NH}_2$, ont été rapportés pour la première fois par Jensen et Rancke-Madsen (Jensen & Rancke-Madsen., 1934). Par la suite, Sadykova et al. (Akhmedli & Sadyova., 1962) étudièrent la formation des complexes thiosemicarbazido avec divers sels de cobalt(II) et relevèrent que le cation formé était systématiquement l'espèce $[\text{Co}(\text{Htsc})_3]^{3+}$. D'autres études, menées par Samus et al. (Samus & Ablov., 1961 ; Samus 1963), révélèrent l'isomérisation cis-trans dans ces complexes. La cinétique de l'isomérisation a été suivie par chromatographie sur couche mince (Konunova et al., 1963 ; Kenneth K. et al., 1970).

Sur le spectre IR de la thiosemicarbazide (Fig. 2.1), apparaissent, vers les grandes fréquences (3262 et 3177 cm^{-1}), cinq vibrations attribuables aux élongations symétriques et asymétriques des différentes liaisons N-H (Chandra et al., 2009 ; Youcef et al., 2011).

Dans la partie représentant l'empreinte digitale du spectre, les bandes localisées à 1641 , 1619 , 1529 , et 1160 cm^{-1} reviennent aux vibrations de déformation des différentes liaisons N-H. La vibration localisée à 1481 cm^{-1} décrit correctement la fréquence d'élongation d'une liaison C-N.

Le groupement C=S quant à lui, est signalé par les fréquences situées autour de 1282 et 800 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongations et de déformations, respectivement (Chandrasekaran et al., 2013 ; Chandra et al., 2009 ; Manish K. Shah et al., 2011).

Ces résultats sont consignés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3: Principales bandes de vibrations IR de la TSC

Bande	ν (N-H) sym. et asym.	δ (N-H)	ν (C-N)	ν (C=S)	δ (C=S)
cm^{-1}	3262 - 3177	1641, 1619, 1529, 1160	1481	1282	800

Ces affectations sont en total accord avec celles signalées dans la littérature (Chung et al., 1978).



Fig.2.1. Spectre IR de la thiosemicarbazide

En RMN, pour les groupements amines, les protons fonctionnels NH résonnent dans une plage relativement large donnant un singulet quel que soit le nombre de protons portés par les atomes de carbone voisins. Néanmoins, ces protons sont souvent absents des spectres expérimentaux à cause de la rapidité d'échange de ces protons avec le solvant d'étude. De ce fait, le tracé expérimental du spectre RMN de la thiosemicarbazide a été impossible. Cependant, un tracé simulé (Fig.2.2) grâce à un logiciel prévoit trois résonances situées à 1.4, 2.1 et 3.5 ppm que nous affectons aux protons hydraziniques et thioamidiques, respectivement.

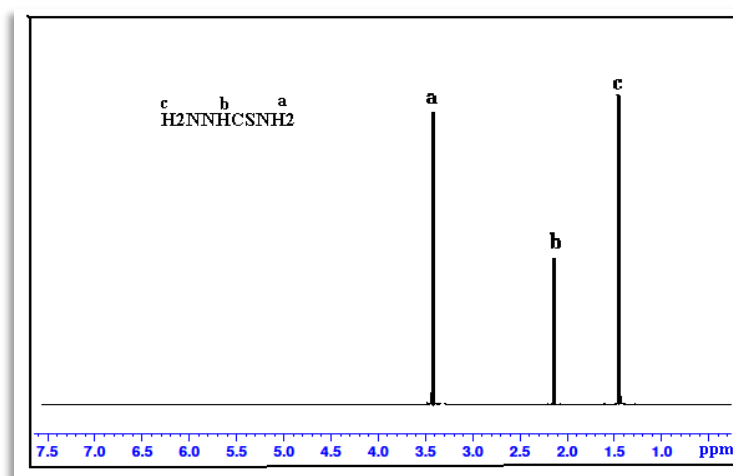


Fig. 2.2. Spectre RMN de ^1H simulé de la thiosemicarbazide

Le spectre UV-visible de la thiosemicarbazide (TSC), à l'état solide (Fig. 2.3), fait apparaître un épaulement dans le domaine du proche UV situé à 218 nm et affecté à la transition intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$. Les deux autres bandes observables à 257 et 331 nm sont respectivement, attribuables aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ et de transfert de charge intramoléculaire.

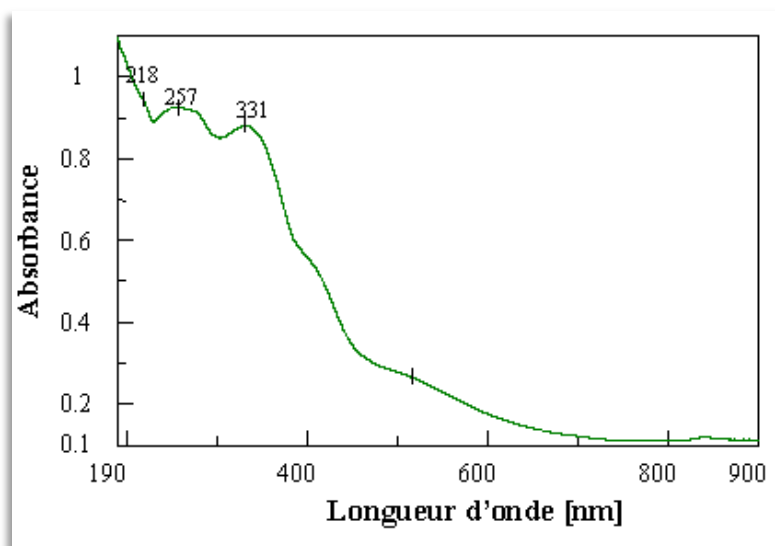


Fig. 2.3. Spectre UV-visible de la TSC à l'état solide

L'allure de la courbe d'ATG de la thiosemicarbazide est représentée dans la figure 2.4.

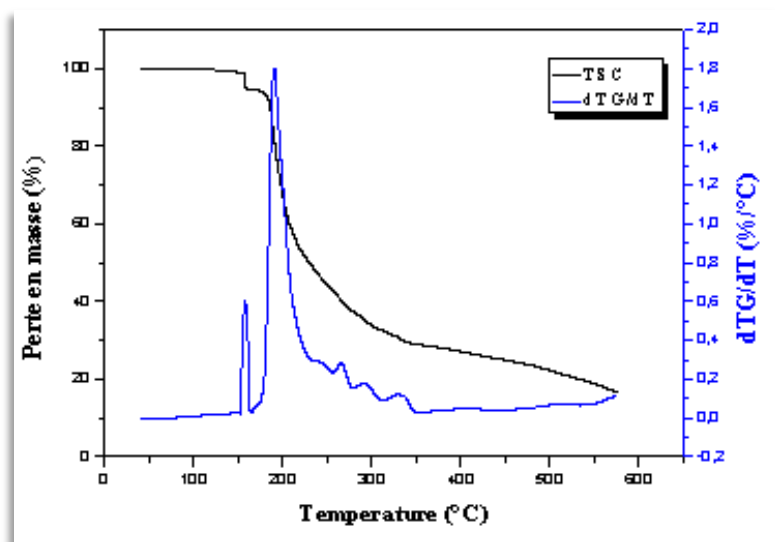
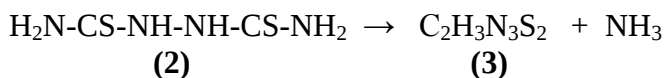
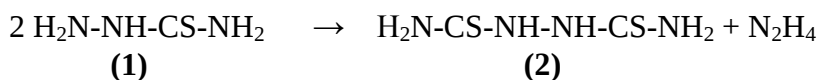


Fig. 2.4. Courbe ATG, DTG de la thiosemicarbazide

La littérature rapporte que la décomposition de la thiosemicarbazide (**1**) s'effectue en deux étapes (Handbook of physical Chemistry, 1974) :

- La première se produit entre 181 et 183°C pour former du hydrazodithioamide **(2)** et de l'hydrazine.
- La seconde se produisant entre 221 et 223°C reflète le départ d'une molécule d'ammoniac du produit **(2)** avec formation de dithiourazole **(3)** (Siemion, P. et al., 2006).



2.2.2. Urée U (H_2L^2)

La figure 2.5 représente le spectre IR de l'urée. Elle met en évidence les principales vibrations de ce ligand. Elle montre une large bande, de faible intensité, à 3441 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation du groupement NH_2 symétrique. La liaison C=O est identifiée par sa bande de vibration de valence à 1625 cm^{-1} . Les deux autres bandes, d'intensités moyennes, à 1465 cm^{-1} et 1151 cm^{-1} sont allouées aux vibrations d'élongation du groupement (C-N) .

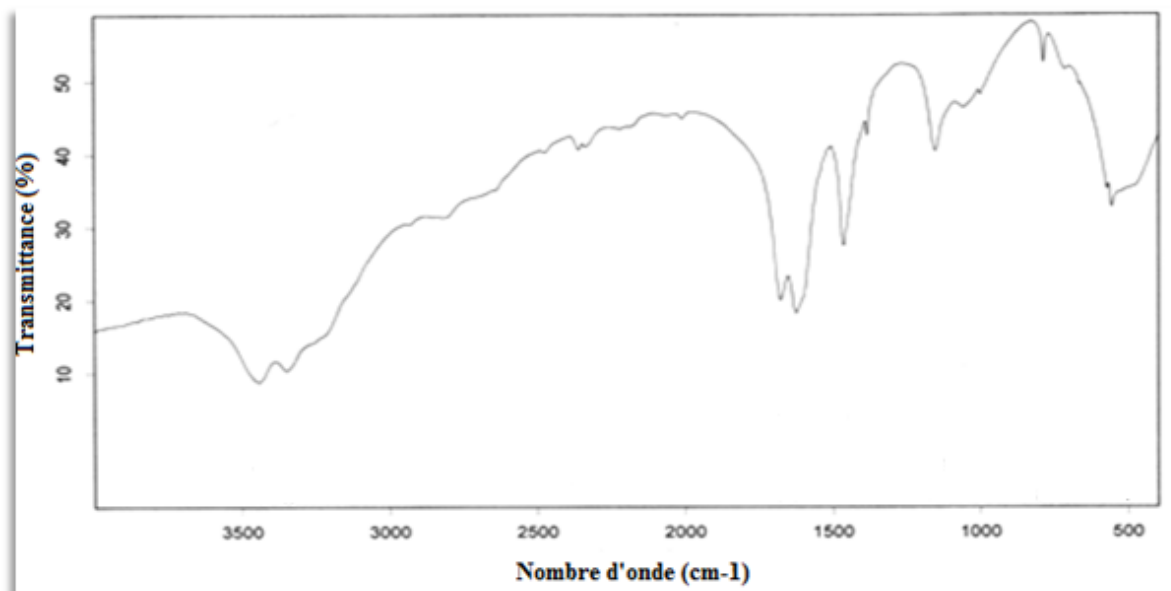


Fig.2.5. Spectre IR de l'urée

Les différents protons de ce ligand ont été également identifiés par RMN de ^1H (Fig. 2.6). Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton de l'urée fait apparaître un seul signal à 5.6 ppm attribuable aux protons NH_2 .

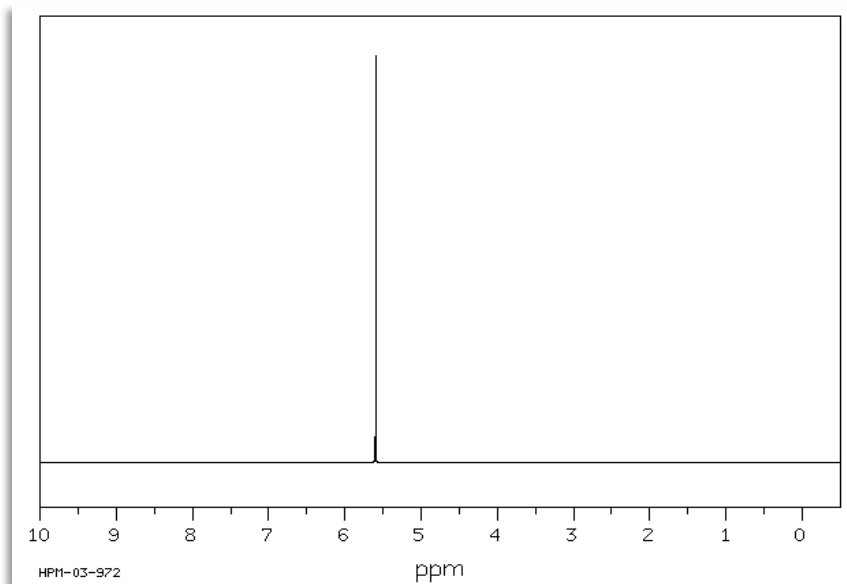


Fig. 2.6. Spectre RMN du proton de l'urée dans un mélange acétone-DMSO

Le spectre électronique d'absorption de l'urée à l'état solide (Fig. 2.7) fait apparaître deux transitions à 197 nm et à 237 nm, relatives à des transitions intraligand de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. L'épaule à 328 nm revient à une bande de transfert de charge.

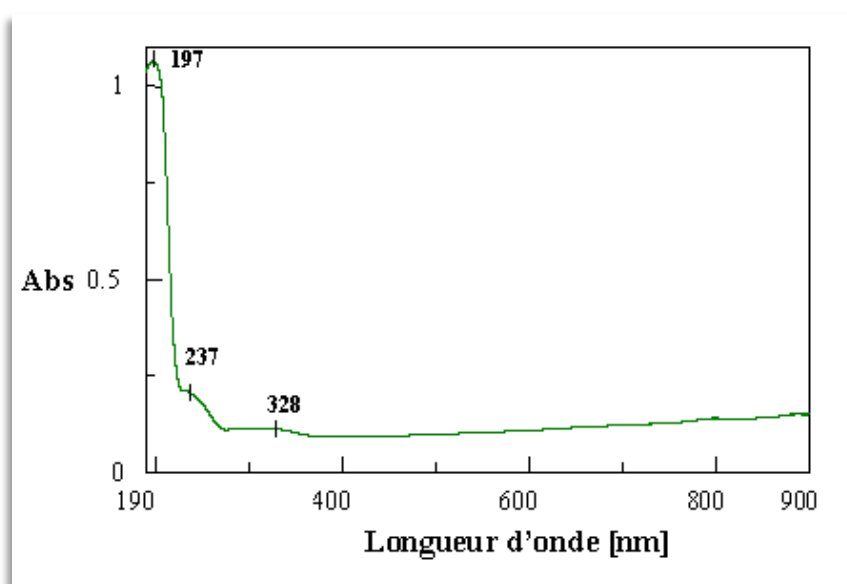


Fig. 2.7. Spectre UV-visible de l'urée à l'état solide

2. 3. Caractérisation des complexes

Nous récapitulons dans le tableau 2.4 certaines des propriétés physico-chimiques des complexes isolés par voie classique.

Tableau 2.4 : Propriétés physico-chimiques des complexes

Comp.	P_f^a	Λ^b	Solubilité								
			H ₂ O	DMF	DMSO	CHCl ₃	Méthanol	Ethanol	Pyridine	Acétonitrile	Acétone
T1	>300	-	INS	PS	PS	INS	MS	INS	PS	MS	MS
T2	166	0,146	PS	PS	TPS	TPS	PS	PS	PS	S	PS
T3	235	0,108	PS	TS	TS	S	PS	PS	S	S	PS
T4	>300	0,383	TPS	S	S	PS	PS	PS	S	S	S
T5	>300	0,005	INS	S	S	MS	PS	PS	MS	MS	S

^a : point de fusion en °C. ^b : conductivité dans H₂O en ohm⁻¹.cm².mol⁻¹ à 20°C. T.S : très soluble ; S : soluble ; P.S : peu soluble ; TPS : très peu soluble. ; MS : moyennement soluble ; INS : insoluble.

