



Année Universitaire : 2014/2015

*Master Sciences et Techniques GMP
Génie des Matériaux et des Procédés*

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et
Techniques

Titre

**Synthèse et caractérisation des complexes hétéro-bimétalliques
à ligands oxo carbone :
Acide oxalique - Acide déhydroacétique.**

Présenté par:

Mr. Ismail GHANDOUR

Encadré par:

Pr. Abdelouahed. BOUAYAD.

PES FST .Fès

Soutenu Le : 26 Juin 2015 devant le jury composé de:

Pr. A.OULMEKKI

PES FST Fès.

Pr. E.H. EL GHADRAOUI

PES FST Fès

Pr. Y.KANDRI RODI

PES FST Fès.

Pr. A. BOUAYAD.

PES FST Fès



Stage effectué à : Laboratoire Chimie de la Matière Condensée LCMC

A mes parents

Je vous remercie du fond du cœur, Papa et Maman.

Pour votre amour et votre soutien indéfectible.

Ce mémoire me tient d'autant plus à cœur qu'elle est pour vous.

A mes frères et mes sœurs, A toute ma famille, A tous mes amis.

Pour leur affection

REMERCIEMENTS

Deux ans de master, c'est un certain nombre de rencontres et de relations humaines, plus ou moins heureuses, difficilement détachables de leur contexte et de leurs racines, qui impliquent toute une foule de remerciements. Afin d'y apporter un peu de structure, les remerciements iront des plus formels aux plus personnels apportant ainsi l'illusion d'une certaine finalité là où ne règne que le désordre le plus complet.

Les travaux reportés dans le présent mémoire ont été effectués au sein du Laboratoire chimie de la matière condensée (LCMC), Département de chimie, Faculté Des Sciences et techniques de Fès, Université Sidi Mohamed ben Abdellah, sous la direction du Professeur **A. BOUAYAD**.

Inutile de dire que je dois beaucoup à Monsieur **A. BOUAYAD** Professeur à l'Université sidi Sidi Mohamed ben abdelahh, mon encadrant de stage, à cet effet, j'aimerais vivement le remercier de m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir patiemment dirigé tout au long de ces mois tout en me laissant entière liberté à mes propres initiatives. Grâce à son appui et sa rigueur, j'ai pu pratiquer plusieurs techniques.

Je remercie sincèrement les membres du jury qui ont accepté de m'accorder de leur temps pour rapporter et juger ce travail de master ainsi que pour se déplacer à la faculté le jour du mois Ramadan, A ce titre, je remercie :

- Monsieur, **A. OULMEKKI**, Professeur à FST de Fès.
- Monsieur, **E.H. EL GHADRAOUI** Professeur à FST de Fès.
- Monsieur, **Y .KANDRI RODI** Professeur à FST de Fès.

J'en profite pour saluer les différents thésards et stagiaires avec qui j'ai pu travailler de manière moins formelle : Maryam achik avec qui j'ai passé 4 mois formidables dans le même laboratoire, Youssef Mlilas, Imane el Arrouji, Hafsa Lasmsaf, Collinis Mosé Omiti, Siham Douch et Ismaïl Maârout pour les moments amicaux passés en leur compagnie ainsi que leurs discussions scientifiques enflammées

cela n'aurait jamais pu exister (sous cette forme tout au moins) sans le soutien de mes parents, de ma famille et des gens qui ont cru en moi au niveau scolaire et humain depuis pas mal de temps ... donc merci beaucoup à vous en toute simplicité. C'est je crois le bon moment pour citer en passant mes amis d'enfance ainsi que mon petit frère Mohamed et sa sœur jumelle Ghizlane, mon amie Nassima. pour toute cette humanité que j'apprécie par-dessus de tout.

Merci à tous !

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS.....	01
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	01

CHAPITRE I:

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE TECHNIQUES GÉNÉRALES D'ANALYSE

I. Introduction.....	07
II .Chimie de coordination.....	07
III. Spectroscopie infrarouge IR	12
IV. Spectroscopie d'absorption atomique SAAF et d'émission atomique à flamme	15
V. Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES).....	16

CHAPITRE II :

SYNTHÈSE DES COMPLEXES HETERO BIMÉTALLIQUES AVEC L'OXO CARBONE (OXALATE : $C_2O_4^{2-}$)

I. Introduction	20
II. Préparation des oxalates des métaux.....	20
II.1. Oxalate de Baryum.....	20
II.2. Oxalate de magnésium.....	21
II.3. Oxalate de fer.....	21
II.4. Oxalate de cuivre.....	21
II.5. Spectroscopie IR des oxalates de Ba ; Mg ; Fe et Cu.....	21

III. Synthèse et caractérisation des composés bimétalliques.....	24
III.1. Aperçu bibliographique.....	24
III.2. Préparation de l'oxalate Baryum-Cuivre.....	25
III.3. Préparation de l'oxalate Baryum-Fe	25
III.4. Préparation de l'oxalate magnésium-cuivre.....	26
IV. Caractérisation des composés synthétisé Ba-Fe et Mg-Cu.....	26
IV.1. Caractérisation Des oxalates bimétalliques par IR.....	27
IV.2. Caractérisation par l'ICP.....	28
IV.3. Caractérisation par SAAF.....	29
IV.4. Interprétation des résultats.....	29

CHAPITRE III :

SYNTHÈSE DES COMPLEXES A BASE D'ACIDE

DÉHYDROACÉTIQUE (C₈H₈O₄).

I. Introduction.....	32
II. Réactivité de l'acide déhydroacétique.....	32
III. Aperçu bibliographique sur la synthèse du complexe (C ₈ O ₄ H ₇) ₂ Cu(C ₃ H ₈ NO) ₂	33
IV. Synthèse du complexe de fer.....	34
IV.1. Mode opératoire utilisé.....	34
IV.2. Caractérisations chimiques par spectroscopie IR.....	35
IV.3. Caractérisations chimiques par l'ICP.....	36
IV.4. Caractérisations par l'SAAF.....	37
IV.5. La structure proposée	37
IV.6. Interprétation des résultats.....	37

V. Synthèse du complexe de cuivre.....	38
V.1. Mode opératoire utilisé.....	38
V.2. Caractérisations chimiques par spectroscopie IR.....	39
V.3. Caractérisations chimiques par l'ICP.....	40
V.4. Caractérisations chimiques par SAAF.....	40
V.5. La structure proposée.....	41
V.6. Interprétation des résultats.....	42

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	44
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	46
RÉSUMÉ.....	48
MOTS CLÉS.....	48

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ADN : Acide désoxyribonucléique

ARN : L'acide ribonucléique

DHA : Acide déhydroacétique

DMF : diméthylformamide

DRX : diffraction des rayons X.