Les faibles valeurs de la conductivité molaire indiquent la nature non électrolytique de nos complexes (Geary 1970).

Le tableau 2.5 englobe les résultats expérimentaux des analyses élémentaires effectuées sur les composés isolés, ainsi que les pourcentages en C, H, N, S et M calculés correspondants aux formules structurales proposées.

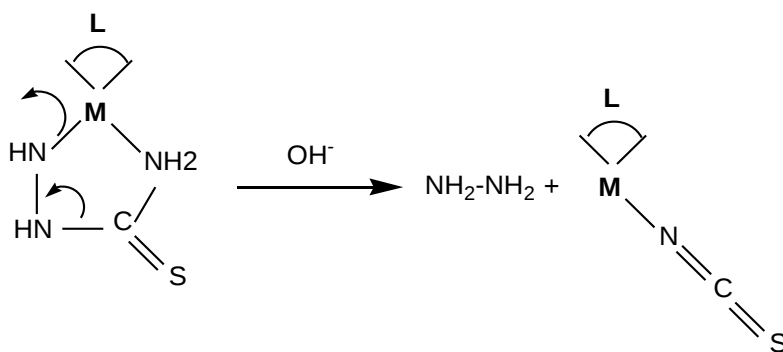
Tableau 2.5 : Résultats de l'analyse élémentaire

Complexe/formule proposée		Analyse élémentaire théorique (expérimentale)				Masse molaire (g/mole)
		C(%)	N(%)	S(%)	M(%)	
T1	Fe(OH)₃	-	-	-	50,84 (49,25)	109,85
T₂	[Co^(III)(L¹)(SCN)(H₂O)₃]	9,20 (9,21)	21,46 (22,72)	24,53 (22,95)	22,58 (22,25)	260,93
T₃	[Ni^(II)(L¹)₂].1H₂O	9,35 (10,05)	32,72 (33,53)	24,93 (25,43)	22,87 (22,95)	256,71
T₄	[Cu₂^(II)(HL¹)₂(SCN)₂(H₂O)₂]	10,41 (10,90)	24,29 -	27,76 (27,19)	27,56 (27,26)	461,11
T₅	[Zn₂^(II)(HL¹)(L¹)₂(OH)₂]	8,22 (8,11)	28,78 -	21,93 (21,25)	29,98 (30,01)	437,76

L'examen des spectres expérimentaux des chélates et leur comparaison à ceux des ligands libres, nous a permis de faire les observations suivantes :

- Le composé T1 à base de fer correspond, en fait, à l'hydroxyde de fer ferrique, sa couleur rouge brique, son analyse élémentaire et son spectre IR identique à celui répertorié (<http://riodb01.i-base.aist.go.jp/sdbs/cgi>) confirment cette formulation.
- Dans les complexes T3 et T5 (complexes de Ni^{2+} et Zn^{2+}), seule la TSC est présente et ne révèle aucune altération même si son mode de coordination n'est pas unique.
- Pour les complexes T2 et T4 et à notre grande surprise, l'allure des spectres IR est différente de celles des ligands utilisés. En effet, outre les bandes de la thiosemicarbazide de nouvelles vibration intenses caractérisent les spectres et particulièrement une, positionnée autour de 2100 cm^{-1} . Ce domaine conviendrait aussi bien au groupement cyanure ($\text{C}\equiv\text{N}$), isocyanate ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$), isothiocyanate ($\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$), carbodiimide ($\text{N}=\text{C}=\text{N}-$) ou azoture ($\text{N}\equiv\text{N}-$).

Des données bibliographiques (Chawla et al., 2006, Nand et al., 2001) relatant les mêmes observations, nous ont permis d'opter pour le fragment thiocyanate. La formation de ce dernier s'explique (en milieu basique) par un clivage de la liaison C-N de la TSC dans le complexe.



L'hydrazine N_2H_4 (base faible) libérée est identifiée par HPLC (Chawla et al 2006).

Pour notre part, une simple recherche qualitative est effectuée. Au cours de la réaction de synthèse des complexes T2 et T4, un dégagement gazeux progressif est visible. Son odeur acre semblable à celle de l'ammoniac et la coloration bleue d'un papier pH humide à la sortie du bêcher permettent de conforter cette étude.

2.3.1. Complexe Co^{2+} TSC

2.3.1.1. Etude par spectroscopie IR

L'examen du spectre IR (Fig. 2.8) révèle, outre les bandes caractéristiques de la TSC (3262 et 3177 cm^{-1} ν (N-H) ; 1641 , 1619 , 1529 , et 1160 cm^{-1} δ (N-H) ; 1481 cm^{-1} ν (C-N) et 1282 cm^{-1} ν (C=S)) celles du groupement thiocyanate identifié par le pic à 2100 cm^{-1} .

La littérature (Chandra et al 2009) signale qu'il est possible, sur la base des données IR, de confirmer la géométrie cis ou trans des complexes thiosemicarbazide.

L'isomère trans se distingue de l'isomère cis par un dédoublement de la vibration $\delta(\text{NH}_2)$ du groupement hydrazinique ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$) et des pics bien résolus (fins et distincts) dans la région $3400-3000\text{ cm}^{-1}$.

L'allure du spectre du complexe T2 est, par conséquent, en faveur d'un isomère cis. Le déplacement de la vibration $\delta(\text{NH}_2)$ hydrazinique vers les faibles fréquences (de 1641 cm^{-1} dans le ligand à 1626 cm^{-1} dans le complexe) est en faveur d'une coordination de la TSC par le biais de cet azote. Nous proposons ci-dessous l'étape de formation du complexe.

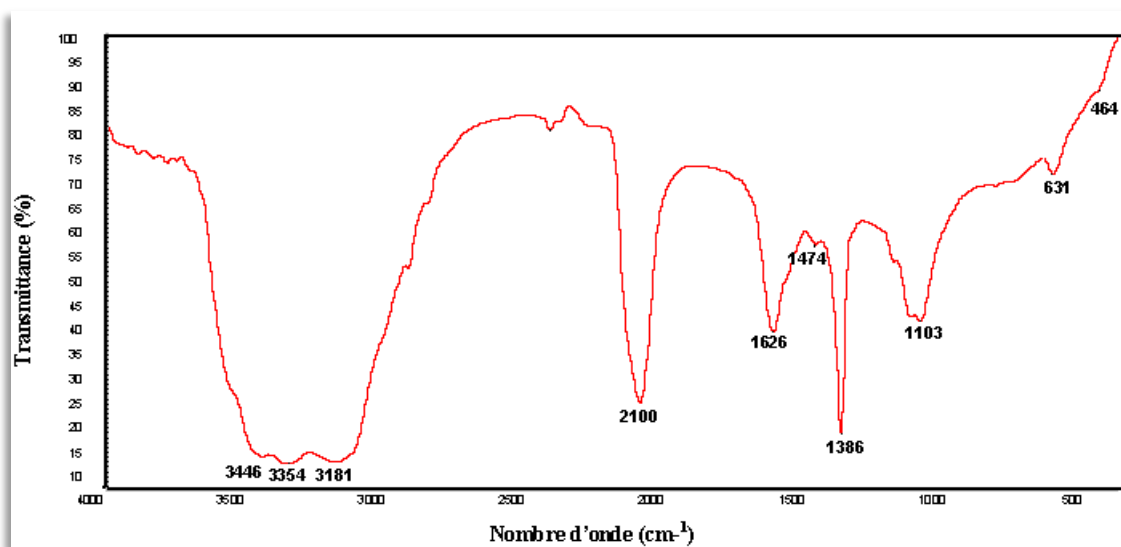
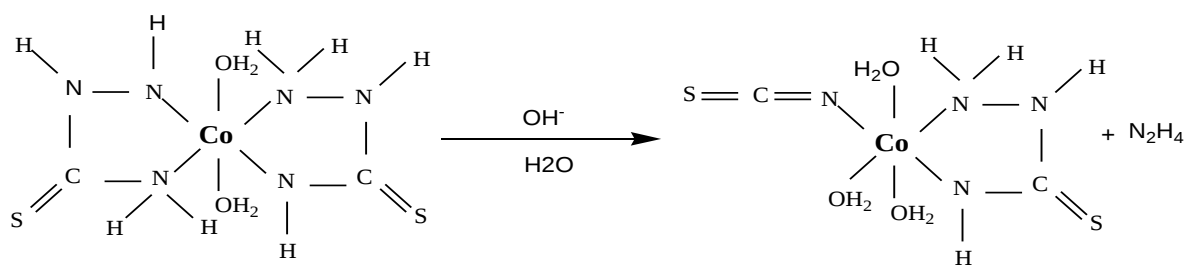


Fig. 2.8. Spectre IR du complexe Co^{2+} TSC

L'élargissement des bandes d'élongation des liaisons NH révèle l'établissement de liaisons hydrogènes fortes intramoléculaires. Les liaisons métal-ligand apparaissent aux faibles fréquences. Nous notons celle de Co-N à 464cm^{-1} (Ahmed T.I., 2007).

L'identification est résumée dans le tableau 2.6.

Tableau 2. 6 : Résultats de l'étude par infra-rouge du complexe T2

attribution (cm-1)	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\delta(\text{C=S})$	$\nu(\text{S-C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Co-N})$
TSC	1641,1618, 1530, 1162,1100.	-	-	1282	800	-	-
SCN	-	2160 2175	-	-	-	650	-
T2	1626 ,1474 1386, 1103	2100		1228	-	631	464

2.3.1.2. Par RMN du proton

Seuls deux signaux dans un rapport 1:1 sont enregistrés sur le spectre RMN du complexe (Fig. 2.9). Le premier à 7 ppm regrouperait les résonances des protons hydraziniques et thioamidiques après déprotonation (protons b+a). Le second localisé à 5,5 ppm, est affecté aux 2 protons hydraziniques (proton c) $^{(c)}\text{NH}_2$ - $^{(b)}\text{NH-CS-}^{(a)}\text{NH}$. Ces attributions sont en total accord avec la littérature (Manish K. Shah et al., 2011).

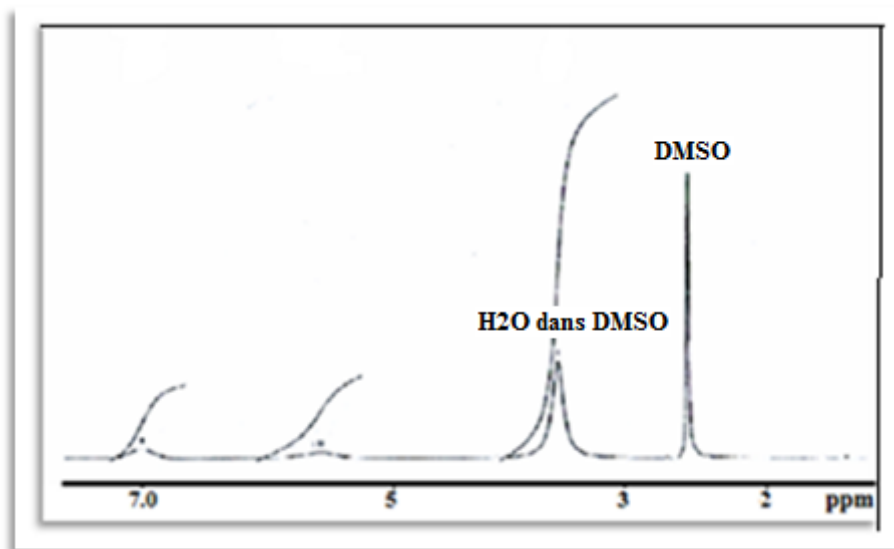


Fig. 2.9. Spectre RMN de proton du T2 dans le DMSO

2.3.1.3 Par spectrophotométrie UV-visible

Le spectre UV- visible du complexe T2 (Fig. 2.10) à l'état solide, met en évidence outre les bandes intraligand ($\pi \rightarrow \pi^*$ à 236 nm, $n \rightarrow \pi^*$ à 326 nm et TC (transfert de charge) à 469 nm, les bandes de transition $d \rightarrow d$ de Co^{2+} localisées à 16667 cm^{-1} et 12730 cm^{-1} .

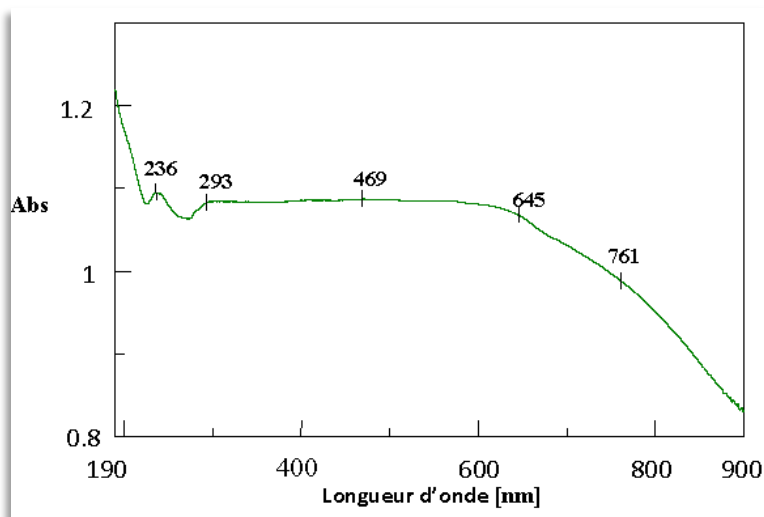


Fig. 2.10. Spectre UV-visible du complexe T2 à l'état solide

L'allure du spectre du complexe T2 en solution avec sa bande asymétrique dans le visible, typique des complexes de Co(II) octaédrique en champ faible laisse supposer que la symétrie Oh est conservée en solution (Fig.2.11).

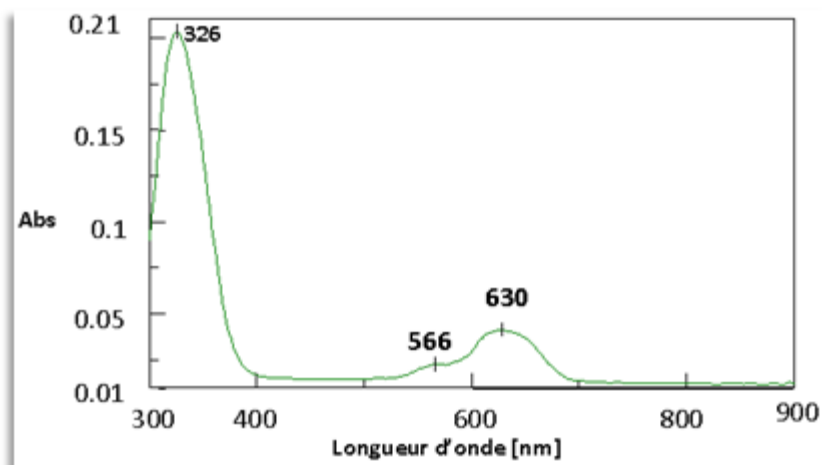


Fig. 2.11. Spectre électronique d'absorption du complexe T2 en solution dans l'acétonitrile

Nous affectons, à partir du diagramme de Tanabé-Sugano (Fig. 2.12), les deux absorptions aux transitions :

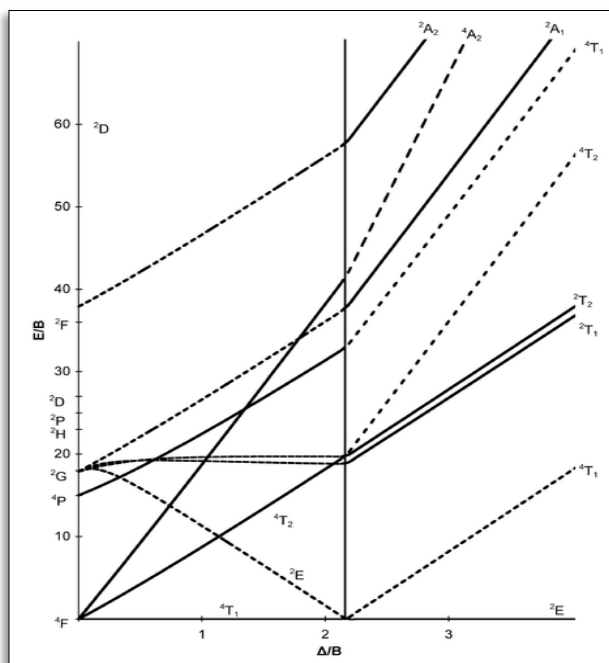
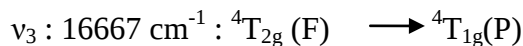
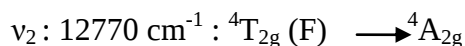


Fig. 2.12. Diagramme Tanabé-Sugano pour les complexes octaédriques d^7

La première transition, de plus faible fréquence, et se situant dans le proche IR n'est pas accessible par l'appareillage utilisé.

L'exploitation du diagramme de Tanabé-Sugano permet d'évaluer Δ et B .

Les calculs donnent : $\Delta_0 = 8673 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 413 \text{ cm}^{-1}$. Ceci nous permet d'évaluer le caractère covalent des liaisons : $\% = 100 (1 - \beta)$, $\beta = B/B_0$ avec $B_0 = 971 \text{ cm}^{-1}$ pour Co^{2+} libre ; $\% \approx 57\%$.

L'utilisation de la méthode de Lever permet d'aboutir à des résultats analogues :

$\Delta_0 = 8772 \text{ cm}^{-1}$ et $B = 438 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.1.4. Par ATG

La courbe ATG du complexe T2 (Fig. 2.13) présente, entre 0° et 250°C , plusieurs phénomènes correspondant à la perte de 3 molécules d'eau et $1/2(\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3)$ soit 30% de perte en masse (valeur théorique = 30,08%).

Partant de l'hypothèse que le résidu final obtenu à 600°C pourrait se formuler comme $\text{CoS}_2 + 2\text{C}$, la perte enregistrée correspondrait à 43,69% (la valeur expérimentale=45%).

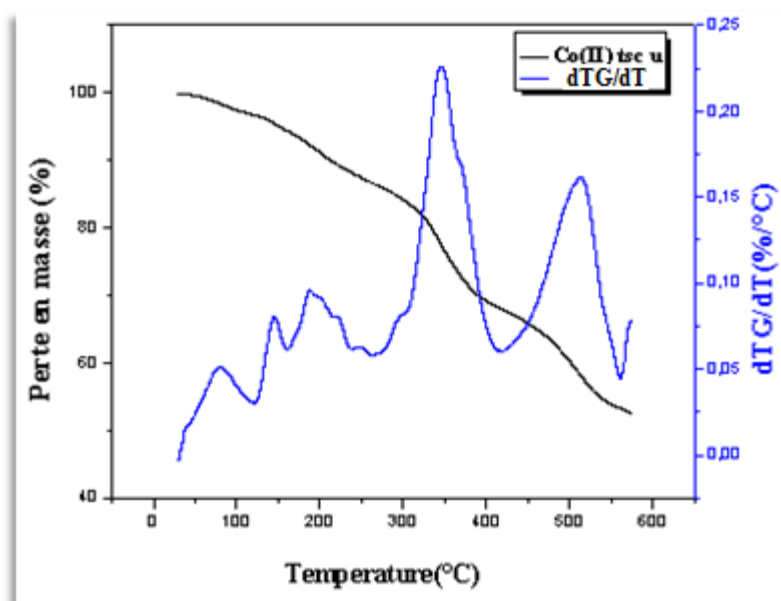


Fig. 2.13. Courbe ATG, DTG du complexe T2

Une analyse gravimétrique menée à 850°C a permis d'évaluer la teneur en cobalt, la valeur trouvée est de 22,32% pour une valeur calculée de 22,58%.

Cette étude corrobore parfaitement l'hypothèse structurale du complexe (Fig. 2.14) représentée ci-dessous, soit un complexe de Co^{2+} dans un environnement Oh (N_3O_3) haut spin:

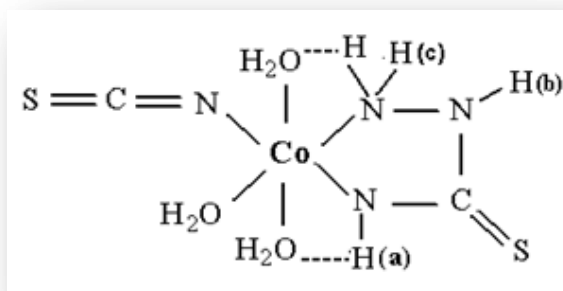


Fig. 2.14. Structure du complexe T2

2.3.2. Complexe Ni^{2+} TSC

L'ensemble des caractérisations effectuées sur ce complexe montrent clairement que seule la thiosemicarbazide s'est coordonnée au métal sans aucune altération.

2.3.2.1. Etude par spectroscopie IR

Le spectre IR du complexe de nickel (Fig. 2.15) met en évidence, entre 3445 et 3275 cm^{-1} , deux bandes de forte intensité, attribuables, respectivement, aux vibrations d'élongation des groupements OH d'eau d'hydratation et aux NH_2 symétriques. Les bandes localisées à 3187 et 3085 cm^{-1} décrivent les vibrations asymétriques des liaisons NH.

Les bandes localisées à 1630, 1588, 1521, 1137 et 960 cm^{-1} , de forte intensité, correspondent aux vibrations de déformation (δ) des groupements N-H.

Les vibrations des liaisons C-N, initialement à 1480 et 1310 cm^{-1} , se retrouvent sur le spectre du complexe à 1383 et 1319 cm^{-1} . Le déplacement bathochrome (vers les faibles fréquences) de la vibration de la liaison C-N hydrazinique reflète la coordination de la TSC au métal par le biais de cet azote, après sa déprotonation.

Le même scénario est observé pour la liaison C=S (1282 et 800 cm^{-1} dans la TSC) qui connaît un abaissement de fréquence (1224 et 682 cm^{-1}) indiquant la coordination de la TSC par l'atome de soufre (El-Gammal O.A. et al., 2012).

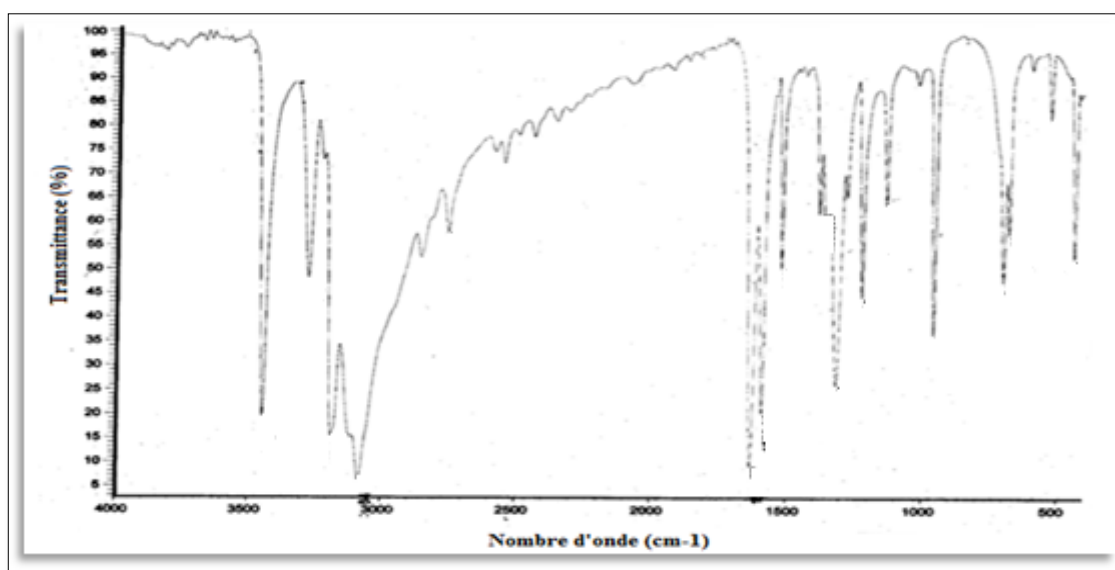


Fig. 2.15. Spectre IR du complexe T3

Du fait de la complexation, de nouveaux pics, imputables aux vibrations de valence des liaisons métal-ligand sont mis en évidence sur le spectre IR. Dans le domaine 600-400 cm^{-1} , apparaissent les pics décrivant Ni-S et Ni-N, respectivement, à 439 et 529 cm^{-1} (Kulkarni et al., 2011 ; Gulya A., 2008).

2.3.2.2. Par RMN du proton

Le spectre RMN ^1H du complexe T3 (Fig. 2.16), enregistré dans le DMSO, révèle 3 signaux dans un rapport 1 :2 :2, situés à 5,95, 5.53 et 3.33 ppm. Nous affectons le premier signal aux protons $\text{NH}_2(\text{a})$, le second aux $\text{NH}(\text{b})$ et $\text{NH}(\text{c})$. Le dernier pic correspond à la résonance des molécules d'eau dans le solvant. Cette résonance masque et probablement celle de la molécule H_2O provenant du complexe.

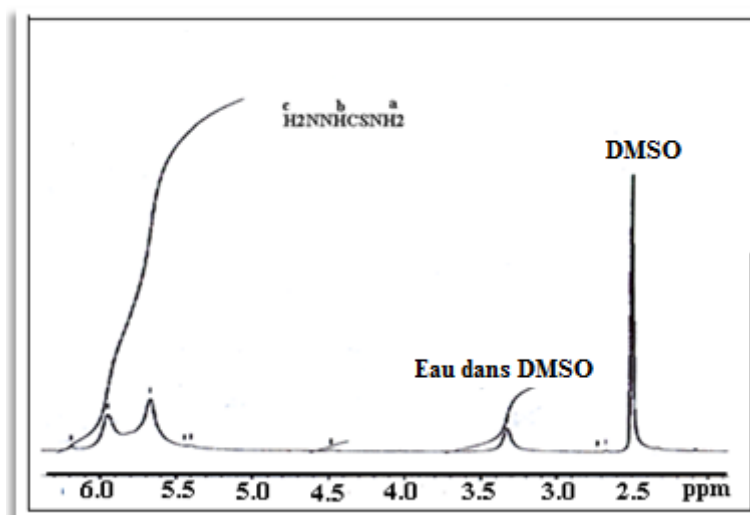


Fig. 2.16. Spectre RMN de proton du T3 dans le DMSO

2.3.2.3. Par spectrophotométrie UV-visible

Le spectre UV-visible du complexe T3 à l'état solide, représenté par la figure 2.17 met en évidence, outre les bandes intraligand à 235 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 312 ($n \rightarrow \pi^*$) et 375 (transfert de charge intraligand), une seule bande d'absorption conciliable avec une transition $d \rightarrow d$ localisée à 583 nm (17153 cm^{-1}). Ce spectre est parfaitement représentatif d'une configuration d^8 dans un environnement tétragonal (El-Asmy et al., 2009).

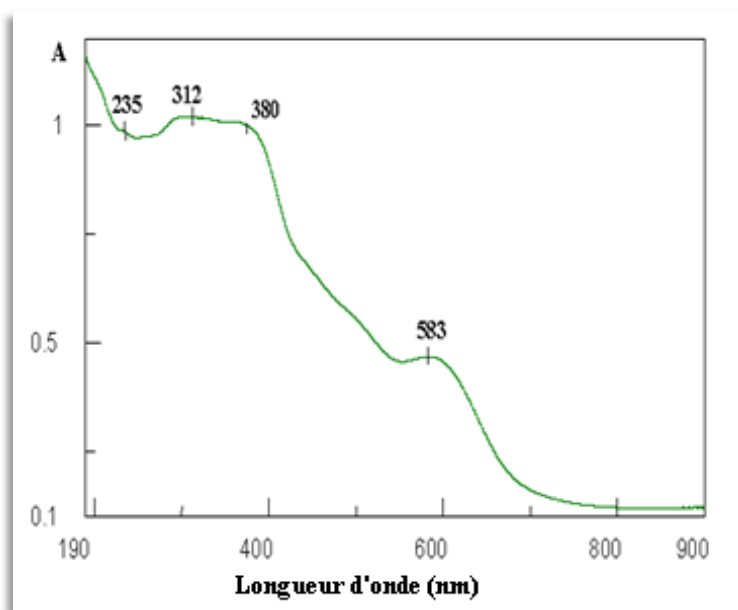


Fig. 2.17. Spectre de réflectance diffuse du complexe T3

La relativement forte absorptivité molaire de la transition d-d observable dans le spectre de notre complexe, ainsi que la similitude entre les spectres à l'état solide et en solution, laissent supposer que la symétrie tétraédrique est conservée en solution.

Comme il a été mentionné dans le chapitre portant sur les techniques d'analyse, le diagramme des niveaux d'énergie pour un ion d^n octaédrique est équivalent à celui d'un ion d^{10-n} tétraédrique (diagramme d'Orgel), on peut alors utiliser cette donnée pour obtenir les énergies des transitions.

Le diagramme de Tanabe-Sugano (Tanabe Y. & Sugano S., 1954), de configuration d^2 en champ octaédrique (Fig. 2.18), montre qu'il n'y a que trois états excités triplets provenant de transitions électroniques d-d. Les trois transitions correspondantes sont permises selon les règles de Laporte et selon la règle de conservation de spin, l'état fondamental étant 3T_1 :

$$\nu_1 : ^3T_1(F) \rightarrow ^3T_2$$

$$\nu_2 : ^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P) \ 17153 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 : ^3T_1(F) \rightarrow ^3A_2$$

L'unique bande observée correspondrait à la transition $^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P)$. La bande allouée à la transition vers 3T_2 est située dans la zone du proche infra rouge non accessible par l'appareillage utilisé.

La bande relative à la transition vers $^3A_{2g}$ est située dans la zone des transitions de transfert de charge totalement permises. Elle n'est généralement pas observée.