ET-AAS : la spectrométrie d'absorption électrothermique.

eV : électron volt

ICP : Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage

IR : Spectroscopie d'absorption infrarouge.

IRM : Imagerie par résonance magnétique

L : ligand

M : métal

Ox : Oxalate

RMN : résonance magnétique nucléaire.

SAAF : Spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

SEAF : Spectrométrie d'émission atomique à flamme.

UV-vis : Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement de la chimie de coordination des métaux de transition et des terres rares s'est accéléré par suite de l'utilisation de ces espèces dans des domaines très variés : en catalyse homogène de réactions organiques, en synthèse de matériaux homo et polymétalliques nécessitant des oxydes de haute pureté pour les aimants permanents et les supraconducteurs à haute température, les enregistrements magnéto-optiques, en biologie et en médecine. Dans ce dernier domaine, la mise au point de fluorescence, le marquage et les coupures d'ADN et ARN, la synthèse d'agents de contraste pour l'IRM, la synthèse de radiopharmaceutiques émetteurs β^- et le développement des molécules photosensibles pour la thérapie cancéreuse sont les applications les plus prometteuses. Ces dernières nécessitent une bonne connaissance de la chimie de coordination des métaux de transition et des terres rares et la synthèse sur des ligands assembleurs capables d'encapsuler ces ions tout en préservant ou améliorant leurs propriétés. ^[1]

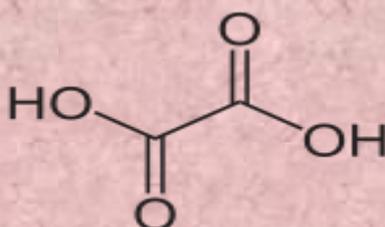
Sur la base de ces résultats, il a paru intéressant d'orienter un travail de recherche vers la synthèse des composés dont la dimensionnalité et la nucléarité seraient déterminées à la fois par le jeu des degrés d'oxydation et l'emploi d'un ligand annexe tel que l'oxalate (**Ligand 1**) et acide déhydroacétique (DHA) (**Ligand 2**).

Bien entendu ce ne sont pas les propriétés magnétiques qui prioritairement motivent une recherche sur l'oxalates mixtes de cuivre et de baryum mais bien plutôt la curiosité pour les architectures qui peuvent résulter la combinaison du cuivre, du baryum et de l'oxalate, les structures obtenus ce sont révélées intéressantes car elles contiennent des enchainement isolés unidimensionnels ou bidimensionnels de complexes de cuivre (II), les interactions entre ces entités sont cependant trop faibles pour qu'y naissant des propriétés magnétiques remarquables.

Le travail présenté dans la première partie de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de continuité de recherche et traduit son évolution vers l'utilisation des complexes comme précurseurs de matériaux tels que les poudres céramiques et les pigments colorés en se basant sur un ligand oxo carbone.

Ligand 1 :

d'après la nomenclature officielle, le plus simple des acides di-carboxyliques aliphatiques, Grâce à la liaison entre les deux groupes carboxyles, et l'un des acides organiques forts ($pK_{A1} = 1,27$ et $pK_{A2} = 4,27$), ses anions ainsi que les sels et esters sont connus sous le nom d'oxalates^[2]



Structure de l'acide oxalique HOOC-COOH.

L'acide oxalique est un solide cristallin, incolore et inodore. La forme di-hydratée translucide (poudre blanche) est soluble dans l'eau, soit 12,5 % en masse à 25 °C. Il présente une faible solubilité dans les solvants organiques^[3] comme l'éthanol et l'oxyde de di éthyle. Ses principales caractéristiques sont les suivant^[4] :

Formule	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
Masse moléculaire	126.07 g/mol
Température de fusion	101.2 (°C)
Poids d'ébullition	Sublime à 150 °C
Densité	1.653

La forme anhydre est très soluble dans l'alcool, très peu dans l'éther, et insoluble dans le benzène et le chloroforme,^[3] ses principales caractéristiques sont les suivants^[2] :

Formule	$H_2C_2O_4$
Masse moléculaire	90 g/mol
Température de fusion	189.5 (°C)
Poids de vaporisation	-85°C
Densité	1.901

Chauffé en présence d'acide sulfurique vers 160 °C, il se décompose en eau, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone. Les propriétés réductrices douces de l'acide oxalique justifiant

son emploi d'étalon en manganimétrie, dans le dosage par le permanganate de potassium .En outre, l'acide oxalique est utilisé dans les domaines suivants :

- ✓ traitement de surface des métaux.
- ✓ agent de blanchiment (textile, papier, liège, cuir, bois).
- ✓ initiateur dans la fabrication de polymères.
- ✓ en gravimétrie, on utilise une solution diluée d'acide oxalique pour précipiter l'argent, l'or, le cuivre, le mercure, le lanthane, le nickel, le plomb, les terres rares, le scandium, le thorium, l'uranium(IV), le tungstène, le zirconium 24.
- ✓ préparation de supports magnétiques des bandes pour enregistrement. [5].

D'autre part , La chimie des 2-pyrones a connu un développement considérable dû à la mise en évidence tant de leur présence dans des composés naturels que de leur application dans le domaine biologique et alimentaire [5] .Actuellement la synthèse des systèmes hétérocycliques, est un axe de recherche important, non seulement de point de vue de la recherche fondamentale des hétérocycles, mais aussi en raison de l'élargissement des applications pratiques de ces composés . Il est nécessaire de mettre au point de nouvelles méthodes et procédures, pour construire facilement et rapidement des molécules complexes hétérocycliques à partir des précurseurs simples.

Aujourd'hui , l'acide DHA est utilisé pour la préparation des aliments protéiques et gras résistant aux microorganismes, en inhibant la prolifération microbienne par incorporation directe dans les fromages, viandes, beurre et mayonnaise, d'une quantité variant de 0,01 à 0,5% d'acide DHA , d'autre part il est important de savoir que l'élaboration de nouveaux modèles moléculaires permettant la reconnaissance spécifique, le dosage et éventuellement le transport d'éléments métalliques constitue un domaine de recherche qui s'est considérablement développé depuis la découverte des éthers couronnes.