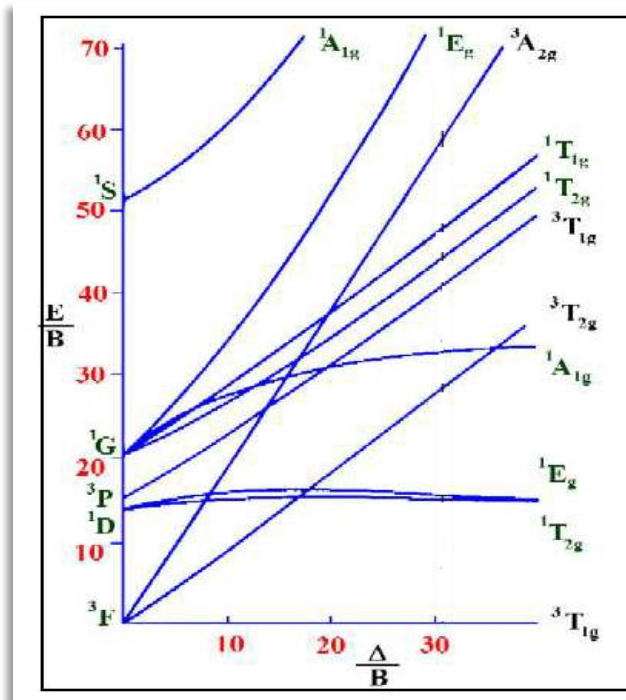


Fig. 2.18. Diagramme Tanabe-Sugano pour les complexes d^8 tétraédriques ($B_0 = 1080 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 4B$).

L'expression des énergies des différentes transitions (Lever A. B. P., 1968) permet de calculer les deux grandeurs Dq et B représentant, respectivement, l'énergie de dédoublement du champ cristallin ($\Delta = 10 Dq$) et le paramètre de Racah de l'ion métallique dans le complexe. Ce dernier, reflète l'importance de la répulsion électronique et permet d'autre part de déterminer le caractère covalent de la liaison métal-ligand.

$$v_1 = -7,5 B + 5 Dq + (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B)^{1/2}$$

$$v_2 = -7,5 B + 15 Dq + (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B)^{1/2}$$

$$v_3 = (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B)^{1/2}$$

B diminue quand la délocalisation des électrons d dans le complexe augmente ce qui se traduit par une augmentation de la covalence de la liaison $M - L$. Ce caractère est calculé par la relation : $\% = 100(1 - \beta)$ avec $\beta = B/B_0$ ($B_0 = 1080 \text{ cm}^{-1}$ est le paramètre de Racah pour l'ion Ni^{2+} libre).

Malheureusement, l'unicité de la bande ne permet pas d'aboutir à ces valeurs.

2.3.2.4. Par ATG

L'examen de la figure représentant la courbe d'ATG du complexe T3 (Fig. 2.19) révèle une perte massique totale d'environ 60 % dans le domaine de températures exploité Température ambiante -600°C.

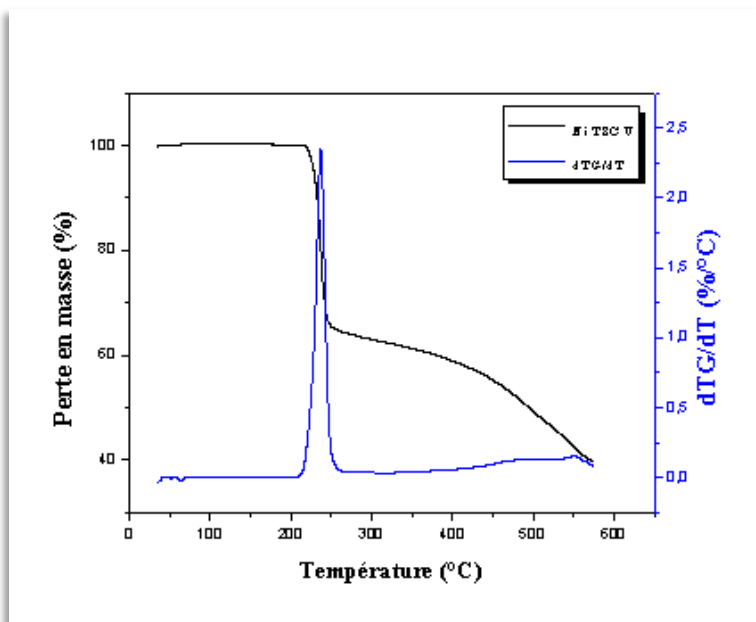


Fig. 2.19. Courbe ATG, DTG du complexe T3

L'allure de cette courbe est proche à celle de la thiosemicarbazide non liée (Fig. 2.20).

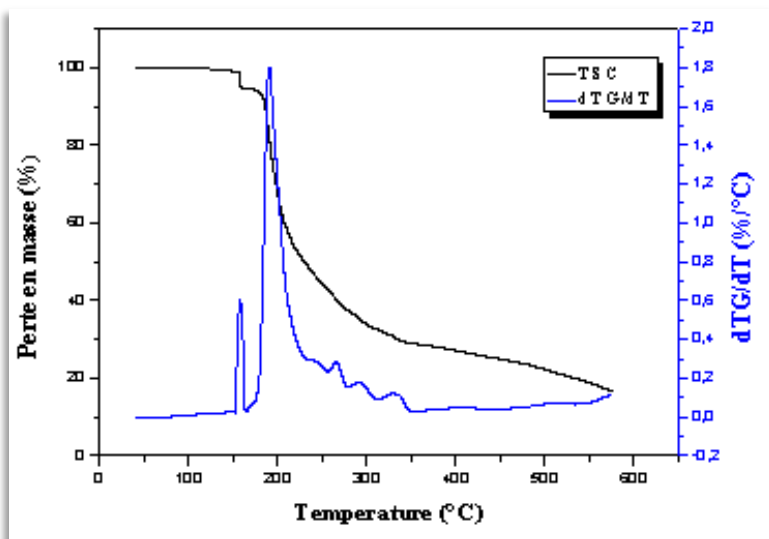
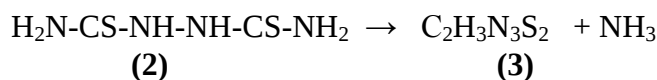
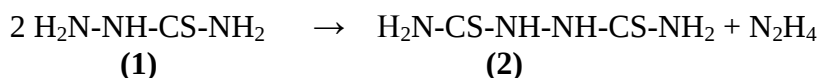


Fig. 2.20. Courbe ATG, DTG de la thiosemicarbazide

La littérature rapporte que la décomposition de la thiosemicarbazide (**1**) s'effectue en deux étapes (Handbook of physical Chemistry, 1974) :

- La première se produit entre 181 et 183°C pour former du hydrazodithioamide (**2**) et de l'hydrazine.

- La seconde se produisant entre 221 et 223°C reflète le départ d'une molécule d'ammoniac du produit **(2)** avec formation de dithiourazole **(3)** (Siemion, P. et al., 2006).



Sur cette base, la perte enregistrée entre 200 et 225 °C peut correspondre à la perte d'une molécule d'hydrazine + une molécule d'ammoniac pour un complexe anhydre (perte théorique de 21 % pour une valeur expérimentale de 23 %).

A 600°C, le produit final de décomposition pourrait être formulé comme étant 5/6 NiS + 2C et partant de cette hypothèse, la perte massique calculée serait de 61,20 %, valeur très voisine de la valeur expérimentale de 60 %.

Une analyse gravimétrique menée à 850°C sur le complexe T3 et partant de l'hypothèse que le produit de calcination répond à la formule NiO, indique une perte en poids de 71.70% (perte théorique: 71,80%). Cette analyse permet également d'estimer la teneur en Nickel : la valeur déterminée est de 22,24% (teneur théorique : 22.87%).

Ces résultats rejoignent ceux obtenus par l'analyse thermogravimétrique et confortent toujours la formulation proposée pour le complexe T3 (Fig. 2.21).

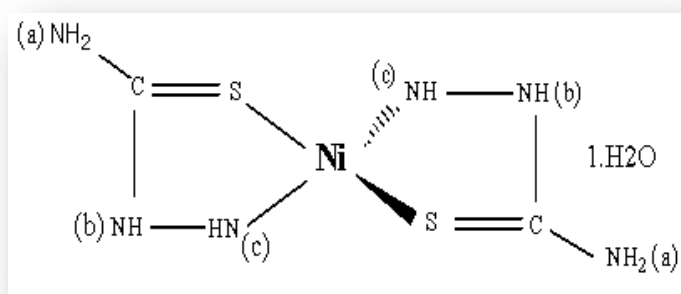


Fig. 2.21. Structure du complexe T3

2.3.3. Complexe Cu^{2+} TSC

Le produit isolé est une poudre jaune ocre. Il s'agit d'un complexe dimérique, de point de fusion $>300^\circ\text{C}$, renfermant deux unités tétraédriques déformées de Cu(I) dans lequel l'ion métallique est entouré d'une molécule de thiosemicarbazide, d'un ion thiocyanate et d'une molécule d'eau. Une interaction hydrogénée forte entre les molécules d'eau assure la nature dimérique.

L'état d'oxydation (+I) est signalé dans des complexes analogues (Chawla et al., 2006). La coloration jaune du produit est également en faveur de cette hypothèse.

D'autre part, la libération de N_2H_4 , réducteur puissant, contribue à la stabilisation de cet état quand on sait que $E^\circ\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ = 0,153\text{ V}$ et $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4 = -1,16\text{ V}$ à $\text{pH}=14$).

2.3.3.1. Étude par spectroscopie IR

L'examen du spectre IR du complexe de cuivre T4 (Fig. 2.22) affiche, en particulier, les vibrations spécifiques du groupement thiocyanate (situation observée pour le complexe T2) parallèlement aux vibrations de la thiosemicarbazide reflétant ainsi, une coordination mixte.

Entre 3500 et 3000 cm^{-1} , nous relevons les vibrations d'élongation ν (O-H) et ν (N-H) inhérentes aux molécules d'eau et N-H des groupements hydraziniques et thioamidiques.

Les pics intenses à 2170 et 2113 cm^{-1} reviennent à l'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ du fragment thiocyanate. Les bandes à 1639 , 1600 , 1150 cm^{-1} correspondent aux déformations δ N-H. A 1438 et 1383 cm^{-1} , se dessinent les pics d'élongations des liaisons C-N.

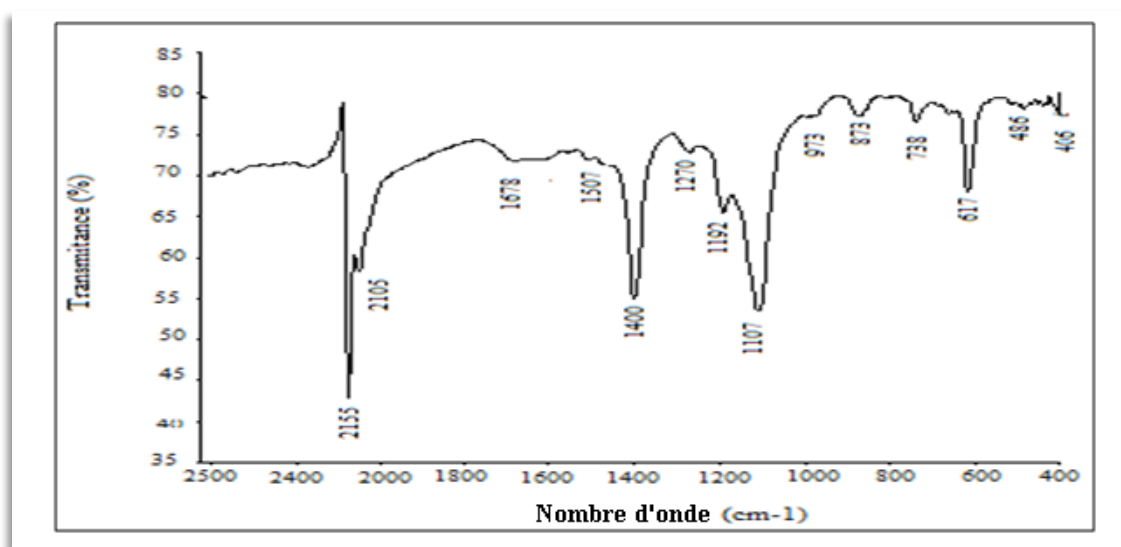
Vers les faibles fréquences, seules les liaisons Cu-O et Cu-N sont relevées. Elles apparaissent, respectivement, à 486 et 406 cm^{-1} (Ahmed T.I., 2007 ; Amin R.R. & Yamany Y.B., 2012).

La coordination N, N thiosemicarbazidique est inattendue. En effet, selon le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) l'ion Cu^+ est un acide mou. La coordinence préconisée pour ce type de métaux serait par une base molle, notamment les composés soufrés. Cet écart à la règle pourrait s'expliquer par la nature π donneur du ligand thiocyanate qui modère l'acidité de l'ion Cu (I).

L'identification dans la zone $2500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ est résumée dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Principales bandes de vibrations IR du complexe T4

Attribution	δ (NH)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	δ (C-N)	ν (C=S)	δ (C=S)	ν (S-C $\equiv$ N)	ν (Cu-O)	ν (Cu-N)
TSC	1641,1618, 1530, 1162, 1100	-	-	1282	800	-	-	-
SCN	-	2160 2175	-		-	650	-	-
T4	1639,1600, 1150	2170 2113	1400	1270	-	617	486	406


Fig. 2.22. Spectre IR du complexe Cu^{2+}TSC

2.3.3.2. Par spectrophotométrie UV-visible

Le spectre UV-visible du complexe T4 à l'état solide (Fig.2.23) ne présente aucune transition d-d dans le domaine du visible. Cette allure confirme la nature monovalente du cuivre dans le chélate. En effet, une configuration d^{10} dans un environnement tétraédrique ne présente aucune transition intramétallique.

La littérature (Chawla et al., 2006) signale pour le même type de complexes, un environnement tétraédrique fortement déformé.

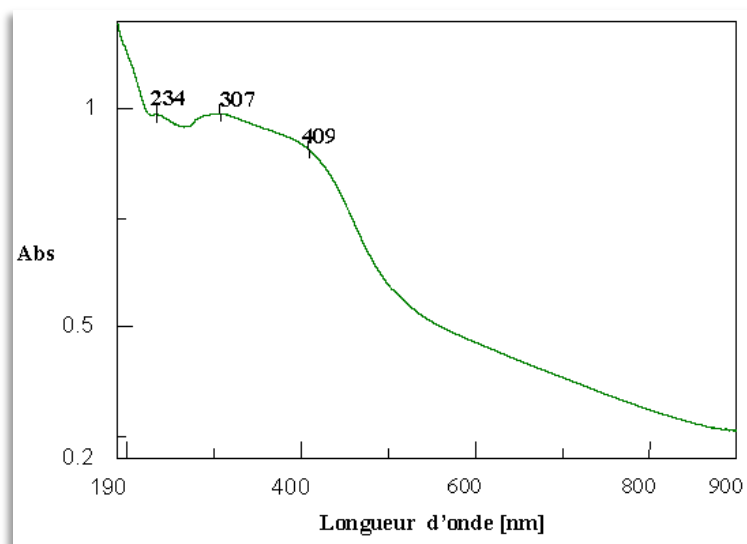
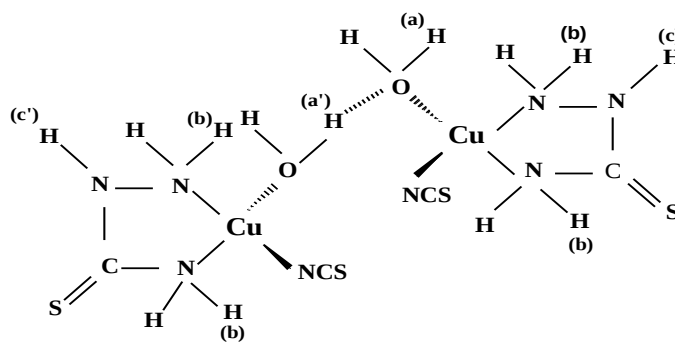


Fig. 2.23. Spectre UV-visible du complexe T4 à l'état solide

2.3.3.3. Par RMN du proton

La complexité du spectre RMN de ^1H de T4 (Fig. 2.24) laisse supposer que des protons analogues dans les deux entités du dimère ne résonnent pas de la même manière. Sur la base de la formulation structurale illustrée ci-dessous, les signaux relevés sur le spectre sont énumérés comme suit :



- Le singulet à 9,2 ppm, d'intégration 2 protons, revient à une molécule d'eau (H_a).
 - Le doublet autour de 8,4 ppm, d'intégration 2 protons revient à la seconde molécule d'eau ($\text{H}_{a'}$).
 - Le triplet, d'intensités égales, localisé vers 7 ppm convient aux 8 protons (H_b) des groupements NH_2 hydraziniques et thioamidiques. La constante de couplage de 50 Hz est caractéristique d'un couplage $J_{\text{N-H}}$ dans un groupement NH_2 (Silverstein et al., 1991).
- Enfin, les résonances à 6,8 ppm (H_c) et 5,4 ppm ($\text{H}_{c'}$) décrivent les protons $-\text{NH-CS}-$.

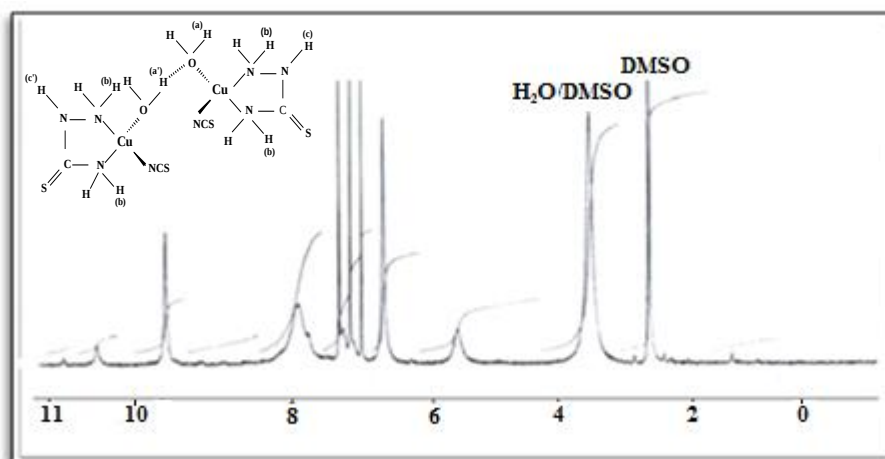


Fig. 2.24. Spectre RMN de proton du complexe T4

2.3.3.4. Par ATG

Le courbe ATG du complexe T4 (Fig. 2.25) présente une perte totale équivalente à 52%. Partant de l'hypothèse que le produit de calcination formé correspondrait à $2 \text{ CuS} + 4 \text{ C}$; la perte calculée, de 51,88% convient parfaitement à notre hypothèse.

Entre 180 et 225°C (domaine de décomposition de la TSC en N_2H_4 et NH_3), une perte de 11% est enregistrée. Cette valeur est tout à fait convenable pour une valeur calculée de 10,63%.

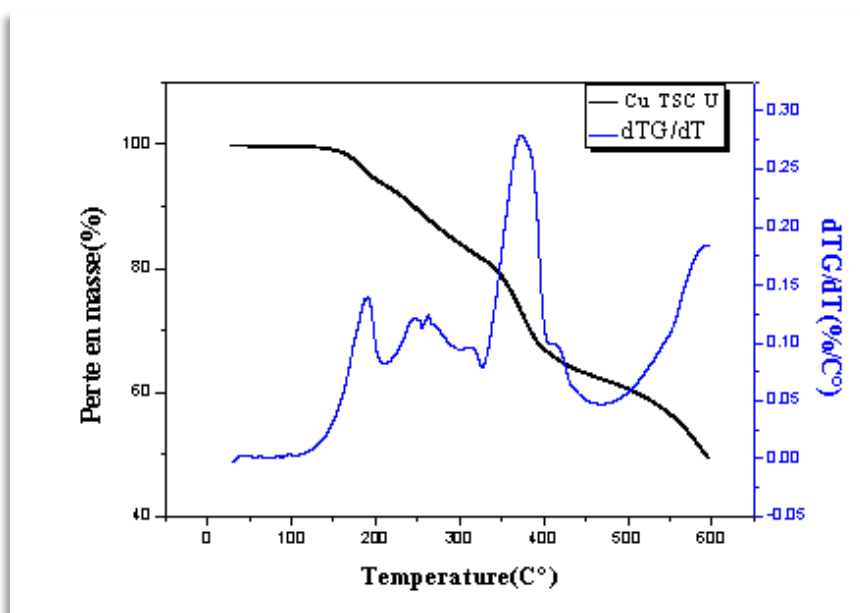


Fig. 2.25. Courbe ATG, DTG du complexe T4

Sur la base de l'ensemble des résultats concordants obtenus, le schéma structural suivant est suggéré pour le complexe T4 de formule générale : $\text{Cu}_2^{(I)}(\text{HL}^1)_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($M = 461,11 \text{ g/mole}$).

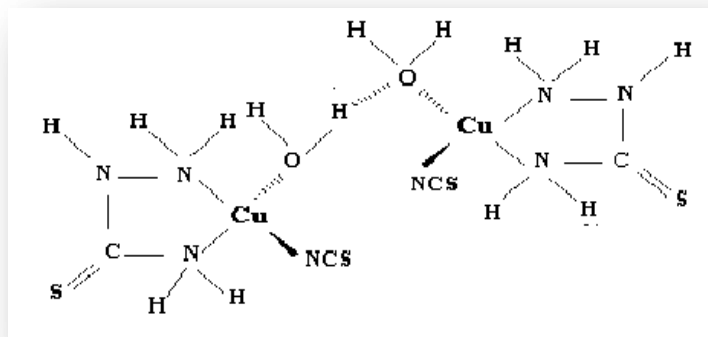


Fig. 2.26. Structure du complexe T4

2.3.4. Complexe Zn^{2+} TSC

Contrairement aux autres ions métalliques (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) qui interviennent souvent dans des processus rédox, le Zn^{2+} est un cation métallique acide toujours présent dans les enzymes qui catalysent des réactions acides ; l'une des plus importantes est l'anhydrase carbonique, dans laquelle l'ion Zn^{2+} adopte un environnement tétraédrique de type N_3O . Le rôle de cette enzyme est le transport du CO_2 dans le corps humain en activant sa hydrolyse et en formant l'ion bicarbonate, ion soluble et qui permet de maintenir le pH physiologique de l'organisme (pH neutre).



L'intérêt de la synthèse du complexe de Zn^{2+} était d'isoler éventuellement un composé de structure analogue.

Le complexe, noté T5, une poudre rosâtre, de point de fusion $> 300^\circ\text{C}$, correspond parfaitement à la structure que nous proposerons à l'issue des différentes caractérisations

2.3.4.1. Étude par Spectroscopie IR

Le spectre IR du complexe (Fig. 2.27), par comparaison à ceux des ligands, met en évidence uniquement les bandes caractéristiques de la thiosemicarbazide (HL^1). Ceci traduit l'inexistence de l'urée dans la sphère de coordination.

La bande située à 3293 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation d'une liaison O-H. Cette vibration signale la présence de molécules d'eau au sein du complexe.

Les vibrations d'élongation des liaisons NH_2 symétrique et asymétrique sont repérées par les bandes situées entre 3271 et 3236 cm^{-1} (Rakesh et al., 2011). Les bandes localisées à 1641 , 1615 et 1567 cm^{-1} sont assignées aux modes de vibration de déformation des liaisons N-H.

Les fréquences de la liaison C=S, apparaissant sur le spectre du ligand à 1282 et 800 cm^{-1} connaissent dans le complexe, un dédoublement et un abaissement des fréquences (1235 , 795 et 764 cm^{-1}) révélant ainsi deux types de liaisons C=S. En effet, la première correspondrait à celle d'un ligand pontant quant à la seconde, elle décrirait correctement la coordination bidente (N hydrazinique et S) de la TSC.

L'apparition des nouvelles bandes vers les basses fréquences, représentatives des liaisons métal-ligand permettent d'identifier les modes de coordination du ligand. Ces derniers, affichés sur le spectre, sont Zn-O (603 cm^{-1}), Zn-N (538 cm^{-1}) et Zn-S (467 cm^{-1}).

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau 2.8 suivant:

Tableau 2.8 : Principales bandes de vibrations IR du complexe T5

Bandes (cm^{-1})/ Attributions	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH}_2)$ sym	$\nu(\text{NH}_2)$ asym	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\delta(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{Zn-O})$	$\nu(\text{Zn-N})$	$\nu(\text{Zn-S})$
TSC	-	3262	3177	1641, 1619 1529	1282	800	-	-	-
T5	3293	3271	3236	1641, 1615 1567	1235	795, 764	603	538	467

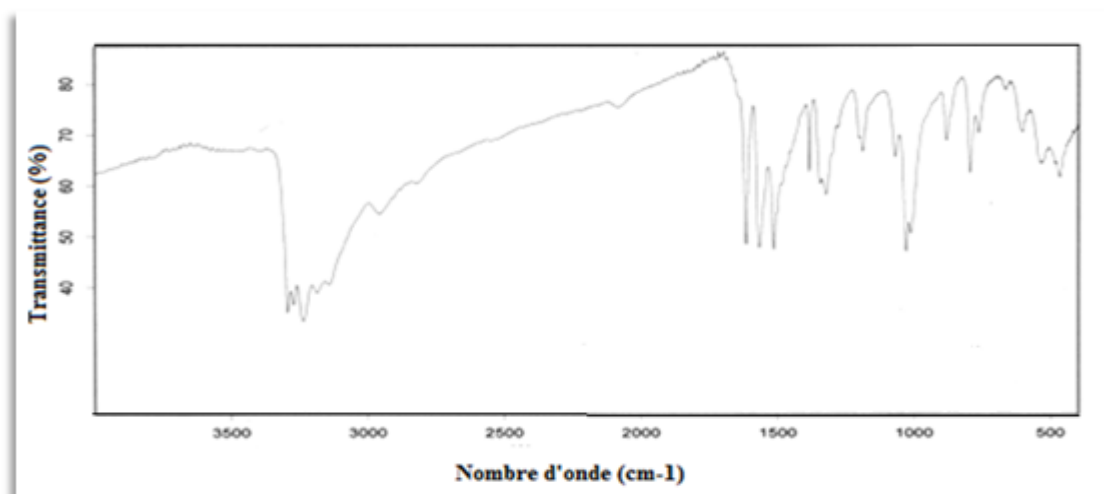


Fig. 2.27. Spectre IR du complexe T5

2.3.4.2. Etude par spectrophotométrie UV-visible

Le spectre UV-visible du complexe à l'état solide (Fig. 2.28) fait apparaître, outre les bandes intra ligand (250 nm pour $\pi \rightarrow \pi^*$, 280 nm pour $n \rightarrow \pi^*$ et 350 nm pour un transfert de charge intraligand), une bande à 536 nm que nous affectons à une bande de transfert de charge ligand-métal (LMCT). L'ion Zn^{2+} , de configuration d^{10} , ne présente aucune transition électronique $d \rightarrow d$.

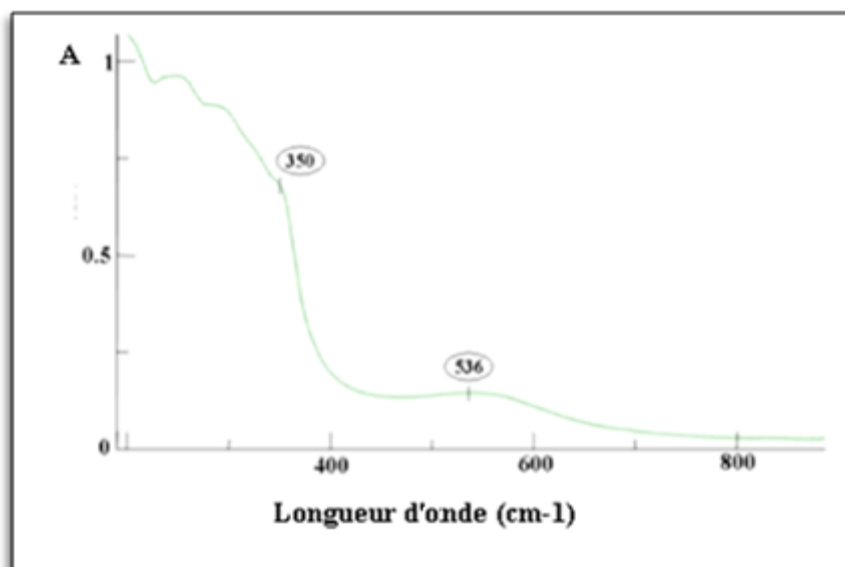


Fig. 2.28. Spectre électronique d'absorption du complexe T5

2.3.4.3. Etude par RMN du proton

Sur le spectre RMN du complexe T5 (Fig. 2.29), tracé dans le DMSO, on enregistre dans la zone (1-6 ppm), trois signaux distincts à 5,4, 4,5 et 1,4 ppm que nous assignons aux protons a (6H), b (3H) et c (4H), respectivement.

Les deux pics intenses relevés à 2,5 et 3,5 ppm reviennent aux protons du DMSO et des traces d'eau dans le solvant d'étude.

Cette étude corrobore parfaitement la structure proposée.

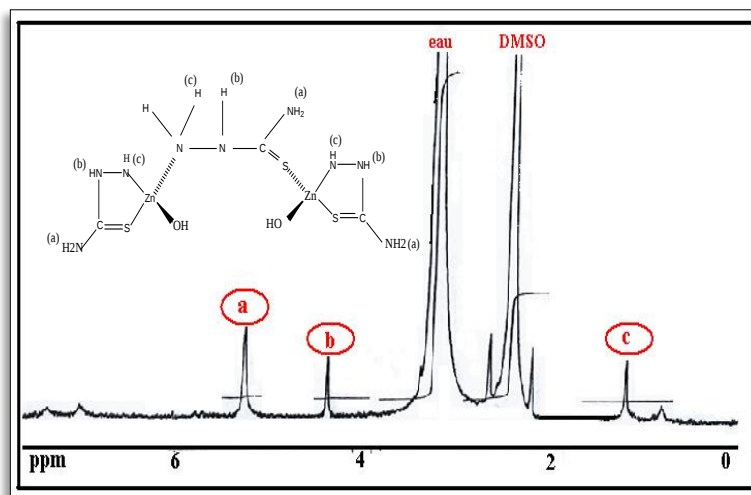


Fig. 2.29. Spectre RMN de proton du complexe T5

2.3.4.4. Par ATG

Deux processus exothermiques caractérisent cette courbe. Le premier se dessinant entre 200 et 220 °C correspond à la décomposition de 3 molécules de thiosemicarbazide en $3/2(\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_3)$, soit une perte massique de 16,79% tout à fait proche de la valeur expérimentale de l'ordre de 17% extraite de la courbe. Le produit formé à 600°C formulé comme étant $2\text{ZnS}+3\text{C}$ est généré après une perte massique de 47% (perte expérimentale = 42%).