C'est ainsi que la synthèse et la détermination des propriétés complexantes des composés polyéthérées, polyazotées ou thioéthérées ont été particulièrement étudiées par Izatt et coll.. La principale caractéristique de ces composés réside dans leur capacité à former des complexes stables avec des cations permettant ainsi d'envisager des applications dans diverses branches chimiques et biochimiques telle que la reconnaissance ionique et moléculaire, l'extraction et le transport sélectif d'ions ou de molécules neutres.

De plus, il est certainement vrai qu'environ 80% des médicaments distribués ont une structure de base hétérocyclique.

Cette tendance, plus que jamais d'actualité, s'explique notamment par la capacité de ces entités à interagir de façon multimodale (complexation, liaison hydrogène,...) avec le milieu physiologique tout en étant suffisamment stables et bio disponibles.

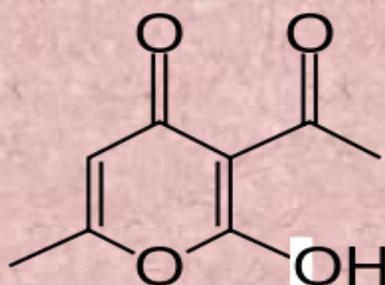
La chimie des pyrido [1,2-a] pyrimidines constitue l'un des thèmes de recherche les plus étudiés de la synthèse hétérocyclique. L'intérêt de ce type de composés, réside dans l'étendue de leur application dans les domaines de la santé et de la biologie. Il a été montré que de tels composés présentent une activité biologique relative au système nerveux central. En effet ils sont utilisés en tant qu'antipyrétiques, tranquillisants, sédatifs, analgésiques, myorelaxants musculaires, anti-inflammatoires, anti-allergiques, anti-agonistique, antibactériens et antimicrobiens ^[6].

Récemment, la zone d'intérêt biologique des pyrido[1,2-a]pyrimidine est étendue vers diverses maladies telles que l'infections virales (VIH), des anti-ulcéreux et des anti-inflammatoire puissants.

Au vu des intérêts mentionnés ci-dessus il nous est apparu nécessaire de contribuer à l'étude de la complexation des ligands Acide DHA, par les métaux de transitions et les terres rares.

Ligand 2 :

L'acide DHA est un composé monocyclique à six chaînons renfermant un atome d'oxygène. Sa formule brute est $C_8H_8O_4$.



Structure d'acide déhydroacétique $C_8H_8O_4$

L'acide DHA est préparé selon trois voies différentes soit par :

- ✓ La polymérisation de quatre molécules de cétènes.
- ✓ La déshydratation de l'acide 2,4-diacétyl-3-oxo-butanoïque.
- ✓ ou éventuellement à la condensation de l'acide de deux molécules de l'acétoacétate

d'éthyle (en utilisant un catalyseur), et c'est la voie la plus utilisée ; mais en utilisant un acide comme catalyseur, l'auto condensation donne le : 4,6-diméthyl-2H-pyran-2-one-5-acide ^[7]

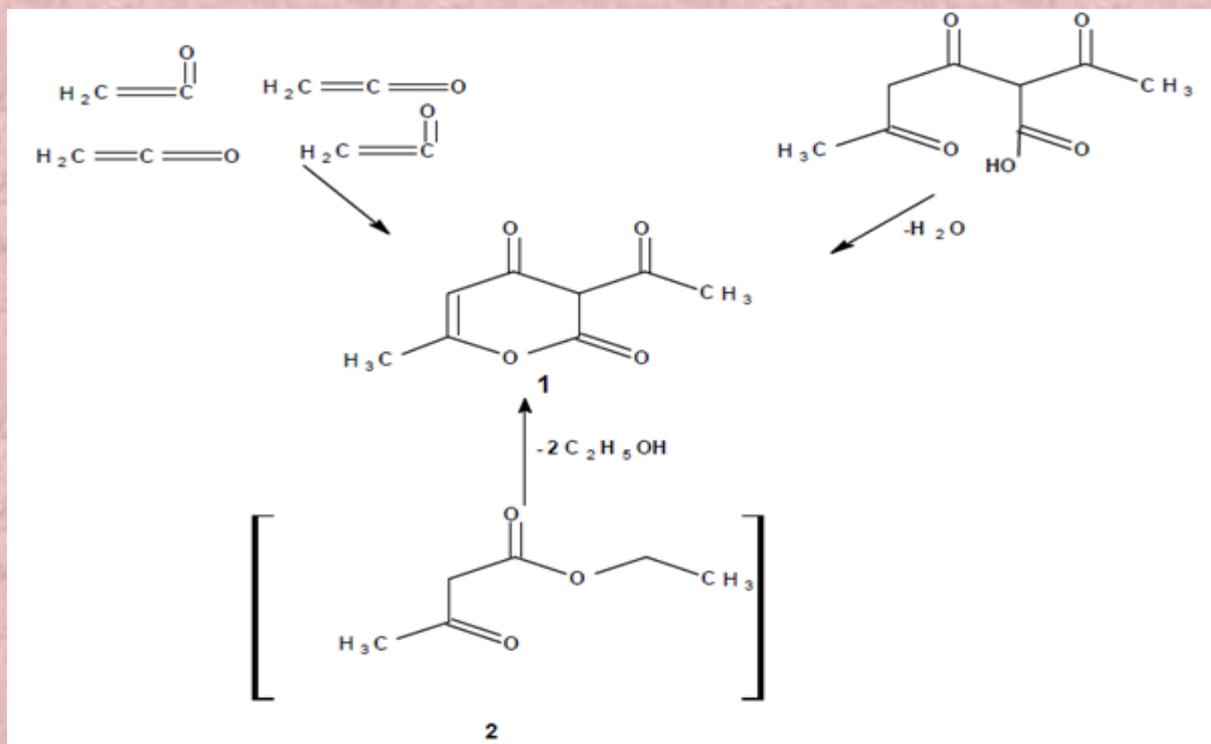


Schéma 1 : représentation des différentes voies de la synthèse de l'acide DHA

Il nous a donc paru intéressant de poursuivre les recherches dans ce domaine, en examinant la réactivité de l'acide DHA et de ses dérivés susceptibles de servir comme produits de départ pour la synthèse d'autres composés hétérocycliques qui présentent des propriétés pharmacologiques intéressantes.

Le présent manuscrit est organisé sous forme de trois chapitres. Dans le premier, nous nous exposons les différentes méthodes d'analyse usuelles qui ont été abordées dans ce mémoire, tel que, la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAAF) et enfin la spectroscopie d'émission atomique avec atomisation par plasma à couplage inductif (ICP –AES).