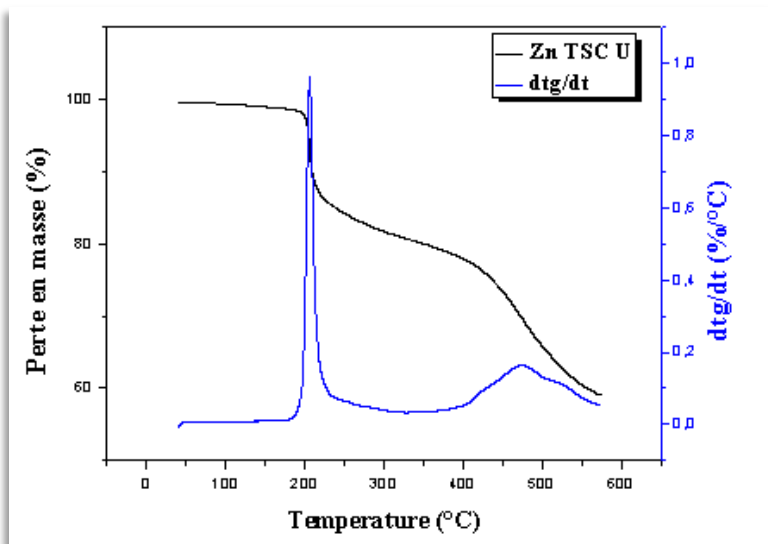


Fig. 2.30. Courbe ATG, DTG du complexe T5

Une analyse gravimétrique menée à 800°C sur le complexe permet de déterminer la teneur en zinc. La valeur calculée sur la base de l'hypothèse structurale est de 29.98 % est tout à fait en accord avec la teneur expérimentale de 29,88% .

Sur la base de toutes les données convergentes obtenues par les différentes méthodes spectrales appliquées au chélate, la formule structurale (Fig. 2.31) suivante représente le complexe T5.

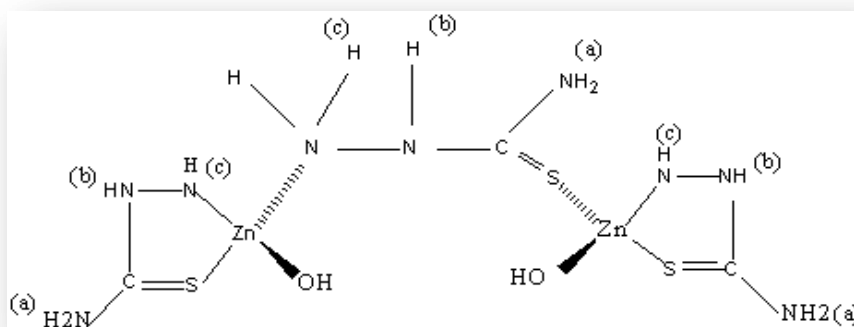


Fig. 2.31. Structure du complexe T5

Conclusion

L'originalité de ce travail est d'avoir apporté une nouvelle approche de la réactivité de la thiosemicarbazide sur les métaux de transition.

Ce ligand largement étudié s'est révélé fascinant de par son comportement changeant en fonction du milieu réactionnel.

Nous avons montré que la simple adjonction de l'urée au milieu réactionnel (bien qu'elle ne se soit à aucun moment coordonnée) était suffisante pour engendrer une nouvelle classe de composés thiosemicarbazido. En effet, jusqu'à récemment, la littérature rapportait essentiellement des composés électrolytiques dans lesquels le complexe thiosemicarbazido représentait l'entité cationique.

Pour notre part, nous avons montré qu'il était possible, non seulement de produire des complexes bimétalliques mais également de faire subir à la thiosemicarbazide des modifications structurales par clivage de la liaison C-N. Modification qui engendra une nouvelle entité, à savoir l'ion thiocyanate.

Les caractérisations effectuées sur les chélates ont permis de leur associer des représentations structurales adéquates.

Bibliographie

- Ahmed T.I., (2007). *Transition Metal Chemistry*, 32, 674.
- Akhmedli M. K. & Sadyova A. M., (1962). *Russ. J. Inorg. Chern*, 7, 260.
- Amin R.R. & Yamany Y.B., (2012). *Journal of Molecular Structure*, 1008, 54.
- Chandra S., Parma S., & Kumar Y., (2009). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 35, 330.
- Chandrasekaran J., Ilayabarathi P., Maadeswaran P., Balaprabhakaran S., Sathishkumar K, & Babu B., (2013). *Optik*, 124, 31.
- Chawla S., Arora M., Nattinen K., & Rissanen K., (2006). *Polyhedron* 25, 627.
- Chung C., Laura P., & Cecilia C., (1978). *Can. J. Chem*, 56, 2526.
- El-Asmy A., Al-Gammal O. A., Saad D. A., & Ghazy S. E., (2009). *Journal of Molecular Structure*, 934, 9.
- El-Gammal O.A., Abu El-Reash G.M., & El-Gamil M.M., (2012). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 444.
- Geary W. J. (1971). *Coordination Chemistry Reviews*, 7, 81.
- Gulya A. P., Spynu S. N., Tsapkov V. I., & Poirer D., (2008). *Russian Journal of General Chemistry*, 78, 984.
- Gulya A., & Spynu S., (2008). *Russian Journal of General Chemistry*, 78, 841.
- <http://riodb01.i base.aist.go.jp/sdbs/cgi>.
- Jensen K. A. & Rancke-Madsen E., (1934). *Z. Anorg. Allg. Chern*, 219.
- Konunova T. B., Samus N. M., & Zubarev V. N., (1963). *Russ. J. Inorg. Chern*, 8, 589.
- Kenneth K.W., Sun B., & Roland A. H., (1970). *Canadian Journal of Chemistry*, 48, 2327.
- Kulkarni N., Vidyanand K. R., Kirasur B. N., & Mallinath H. H., (2011). *Med Chem Res.*
- Lever A. B. P., (1968). *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam.
- Manish K. Shah et al., (2011). *J. Chem. Pharm. Res.*, 3(2): 290.

- Nand K., Saty B., & Shrivastav A., & Sukh M., (2001). Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 113, 257.
- Rakesh T., Naimish C., & Manish K. S., (2011). J. Chem. Pharm. Res., 3(2), 290.
- Samus N. M., (1963). Russ. J. Inorg. Chern, 8, 35.
- Samus N. M. & Ablov A. V., (1961). Russ. J. Inorg. Chern, 6, 1042.
- Siemion P., Kapus Niak J., & Koziol J. J., (2006). Carbohydrate Polymers, 66, 104.
- Silverstein R.M., Bassler G.C., & Morill T.C.,(1991). Spectrometric Identification of Organic Compounds Fifth Edition. John Wiley and Sons, Inc; New-York P.186.
- Tanabe Y., & Sugano S., (1954) J. Phys. Soc. Japan, 9, 766.
- Warsaw W., (1974). Handbook of Physical Chemistry, 284.
- Yousef T. A., El-Gammal O. A., Ghazy S. E., & Abu El-Reash G. M., (2011). Journal of Molecular Structure, 1004, 271.

Partie 3:

Etude du Comportement Catalytique des Complexes

Partie 3 : Etude du comportement catalytique des complexes

Introduction

Le chimiste réunit, sous le terme de "catalyse", l'ensemble des procédés et connaissances qu'il sait utiliser pour modifier la vitesse de réactions réalisées *in vitro* ou *in vivo*. Les substances ou mélanges de substances efficaces dans ce sens, peuvent être désignées par le terme de catalyseurs.

Les observations des premiers chimistes ont porté sur des phénomènes de catalyse relevant de la catalyse hétérogène mais un passage existe entre les deux types : hétérogène et homogène.

Etant donné l'importance des métaux de transition en catalyse hétérogène, de nombreux composés solubles, à base de ces métaux, ont été synthétisés. Leur solubilité permet leur utilisation comme activateurs de réaction en milieu homogène.

Le rôle du métal dans le système enzymatique, comme dans les catalases (catalyseur naturel), est le plus souvent de servir de lien, par formation d'un complexe entre l'enzyme protéinique et le substrat. De cette façon, la catalase, par exemple, par l'intermédiaire de son complexe ferrique (la ferriprotoporphyrine(IX)), constitue le dernier rempart contre la formation de radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\cdot$) qui proviennent de la dissociation homolytique de la liaison H-O-O- dans l'eau oxygénée (dismutation), un dérivé très actif et toxique de l'oxygène.

3.1. Catalyse par les complexes de coordination

Les complexes de coordination sont, en fait, connus depuis fort longtemps lorsque Diesbach, fabricant de couleurs pour peinture, préparait à Berlin en 1704 le fameux bleu de Prusse en chauffant de la crème de tartre (tartre de potassium et d'antimoine), du salpêtre et du sang de bœuf ; il avait obtenu le premier complexe synthétique de fer. Plus tard en 1799, Tassaert préparait un complexe de cobalt (III) en laissant réagir une solution ammoniacale de chlorure de cobalt(II) (Lefebvre & Sajus, 1978).

Ce fut le mérite de Werner, à la fin du siècle dernier, non seulement d'expliquer l'existence des complexes, mais aussi de prévoir, sans le secours des méthodes modernes d'analyse, l'architecture de ces édifices.

A sa suite, bien d'autres chercheurs ont continué à isoler de nouveaux complexes et à en préciser la nature, intéressés surtout par la synthèse du "complexe parfait" dont la stabilité excluait toute activité catalytique.

Il faut attendre le milieu des années 50 pour que Ziegler en Allemagne et Natta en Italie, signalent l'activité catalytique remarquable des systèmes obtenus, empiriquement, par l'action d'un dérivé organo-aluminique sur un sel de métal de transition.

Simultanément, d'autres chercheurs, comme Chatt en Angleterre, synthétisaient des complexes de coordination comportant des liaisons métal- carbone, de faible stabilité, qui faisaient apparaître les possibilités des complexes de coordination en catalyse organique (Lefebvre & Sajus, 1978).

La catalyse par les complexes de coordination possède deux concepts de base. Le premier pose que, pour qu'un tel complexe puisse catalyser la réaction entre composés organiques, il faut que ceux-ci puissent être intermédiairement liés à l'atome de métal par une ou plusieurs liaisons chimiques. La sphère de coordination du métal doit donc présenter des lacunes où viennent s'insérer, transitoirement, les réactifs pendant l'acte catalytique.

Le deuxième principe est que l'action de l'atome métallique central est conditionnée par tous les atomes, ions ou molécules : c'est à dire par l'ensemble de la sphère de coordination.

Ces deux concepts sont féconds car ils ont orienté les découvertes et les améliorations diverses portant sur l'action de ce type de catalyseurs.

Bien que les premiers résultats datent déjà de plus de trente ans (Lefebvre & Sajus, 1978), ce n'est que depuis une vingtaine d'années que l'on a pris progressivement conscience qu'un grand nombre de réactions, en particulier, les hydrogénations et les oxydations, pourraient être catalysées, en phase liquide, par des ions métalliques simples ou complexés. Ces ions sont généralement ceux des éléments de transition. Leur grande activité catalytique se manifeste souvent dès la température ambiante et n'exige que rarement l'emploi de pressions élevées.

Grâce au choix de l'atome de métal, la chimie des complexes métalliques permet des performances de plus en plus fines.

Des travaux très récents (El-Asmy, 2006 ; Kellett et al., 2012 ; Dede et al., 2009) rapportent des synthèses asymétriques. Le principe consiste à implanter dans la sphère de coordination des composés optiquement actifs, il est par conséquent, possible de produire, sélectivement, un seul des isomères optiques d'un édifice chimique.

De ce fait, la catalyse par composés de coordination intéresse également la chimie des produits pharmaceutiques (Hebbache H. et al., 2008, 2009 et 2010).

3.2. Les catalyseurs des réactions biochimiques

Parmi les catalyseurs connus, nous citons les enzymes, produites par la cellule vivante. Elles sont à la fois les plus actives, puisque leur action se manifeste à température ambiante, et les plus sélectives.

Un grand nombre d'enzymes ont besoin de métal pour agir. Il est difficile de savoir si ces métaux ou cations sont des coenzymes, néanmoins, il est certain que dans la plupart des cas, sinon dans tous, ils interviennent dans la réaction enzymatique en se combinant à l'enzyme ou au substrat (Kruh 1968). Parmi les enzymes renfermant un coenzyme métallique, nous citons:

Alcool déshydrogénase, anhydrase carbonique: Zn

Arginase, amino peptide: Mn

Dipeptidase: Co

Phosphatase, phosphokinase: Mg

Tyrosine hydroxylase: Cu

Succinateshydrogénase: Fe

Xanthine oxydase: Mo

Ferriprotoporphine (Catalase): Fe.

On peut définir une enzyme (Boulanger et al., 1973) comme étant un catalyseur, protonique, thermolabile, produit par un organisme vivant. De plus, les enzymes sont capables d'agir en dehors de ces dernières ou des organismes qui les produisent.

Un grand nombre de complexes métalliques biologiques sont connus : les transporteurs d'oxygène connue l'hémoglobine du sang qui contient un ion ferreux; les enzymes respiratoires et celles qui réalisent l'hydrolyse des protéines et la vitamine B₁₂ qui n'est active qu'en présence de cobalt à l'état d'ion trivalent.

Il faut citer également, dans le règne végétal, un pigment coloré d'une importance primordiale pour le monde vivant : la chlorophylle. Cette dernière, permet la transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique utilisable. La chlorophylle contient un ion magnésium.

Comme les pigments respiratoires, les enzymes respiratoires renferment un ion ferrique mis en évidence par Otto Warburg (Boulanger et al., 1973). Alors que dans les pigments respiratoires l'oligoélément est un ion ferreux, dans les enzymes respiratoires cet oligoélément est dans la coenzyme sous forme ferrique. Le rôle de réducteur que joue le métal au cours de la réaction catalytique, est mis en évidence par des mesures magnétiques qui montrent que le cation central des enzymes respiratoires change de valence lors du cycle respiratoire.

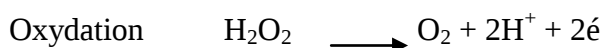
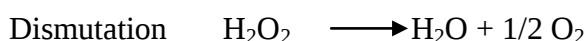
Les développements de la chimie de coordination, au cours de ces dernières années, laissent espérer que des complexes métalliques synthétisés seraient capables d'imiter un grand nombre de systèmes biochimiques largement répandus dans la nature.

Pour conclure, nous pouvons dire, qu'une certaine analogie existe entre la nature et les systèmes organo-métalliques (Chondhury et al., 1982, Pandiyan et al., 1997 ; Yamagushi & Koshino, 1997 ; Adams, 1990 ; Dhumwad & Gudasi, 1985 ; Koga et al., 1998 ; Ni Tian et al., 1996 ; Hay et al., 1997 ; Gu & Yuan, 1997). De ce fait, nous avons voulu tester l'aptitude catalytique de nos composés dans la dismutation de l'eau oxygénée. Dans l'organisme vivant, ce rôle est tenu par la catalase. Plusieurs études ont été effectuées sur des complexes métalliques pour agir en tant que catalase. (Gao et al., 2003 ; Boelrijk & Dismukes, 2000 ; Paschke 2001; Gao et al., 2002).

3.3. Partie expérimentale

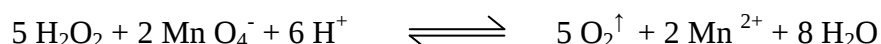
Dans le but de doser l'oxygène libéré au cours de la dismutation de l'eau oxygénée H_2O_2 , catalysée par les complexes caractérisés antérieurement, une étude volumétrique a été effectuée, à pression constante (pression atmosphérique). L'oxygène libéré a été identifié par un test à la flamme.

La transformation de H_2O_2 est régie par deux réactions différentes, une dismutation ou une oxydation selon les conditions opératoires.