CHAPITRE I:

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ET TECHNIQUES D'ANALYSE

I. INTRODUCTION

L'objet de ce chapitre est de présenter un aperçu non exhaustif sur la chimie de coordination, les différents types de complexes, ainsi que les principales techniques d'analyses servant à déterminer les différentes propriétés des composés synthétisés. Ces propriétés incluent la composition chimique, la nature des phases ainsi que la structure cristalline des matériaux.

Nous présentons d'abord, très succinctement les techniques d'IR et ensuite nous rappellerons brièvement les techniques :

- ✓ Spectrométrie d'absorption atomique de flamme (AAS) et d'émission atomique de flamme (AES).
- ✓ Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES).
- ✓ Diffraction des RX sur monocristal.

II. CHIMIE DE COORDINATION

II.1 Historique : les postulats d'Alfred Werner

Les propriétés physico-chimiques des ligands et des métaux de transition sont démultipliées lorsqu'on associe ces deux entités au sein de complexes. Les possibilités sont tellement vastes que cette chimie se développe depuis le début du XXe siècle.

Bien que les premiers complexes aient été synthétisés vers le début du XIXe siècle, ils étaient très étudiés pour former des pigments colorés, il fallut attendre 1893 et Alfred Werner pour que la notion de coordination apparaisse. Werner fût le premier à concevoir un complexe où l'ion métallique est au centre de sa sphère de coordination. C'est ainsi qu'il fut non seulement capable d'expliquer en 1907 l'existence de deux isomères pour $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4$ mais qu'il pu également synthétiser deux complexes énantiomères sans aucun carbone. ^[8]

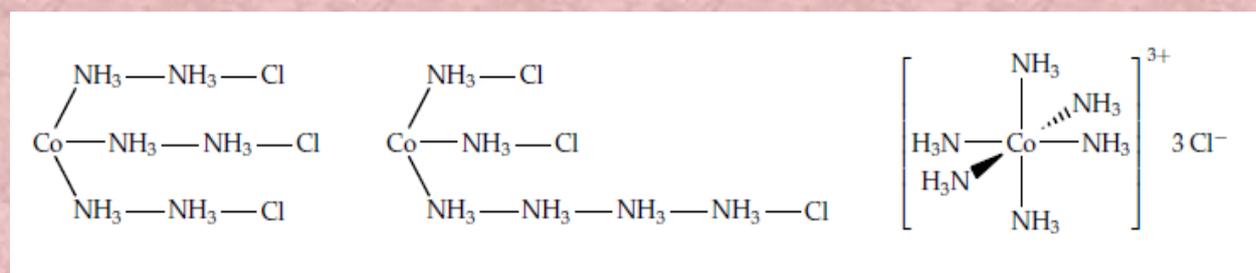


Figure I.1: Structures proposées par Blomstrad et Jorgensen pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, c'est celle de Werner, à droite, qui est correcte.

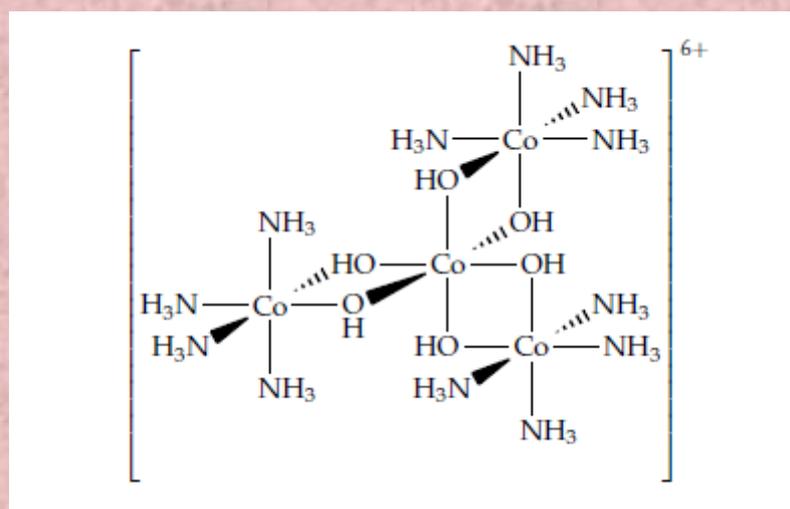
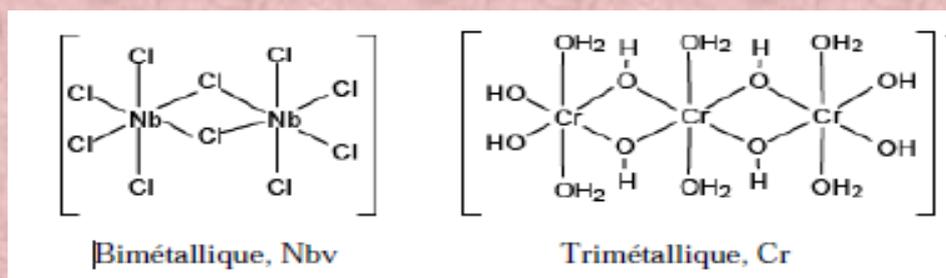


Figure I.2: Complexe $[\text{Co}(\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4)_3]\text{Br}_6$ optiquement actif. (1914)

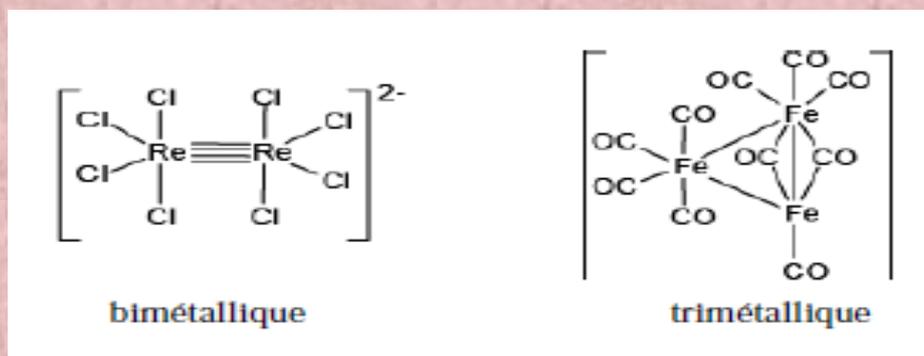
Sa vision révolutionnaire de la chimie a ouvert le domaine de la chimie de coordination. Cependant, après sa mort, il fallut attendre les années 1930-40 pour que les développements dans ce domaine se poursuivent. Aujourd'hui, toutes les propriétés physico-chimiques des complexes sont explicables grâce au comportement électronique de ces composés. L'explication de ces propriétés a évolué avec l'apparition de nouveaux modèles de plus en plus raffinés que nous allons étudier tout au long de ce cours.

II.2- Type de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (bi-nucléaire), tri-métallique (tri-nucléaire), polymétallique (polynucléaire).^[9]



Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance diminue, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé Agrégat (cluster en anglais).



II.3- Les complexes bimétalliques

Un complexe classique permet déjà d'accéder à des propriétés originales mais l'association de deux métaux au sein d'un complexe élargit encore les possibilités d'interaction et donc leurs propriétés physico-chimiques (magnétisme, dichroïsme, catalyseurs).

La symétrie des orbitales permet d'avoir un nouveau type de liaison au sein de complexes bimétalliques : la liaison δ pour laquelle l'orbitale a deux plans nodaux perpendiculaires à l'axe de la liaison. Le recouvrement étant peu élevé, la liaison δ est relativement faible et l'écart énergétique entre orbitale δ et δ^* est faible. ^[10]

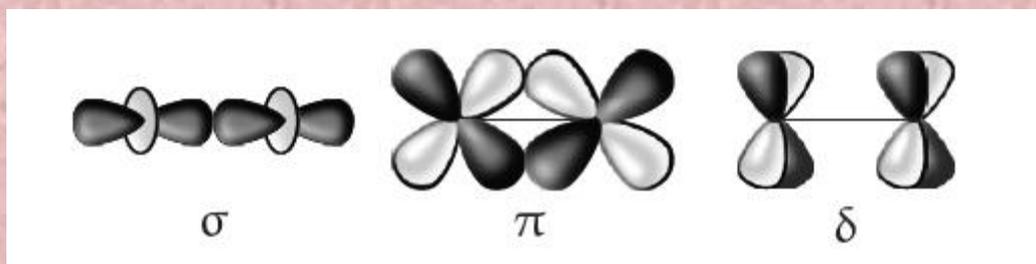


Figure I.3: Types de recouvrements possibles entre orbitales d.

II.3.1. Liaison quadruple

La liaison δ permet d'expliquer la formation de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ou $[\text{Re}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ grâce à une liaison qui est formellement quadruple. Pour ces deux complexes, on part du fragment ML_5 en

géométrie C_{4v} pour lesquels on a déjà vu les diagrammes correspondants. il faut ensuite faire interagir les orbitales de même symétrie.

Dans $Re_2(CO)_{10}$, il y a 7 électrons par métal, il faut placer 14 électrons au total. En se restreignant aux orbitales 'd' de symétrie b_2 , e et a_1 , on voit que la configuration électronique est $(\pi)^4(\delta)^2(\delta^*)2(\pi^*)^4(\delta)^2$. L'indice de liaison vaut alors 1.

Dans $[Re_2Cl_{10}]^{4-}$, vu que Cl^- est un ligand X, il y a maintenant seulement 8 électrons à placer. La configuration électronique est $(\pi)^4(\sigma)^2(\delta)^2$. La liaison est formellement quadruple car on a une liaison σ , deux liaisons π et une liaison δ .^[10] :

II.3.2 Conformation

Le complexe $[Re_2Cl_8]^{2-}$ adopte une conformation éclipsée contrairement à ce que laisserait prévoir la gêne stérique. On va utiliser une démarche similaire pour expliquer cette observation expérimentale. Cette fois, on part de deux fragments plan carré.

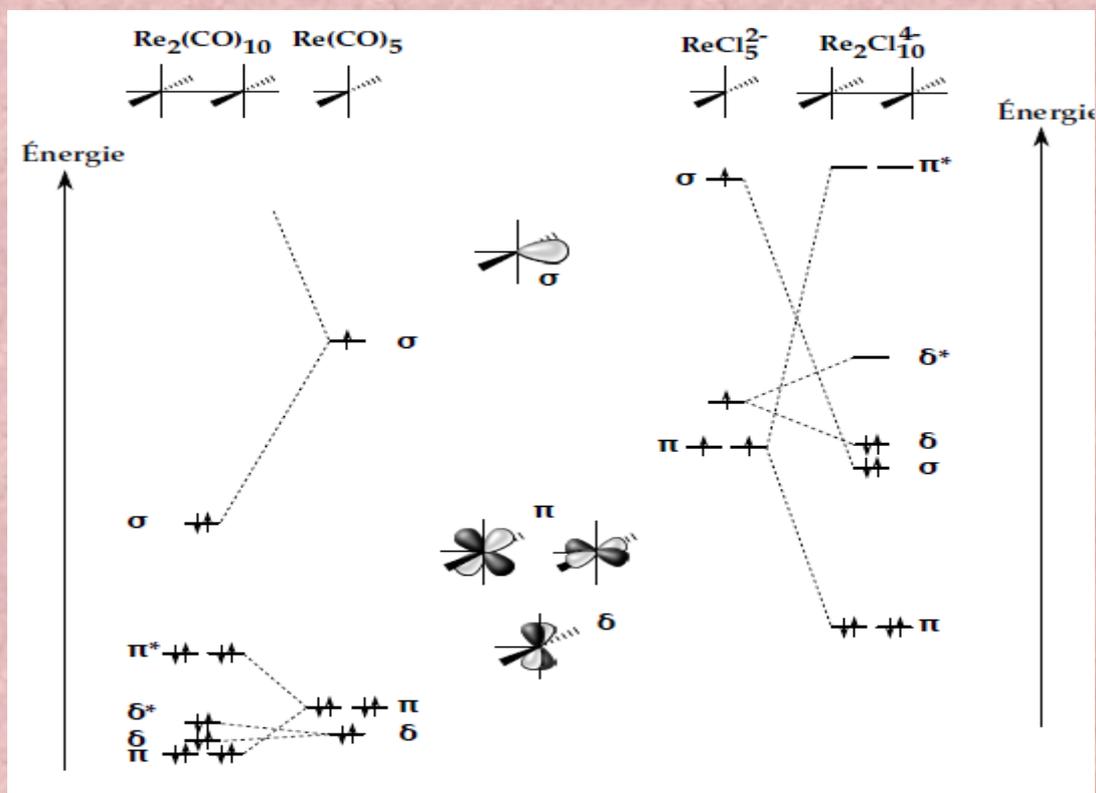


Figure I.4: Interactions entre les deux fragments ML_5 dans $Re_2(CO)_{10}$ à gauche et $[Re_2Cl_{10}]^{4-}$ à droite.