3.3.1. Conditions opératoires

Le dosage de l'eau oxygénée commerciale est effectué par le permanganate de potassium en milieu acide. Ce dosage se traduit par l'équation :



Il a été établi, qu'à température ambiante l'oxydation de 1ml de H_2O_2 de normalité 21,82 N, produit $24,44 \pm 01$ ml d'oxygène moléculaire. Ce volume est réduit de moitié dans le cas d'une dismutation ($12,22 \pm 0.1$ ml)

On se propose d'étudier le phénomène catalytique à la pression atmosphérique, en mesurant la variation de la quantité d' O_2 dégagé avec le temps.

La solution d'étude est obtenue en mélangeant :

- 20 ml d'eau distillée.
- M mg du complexe (catalyseur).
- 2 ml de H_2O_2 à 21,82 N.
- Le pH des solutions ainsi obtenues est compris entre 5 et 6.

L'effet de la masse M de catalyseur sur le processus a été examiné.

D'autre part, la littérature (Caglar et al., 2013) mentionne que la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène est favorisée par l'existence d'une base azotée au sein du complexe. C'est pourquoi une étude parallèle, en présence d'imidazole ou de pyridine, est également menée.

3.4. Résultats et discussions

Bien que la dismutation du peroxyde d'hydrogène dans l'eau, en oxygène singulet, soit possible d'un point de vue thermodynamique, sa vitesse est extrêmement faible, voire insignifiante (Koppenol W. H. 1976) : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

En effet, un test à blanc (solvant de dissolution du complexe + H_2O_2) n'a pas permis de détecter un quelconque dégagement gazeux sur le montage conçu à ce propos.

La figure 3.1. illustre l'effet de la masse du catalyseur sur le processus de la dismutation. L'examen de cette dernière; montre clairement que le rendement de la réaction augmente avec la masse du catalyseur. L'augmentation de la masse augmente le nombre de sites actifs, et favorise par conséquent, le processus catalytique.

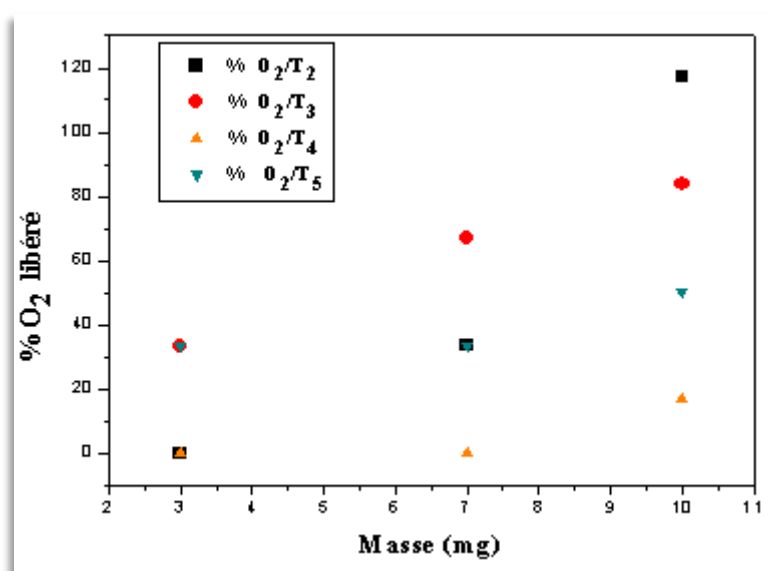
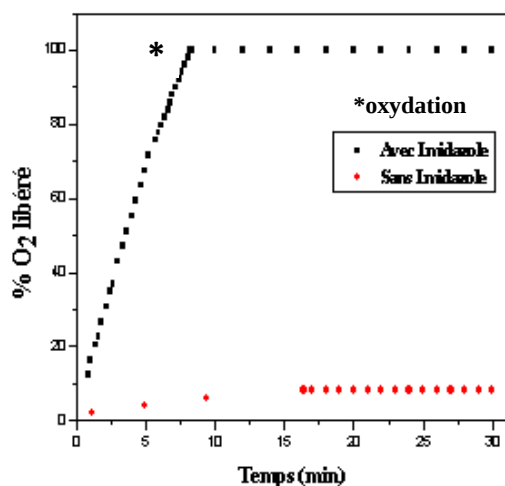
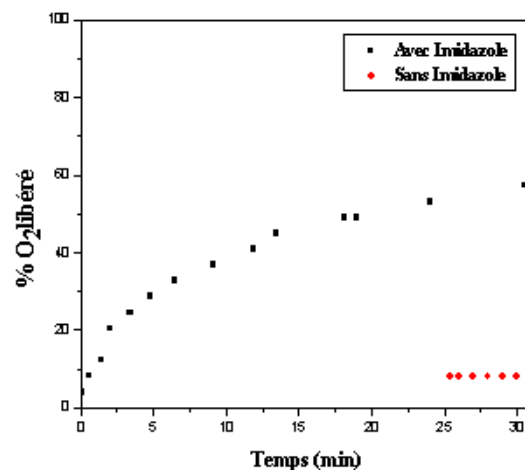


Fig. 3.1. Effet de la masse du catalyseur sur le processus de dismutation.

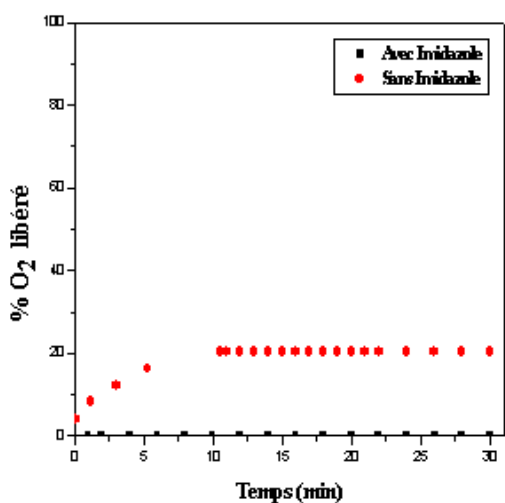
L'examen des courbes (Fig. 3.2) relatives à la réaction de l'eau oxygénée, en fonction du temps et du rapport $m_{\text{imidazole}}/m_{\text{catalyseur}}$, montre d'une façon évidente, que le processus est favorisé par l'ajout de l'imidazole dans le cas des complexes T2 et T4 alors qu'il inhibe le processus pour les chélates T3 et T5.



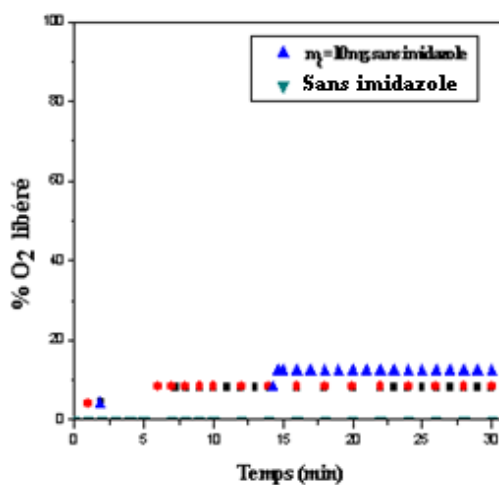
Effet de l'ajout d'imidazole sur le % d'O₂ libéré au cours de la dismutation de H₂O₂ catalysée par le complexe, T₄. (30 minutes de réaction) (Rapport 9).



Effet de l'ajout d'imidazole sur le % d'O₂ libéré au cours de la dismutation de H₂O₂ catalysée par le complexe, T₂. (30 minutes de réaction) (Rapport 9).



Effet de l'ajout d'imidazole sur le % d'O₂ libéré au cours de dismutation de H₂O₂ catalysée par le complexe, T₃. Mc= 10 mg (30 minutes de réaction).



Effet de l'ajout d'imidazole et de sa masse sur le % d'O₂ libéré au cours de dismutation de H₂O₂ catalysée par le complexe, T₅. Mc = 10 mg (30 minutes de réaction).

Fig. 3.2. Effet de l'ajout d'imidazole sur les courbes catalytiques

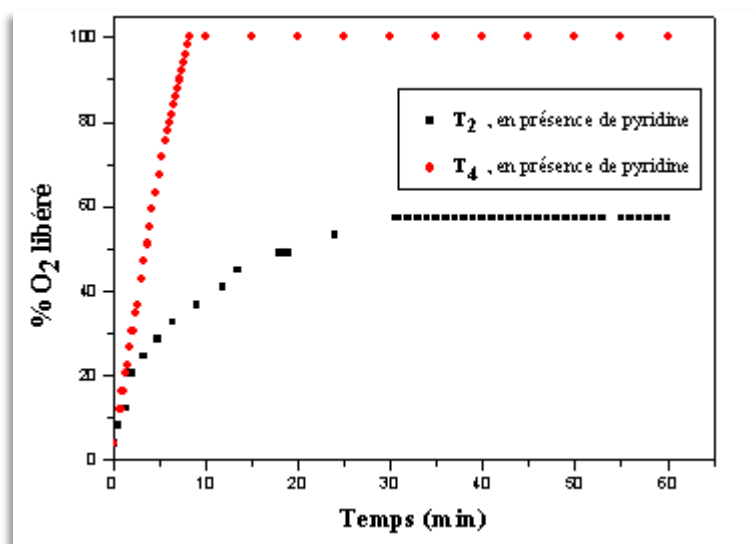


Fig. 3.3. Courbes catalytiques en présence de pyridine (Mc= 10 mg (30 minutes de réaction))

Le tableau 3.1 regroupe les résultats de cette étude :

Tableau 3.1: Résultats de l'étude catalytique de la dismutation de H₂O₂

Comp.	Sans ajout		Ajout de pyridine		Ajout d'Imidazole							
			Pyr/C=9		Imid/C=3		Imid/C=6		Imid/C=9		Imid/C=20	
	t	R	t	R	t	R	t	R	t	R	t	R
T ₂ (Co)	25	8,18	54	94,10	9	12,27	17	40,9	30	57,28	53	45
T ₃ (Ni)	16	8,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T ₄ (Cu)	Aucun change ment	0	22	100*	55	100*	12	100*	8	100*	8	100*
T ₅ (Zn)	6	8,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* : oxydation ; t (min) et R (%)

En parcourant le tableau ci dessus, nous constatons que :

- ❖ Les complexes T₂ et T₄ sont les plus performants dans la conversion du peroxyde d'hydrogène avec des rendements conséquents. Leur performance est attribuée à l'architecture même du complexe, à savoir un environnement accessible et

disposant de positions vacantes ou à la substitution prédisposées permettant le greffage de la molécule de H_2O_2 .

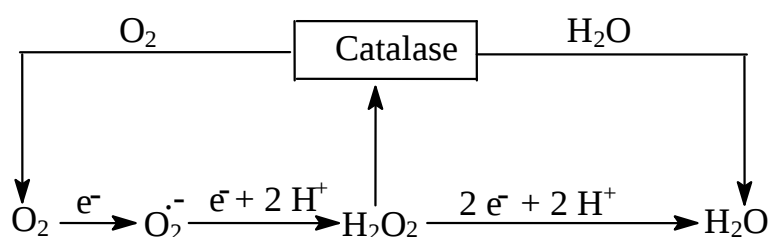
- ❖ L'ajout de pyridine ou d'imidazole (base azotée) au milieu réactionnel exalte les propriétés catalytiques des deux complexes sus-cités.
- ❖ Les complexes de nickel et de zinc tétracoordinés ont montré une réelle inertie vis à vis de l'eau oxygénée. Ce comportement trouve son explication dans la structure tétraédrique de Ni(II) dans T3 et de Zn(II) dans T5.

3.5. Interprétation et mécanisme réactionnel

La compréhension du fonctionnement des systèmes catalytiques permet d'évaluer et d'améliorer leur activité catalytique.

Dans la catalase, le site actif est constitué d'un complexe de Fer (III) (la ferriprotoporphyrine). Le centre métallique est lié à un oxygène phénolique et entouré par deux résidus aminoacides importants: l'histidine et l'asparagine, conférant ainsi au métal un environnement N_4O (Vainshtein et al., 1961; Vainshtein et al., 1985).

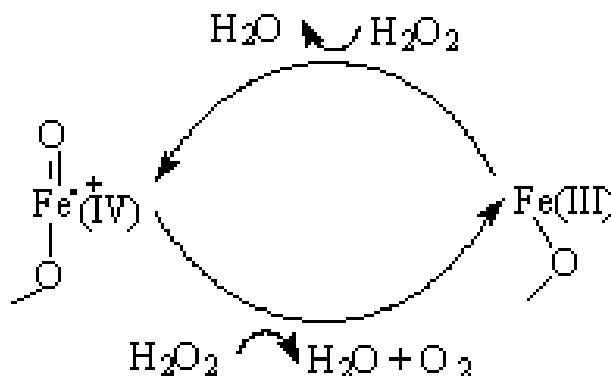
Le rôle de la catalase dans le contrôle de la formation des espèces réduites de l'oxygène peut être schématisé de la façon suivante (Gouet P., 1993):



En effet, il peut se former, au cours de la respiration cellulaire, des composés toxiques, tel que l'anion superoxyde O_2^- . Le superoxyde peut être transformé en eau oxygénée par une enzyme très répandue dans les cellules, le superoxyde dismutase qui catalyse la réaction.

Au cours du cycle catalytique de la catalase comme le montre le schéma ci dessous, on constate la formation d'une espèce de fer de haut degré d'oxydation, en l'occurrence du fer (IV) oxo-radical π cation avec un moment de spin ($s = 1$).

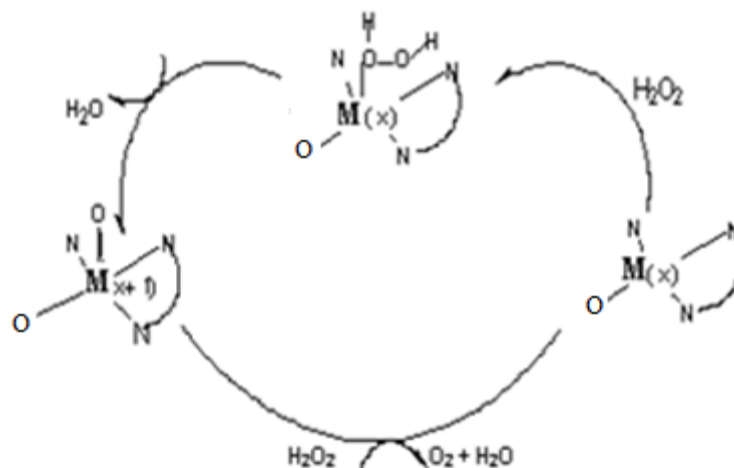
Ce radical ainsi généré, réagit avec une seconde molécule d'eau oxygénée, libérant de l'oxygène moléculaire et revient par la suite à son état initial. Cette succession de réactions forme un cycle catalytique.



Dans le cas des complexes étudiés, nous supposons que le processus est similaire. Le métal forme, en premier lieu, un complexe oxydé par fixation d'une molécule d'eau oxygénée. Une deuxième molécule de H_2O_2 vient réagir avec le complexe intermédiaire pour réduire le métal, libérant de l'oxygène moléculaire.

Le mécanisme considéré consiste en premier lieu en une fixation d'une molécule de H_2O_2 par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. La seconde étape correspond à la rupture homolytique de la liaison -O-O-, libérant une molécule d'eau et formation d'un radical d'état supérieur du métal (oxo - radical π cation). La dernière étape est l'interaction d'une seconde molécule de H_2O_2 avec l'atome d'oxygène porté par le radical métallique pour libérer une molécule d'oxygène et une molécule d'eau. Au cours de cette ultime phase, le métal se réduit et revient à son état d'oxydation initial.