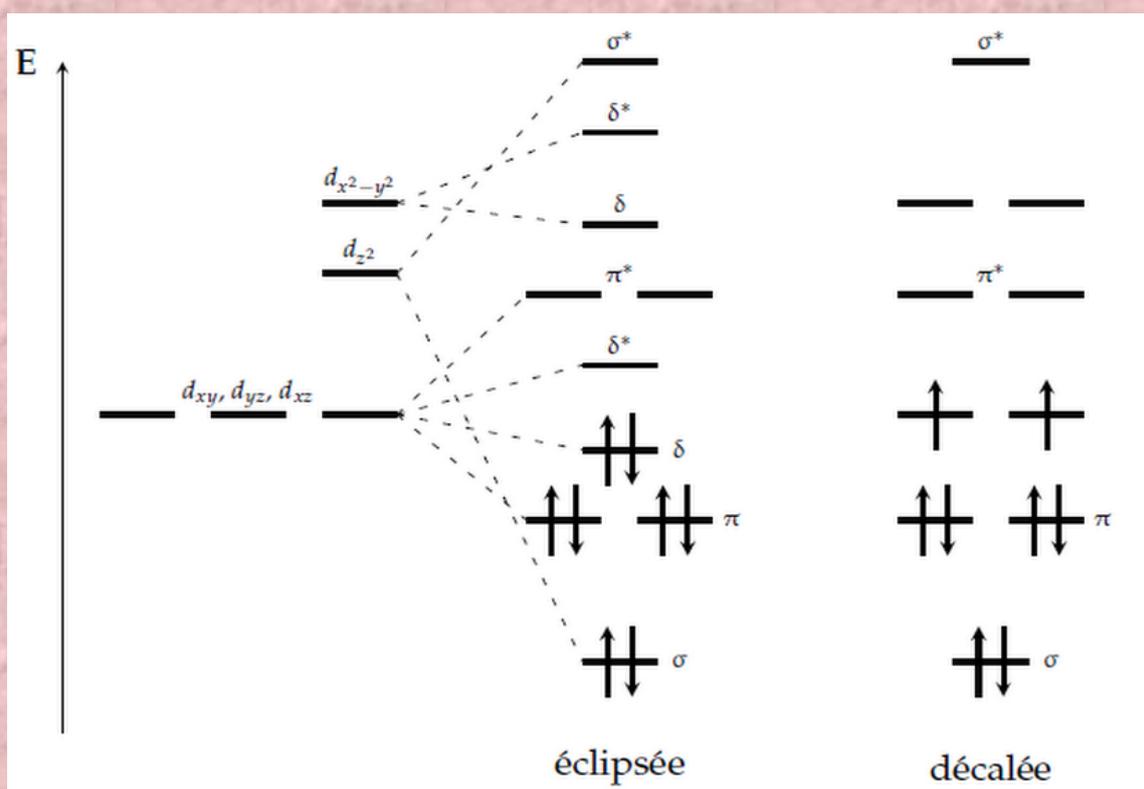


Figure I.5: Diagramme orbitalaire pour $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ en conformation éclipsée et décalée. L'analyse du diagramme montre que la conformation éclipsée vient de la liaison δ possible.

II.3.3. Ligand pontant

Certains ligands ont deux acidités de Lewis capables de complexer les métaux, le ligand fait alors le lien entre deux centres métalliques. Pour obtenir le diagramme,

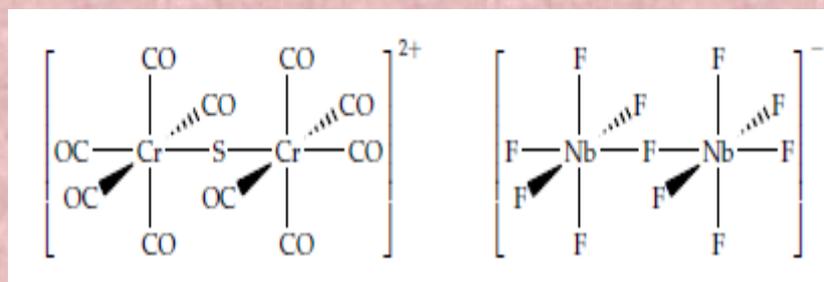


Figure I.6 : Deux complexes à ligand pontant : le μ -sulfuro-bis [pentacarbonylchrome](2+) et le μ -fluoro-bis[pentafluoroniohium](-).

On prend le fragment M_2L_{10} étudié précédemment (en prenant un recouvrement faible entre les deux fragments ML_5) et les orbitales du ligand pontant.

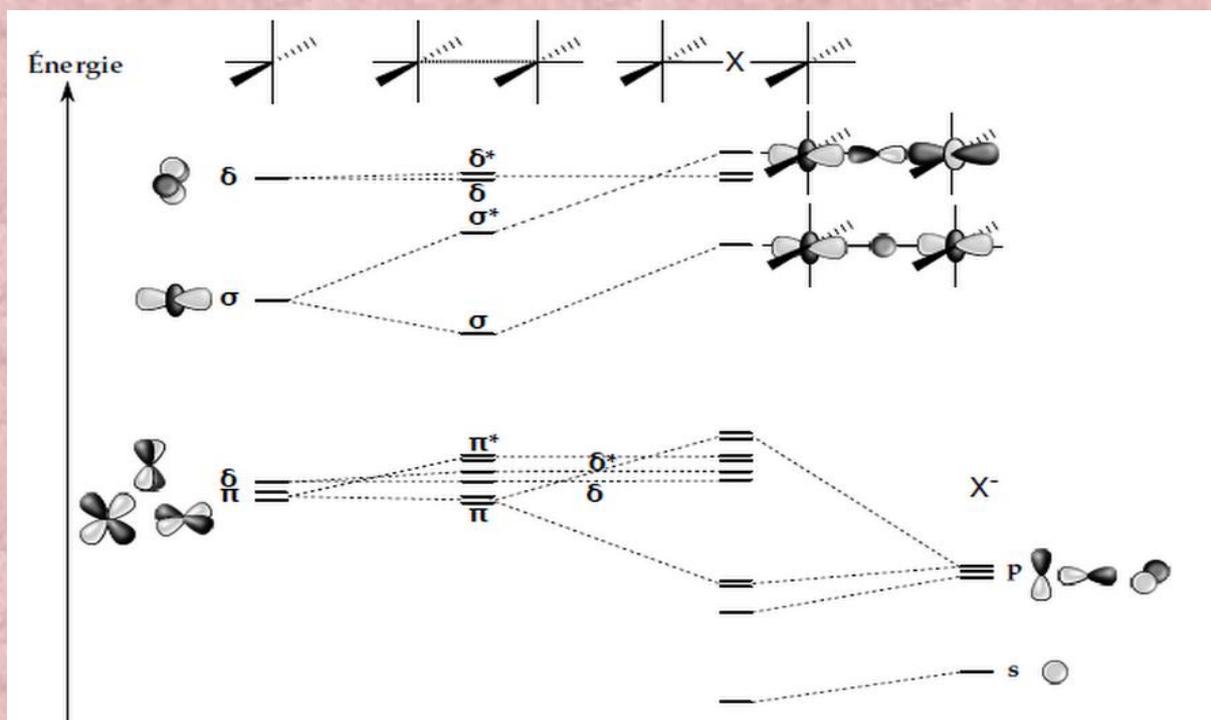


Figure I.7 : Diagramme orbitalaire pour un ligand pontant.

Sur ce diagramme, on voit que le ligand pontant forme au total 4 liaisons dans le cas présenté. Pour $(\text{CO})_5\text{Cr-S-Cr}(\text{CO})_5$ on a 8 électrons $d - \text{S}^{2-}$ est un ligand 2X . La molécule est donc diamagnétique car la présence du ligand pontant ouvre un gap électronique fort entre la HOMO et la LUMO. ^[10] :

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE IR

III.1.Introduction

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de $0,8 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$. il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ soit $12500-4000 \text{ cm}^{-1}$), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25 \mu\text{m}$ soit $4000-400 \text{ cm}^{-1}$) et le lointain infrarouge (25 à $1000 \mu\text{m}$ soit $400-10 \text{ cm}^{-1}$).

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse. On utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes. L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles. L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation. ^[11]

III.2 - Spectromètres a transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.



Figure I.8 : appareil IR .(FT-IR)

III.2.1. Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).

• Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :

- ✓ pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),
- ✓ photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.

III.2.2. Technique d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR

- ✓ Réflexion totale atténuée (ATR) :

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection).

Le principe de l'ATR est détaillé sur la figure suivante :

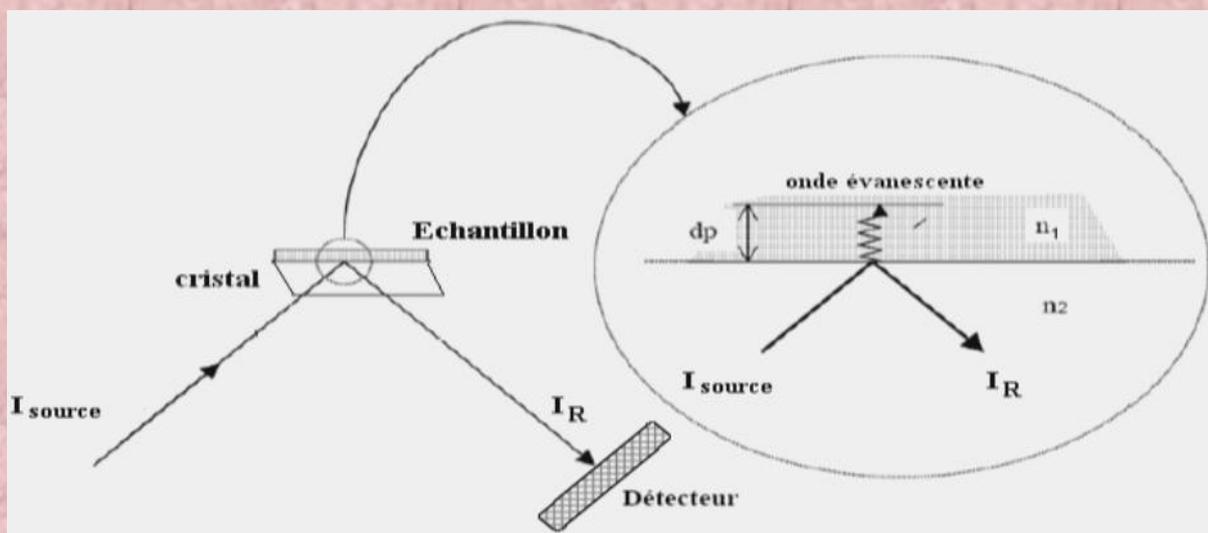


Schéma I.1. principe de fonctionnement de l'ATR

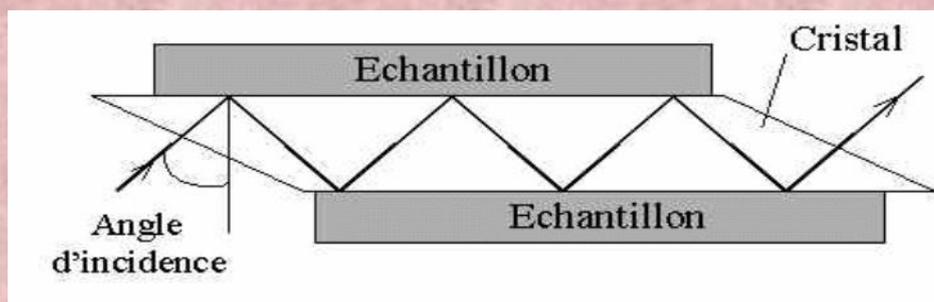
Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité $I(\text{source})$ traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal/échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène

est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée.

L'intensité de la lumière réfléchie I_R est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence.

La réflectance R est $R=I_R/I_0$. % R : Pourcentage de réflexion.

En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption.



La technique ATR est idéal pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.^[8]

IV. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE SAAF ET D'ÉMISSION ATOMIQUE DE FLAMME

Parmi les méthodes spectrométriques, l'AAF et l'EAF sont particulièrement utiles pour effectuer des analyses chimiques. Il s'agit de méthodes relativement peu coûteuses, qui présentent une sensibilité suffisamment élevée pour la détermination des principaux métaux dans la plupart des systèmes aquatiques.

Dans les deux cas l'échantillon est aspiré à travers un capillaire à l'aide d'un gaz (l'air) ou comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible.

L'aérosol est mélangé ensuite avec un complément d'air et combustible (couramment acétylène) dans une chambre de pré-mélange. Ce mélange arrive à la base du brûleur et

pénètre ensuite dans une flamme laminaire ou s'effectuera l'atomisation. Lorsque la solution est pulvérisée dans la flamme, l'eau et le solvant s'évaporent, les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme (2500 °K) .