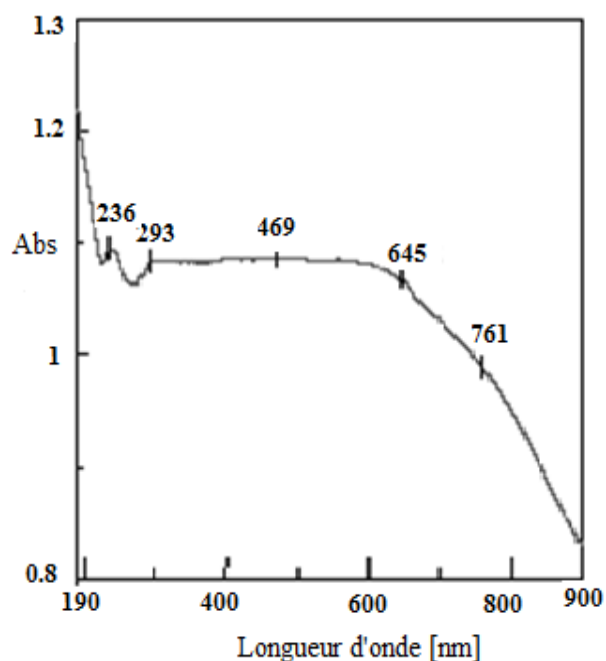
Le cycle catalytique peut être représenté comme suit (Labraoui, 2001) et similaire à celui qui est mentionné dans la littérature (Kaizer et al., 2005):



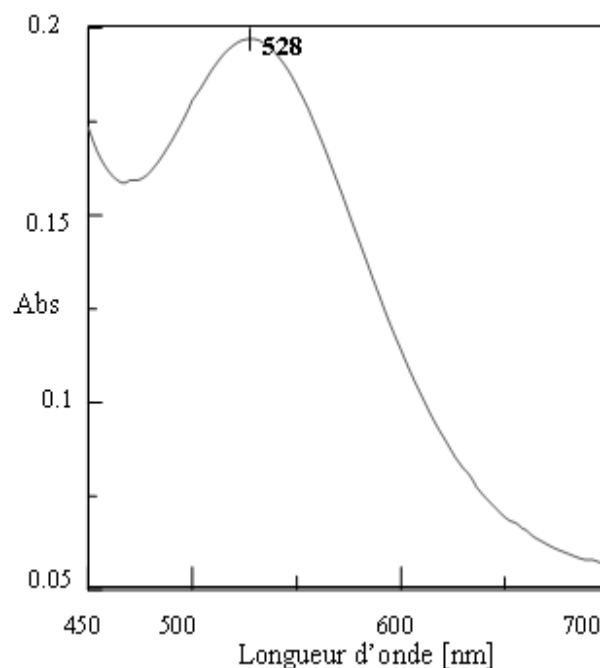
Le suivi de la réaction catalytique par spectrophotométrie UV-visible corrobore notre hypothèse quant au mécanisme réactionnel. En effet, le changement de l'allure du spectre du complexe, en solution, avant et après ajout du peroxyde d'hydrogène (Fig. 3.4) est en faveur d'une modification de la sphère de coordination du métal, soit par substitution soit par chélation.

Ces observations sont également confirmées par les changements de couleur enregistrés sur les solutions :

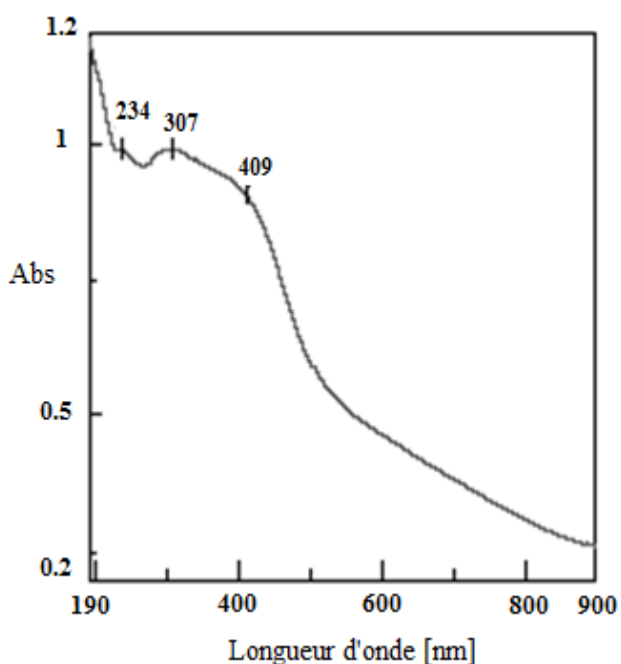
- Pour la solution cuivrique, un bleuissement progressif notable de la solution est observé.
- Pour la solution de cobalt, la coloration initialement pourpre violacée disparaît au cours de la réaction, en faveur d'une nuance rosâtre



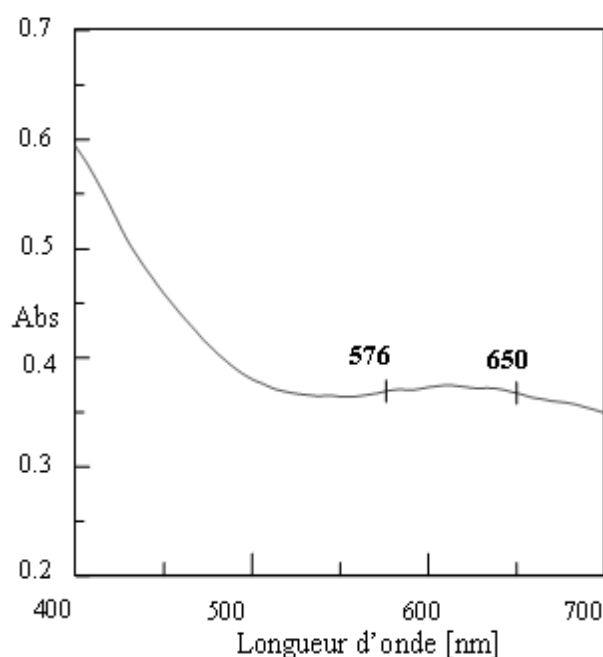
Spectre UV-visible du complexe de Co(II) à l'état solide



Spectre UV-visible du mélange Imidazole (90mg) + eau (20ml) + complexe de Co(II) (30 min après l'ajout de H_2O_2)



Spectre UV-visible du Complexe de Cu(II) à l'état solide



Spectre UV-visible du mélange Imidazole (90mg) + eau (20ml) + complexe de Cu(II) (10mg) (30 min après l'ajout de H_2O_2)

Fig.3.4. Spectres UV-visible des complexes T2 et T4 avant et après ajout du peroxyde d'hydrogène.

La décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène s'est avérée favorisée par l'existence d'une base azotée (Imidazole ou pyridine) (Caglar et al., 2013) au sein du complexe. La littérature mentionne que l'activité catalytique du complexe de cobalt phtalocyanine (Beck, 1970), dans la décomposition de l'eau oxygénée, s'intensifie par l'addition de pyridine ou du triphénylphosphine.

D'après la théorie Haber-Weiss (Delmond & Jannes, 1974), l'interaction de la molécule de H_2O_2 avec le cobalt s'accompagne d'un transfert de charge de l'ion métallique vers le ligand de peroxyde pour former $\text{Co (III).H}_2\text{O}_2^-$. Il est clair, que le renforcement de cette liaison dépend fortement de la nature du ligand en position trans par rapport à H_2O_2 .

La pyridine ou la triphénylphosphine, comme beaucoup d'autres composés similaires (Turney, 1965 ; Wayland & Abd. Emageed, 1974 ; Carter et al., 1974 ; Walker, 1973), joue le rôle d'activateur de la fixation de l'oxygène sur le complexe Co phorphyrine. (Koga et al., 1998).

Le pouvoir σ donneur de la pyridine modifie la densité électronique sur le métal de transition et favorise (Dede et al., 2009), par conséquent, une rétrodonation (transfert électronique) des électrons d du métal sur les orbitales π^* du coordinat peroxyde.

La même interprétation peut être donnée au fait que seuls les complexes renfermant l'entité thiocyanate ont affiché cette activité catalytique ; le pouvoir σ donneur de ce fragment y est probablement responsable.

On peut conclure que, de par sa présence dans la sphère de coordination du centre coordinateur, le thiocyanate, la pyridine ou l'imidazole améliore, d'une part, la rupture de la liaison -O-O- dans H_2O_2 et stabilise d'autre part, l'état d'oxydation adopté par le métal dans le radical π cation formé.

Conclusion

Dans cette deuxième étape, l'aptitude catalytique des complexes isolés à été examinée. Les complexes ayant présenté une activité catalytique ont affiché une similitude mécanistique avec une enzyme naturelle : la catalase, bien que l'activité de cette enzyme reste inégale.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'influence de plusieurs paramètres tels la masse du catalyseur, l'ajout de base azotée et la composition du milieu réactionnel sur la conversion de l'eau oxygénée en oxygène moléculaire.

Ainsi, il s'est avéré que l'ajout de pyridine ou d'imidazole (une base azotée) dans le mélange réactionnel augmente, de façon appréciable, le rendement en oxygène. En fait, il améliore l'activité catalase des complexes.

Dans un deuxième temps, nous avons proposé un mécanisme réactionnel pour la dismutation de l'eau oxygénée.

Bibliographie

- Adams M., (1990). *Biochimica and Biophysica Acta*, 1028, 115.
- Beck M., (1970). "Proceeding of 3 rd Symposium on Coordination Chemistry". Debecen, Hungary, 1, 376.
- Boelrijk A., & Dismukes G. (2000). *Inorg. Chem.*, 39, 3020.
- Boulanger P., Ponovski I., Tayeau F., Mandel K., & Biserte G., (1973). « *Biochimie Médicale Enzymes et Métabolisme* ». Masson.
- Caglar S., Adıgüzel E., Caglar B., Saykal T., Sahin E., & Büyükgüngör, O., (2013). *Inorganica Chimica Acta*, 397, 101.
- Carter M., Rillema D., & Basolo F., (1974). *J. Am. Chem. Soc*, 96, 392.
- Chondhury S., Presler M., Mirza S., Day R., & Maroney M., (1982). *Inorg. Chem.*, 21, 3501.
- Dede B., Ozmen I., & Karipcin F., (2009). *Polyhedron*, 28, 3967.
- Delmond B., & Jannes G., (1974). "Catalysis Heterogenous and Homogenous", Elsevier, 406.
- Dhumwad S., & Gudasi K., (1985). *Ind. J. Chem.*, 34, 38.
- El-Asmy A., Hamada M., Shallaby A., & El-Shafai O., (2006). *Transition Metal Chemistry*, 31, 522.
- Gao J., Martell A., & Reibenspies J., (2003). *Inorg. Chim. Acta*, 346, 32.
- Gu J., & Yuan Y., (1997). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 27(n°29), 1249.
- Gao J., Reibenspies J., Martell, A., Yizhen S., & Chen D., (2002). *Inorg. Chem. Commun.*, 5, 1095.
- Gouet P., (1993). « Résolution de la structure cristallographique de la catalase de la bactérie *proteus mirabilis* pr. structure sans et avec nadph intrinsèque » Thèse de Doctorat, Université Lyon I.
- Hay R., Crayston J., Cromie T., & Lightoot P., (1997). *Polyhedron.*, 16 (n°20), 3557.
- Hebbache H., Hank Z., Bruneau C., & Renaud J.-L., (2009). *Synthesis*, 15, 2627.
- Hebbache H., Hank Z., Boutamine S., M. Meklati, Bruneau C., & Renaud J.-L (2008). *C. R. Chimie* 11, 612.

- Hebbache H., Jerphanon T., Hank Z., Bruneau C., & Renaud J.-L., (2010). *Journal of Organometallic Chemistry*, 695, 870.
- Kellett A., Howe O., O'Connor M., McCann M., Creaven B., McClean S., Foltyn-Arfa Kia A., Casey A., & Devereux M., (2012). *Free Radical Biology and Medicine*, 53, 564.
- Kaizer J., Csonka R., Speier G., Giorgi, M. Giorgi, & R'eglir M. (2005). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236, 12.
- Koga T., Furutachi H., Nakamura T., & Fukita N., (1998). *Inorg. Chem.*, 37, 989.
- Koppenol W., (1976). *Nature (London)*, 262, 420.
- Kruh J., (1968). « *Biochimie, Etudes Médicales et Biologiques* ». Masson, vol. 1.
- Labraoui K., (2001). « Synthèse et caractérisation d'une série de complexes de Nickel à ligand mixte Oxime-Pyridine. Application à la conversion de H_2O_2 ». Thèse de Magister, Université des Sciences Technologie Houari Boumedienne (U.S.T.H.B.), Bab-Ezzouar.
- Lefebvre G., & Sajus L., (1978). « *Catalyse par Complexes de Coordination* ». Technip.
- Ni Tian Y., Yang P., & Vang H., (1996). *Polyhedron*, 15(n° 16), 2771.
- Pandiyan T., Bernes S., & Duran C., (1997). *Polyhedron*, 16, 2819.
- Paschke J., Kirsch M., Korth H., Groot H., & Sustmann R., (2001). *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 11099.
- Turney T., (1965). "Oxidation Mechanisms". Butterworths, London.
- Vainshtein B., Melik-Adamyan W., & Barynin V., (1985). *Journal of Biosciences*, 8, 471.
- Vainshtein B., Melik-Adamyan, W., Barynin V., Vagin C., & Grebenko A., (1961). *Nature*, 293, 411.
- Walker F., (1973). *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1154.
- Wayland B., & Abd Emagee M., (1974). *J. Chem. Comm*, 61.
- Yamagushi K., & Koshino S., (1997). *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 5752.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans les thématiques développées par l'équipe de Chimie Inorganique du LECMCM en abordant la préparation d'une série de composés de métaux de transition ($M = \text{Ni, Co, Cu et Zn}$) et leur application potentielle dans la conversion de l'eau oxygénée.

Le premier objectif de ce travail, par le choix de la thiosemicarbazide et de l'urée, était d'élaborer des complexes à ligands mixtes.

L'étude a montré que même si nous avons bien abouti à des complexes mixtes, ces derniers, à notre grande surprise, contenaient des fragments thiocyanates formés *in situ*. L'urée quant à elle n'a été identifiée dans aucun des produits isolés. De ce fait, l'étude a permis d'apporter une nouvelle approche de la réactivité de la thiosemicarbazide sur les métaux de transition usuellement étudiés.

Les résultats obtenus ont révélé un comportement tout à fait particulier quant aux modes de coordination de la thiosemicarbazide. En effet, la TSC est connue principalement par son mode de coordination bidentate NS.

Pour notre part, nous avons montré que la TSC a, d'une part, affiché un nouveau mode de coordination, en l'occurrence pontant dans le complexe T5 et qu'elle pouvait subir le clivage de la liaison C-N, d'autre part. Ce clivage engendre l'expulsion d'une molécule d'hydrazine et la formation d'un groupement thiocyanate.

L'environnement N-O du centre coordinateur et un état d'oxydation flexible dans les complexes T2 et T4 a laissé présager leur activité catalytique dans la dismutation du peroxyde d'hydrogène. Cet environnement est fréquemment rencontré dans les enzymes rédox alors que la sphère de coordination N-S du complexe de Zn (II) le rapproche plutôt des enzymes acides.

La thématique abordée sera poursuivie afin de valoriser ces composés et de trouver de nouvelles applications.