La durée de passage de l'échantillon dans la flamme est très courte ou seule une fraction de celui-ci est atomisée, ce qui limite la sensibilité de la méthode. La limite de détection à la fois pour l'EAF et l'AAF est de l'ordre du 100 µg/L.

Dans le cas de l'AAF, c'est l'absorption d'une source de lumière à la longueur d'onde caractéristique de l'élément mis à l'état d'atomes neutres en phase vapeur. La source de lumière qui traverse la flamme est constituée par une lampe à cathode creuse, dont la longueur d'onde de l'émission correspond à l'élément à doser. Le rapport des intensités incidente et transmise, est proportionnel à la quantité d'atomes de l'élément à doser et permet de déterminer sa concentration dans la solution par rapport à la gamme de calibration.

Les techniques AAF et EAF sont encore très répandues, grâce à leur prix relativement faible, et compte tenu de leur polyvalence et de leur simplicité d'utilisation, elles sont devenues des méthodes largement utilisées pour la détermination des métaux dans les échantillons aqueux. Par contre, elles permettent de doser seulement quelques éléments à des concentrations de l'ordre du mg/L (Ag, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). Une pré-concentration simple peut être réalisée au préalable pour augmenter la sensibilité. En cas d'éléments dits « majoritaires », une dilution est nécessaire.

Si les volumes disponibles sont insuffisants, elles sont souvent remplacées par des techniques comme la spectrométrie d'absorption électrothermique (ET-AAS).^[12]

V. SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION ATOMIQUE AVEC PLASMA COUPLE PAR INDUCTION (ICP-AES)

La spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP.AES) est une technique d'analyse multi-élémentaire à fort potentiel. Elle offre des possibilités très intéressantes, avec peu d'interférences, la détermination simultanée de nombreux éléments sur les appareillages multicanaux, une grande stabilité, une bonne reproductibilité, et un très faible bruit de fond.

Cette technologie a démontré son excellence pour l'analyse des métaux dans des échantillons aussi divers que l'eau, le sang, les végétaux, les métaux, les roches, les céramiques. Les matériaux solides sont préalablement soumis à une dissolution. Son champ

d'applications couvre plusieurs secteurs : agronomie, minéralogie, géochimie, sciences environnementales, industries.

L'analyse par ICP-AES mesure les radiations émises par les atomes excités ou ionisés. Le rayonnement émis est spécifique d'un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration. Pour être excité, l'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma où l'application d'un champ issu d'un générateur radio fréquence permet la création un plasma. Les températures atteintes par le plasma sont de l'ordre de 5000 à 10000 °K

Le principal avantage de l'ICP-AES est d'être pratiquement insensible aux effets de matrice. Cette technique multi-élémentaire se caractérise aussi par une très grande sensibilité jusqu'au µg/L.

Les principales composantes d'un ICP-AES sont:

- ✓ Un système d'introduction d'échantillon (nébuliseur).
- ✓ Une torche ICP.
- ✓ Un générateur radio fréquence.
- ✓ Un système optique qui permet d'acquérir des spectres d'émission du plasma.
- ✓ Un système de traitement de signal qui permet l'analyse qualitative et quantitative à partir du rayonnement émis.

Des effets de matrice apparaissent toutefois sur certains éléments présents en grande quantité (par exemple, en géochimie, sur l'Aluminium). La pente de la droite de réponse doit être ajustée en fonction des concentrations des autres éléments majeurs coexistant.

Il faut ensuite prendre en compte des interférences spectrales principalement de deux types.

- ✓ Interférences entre pics : le pic de l'élément à analyser est situé à proximité d'un pic d'un autre élément ;
- ✓ Interférence pic/fond : l'élément interférent provoque une montée du fond dans la zone où se trouve le pic analysé (exemples : interférences de Al sur W, de Ca sur Eu).^[22]



Figure I.9. Spectromètre ICP

CHAPITRE II :

SYNTHÈSE DES COMPLEXES HETERO BIMÉTALLIQUES AVEC L'OXO CARBONE (OXALATE : $C_2O_4^{2-}$)

I. INTRODUCTION

En utilisant des ligands qui peuvent répondre à un certain objectif, la chimie coordinative est une partie importante de la chimie supramoléculaire, notamment la chimie métallosupramoléculaire.

Les moyens employés pour diriger la synthèse vers un certain type d'architecture moléculaire reposent à la fois sur l'ion métallique et sa préférence pour une certaine stéréochimie de coordination, et sur la morphologie du ligand utilisé.

Parmi les ligands ayant suscité notre intérêt, le ligand oxalate, ainsi que les complexes étudiés, quel soit monométalliques ou hétéro métalliques sont bâtis autour des petites ligands oxo ou oxo-carbone, Ce sont des espèces organiques dont tous ou la plupart des carbones sont attachés aux groupes carbonyles ou à leurs équivalents hydratés. Celles sont caractérisés par une formule général $H_2C_nO_n$.

Les travaux que nous avons traités dans ce chapitre se situent dans le cadre de la synthèse des nouveaux complexes de formule : $[M_1(H_2O)_5][M_2(C_2O_4)_2 \cdot H_2O]$

Avec : $M_1 = Ba^{2+}, Mg^{2+}$
 $M_2 = Cu^{2+}, Fe^{2+}$

Le schéma général commun des préparations en milieux aqueux ouvert à l'atmosphère, consiste à faire réagir une solution d'oxalates de métaux $M_1.C_2O_4$ ($M_1 = Cu^{2+}, Fe^{2+}$) sur une solution d'oxalates des métaux alcalino-terreux $M_2.C_2O_4$ ($M_2 = Ba^{2+}, Mg^{2+}$).

II. PRÉPARATION DES OXALATES DE MÉTAUX

II.1- Oxalate de Baryum

Une solution de 400 ml d'eau contenant 0.02 mole de chlorure de baryum est ajoutée à une solution de 200 ml contenant 0.02 mol d'acide oxalique. La filtration est opérée après une heure de chauffage à 100°C sous l'agitation. Avant d'être retraitée, la partie insoluble est lavée plusieurs fois à l'eau jusqu'à l'élimination des ions chlorures. Elle est ensuite séchée à l'air libre.

II.2 - Oxalate de Magnésium

La même méthode de préparation est applicable aussi pour précipiter l'oxalate de Magnésium en utilisant une solution de 400ml contenant 0.08 mole de sulfate de magnésium.

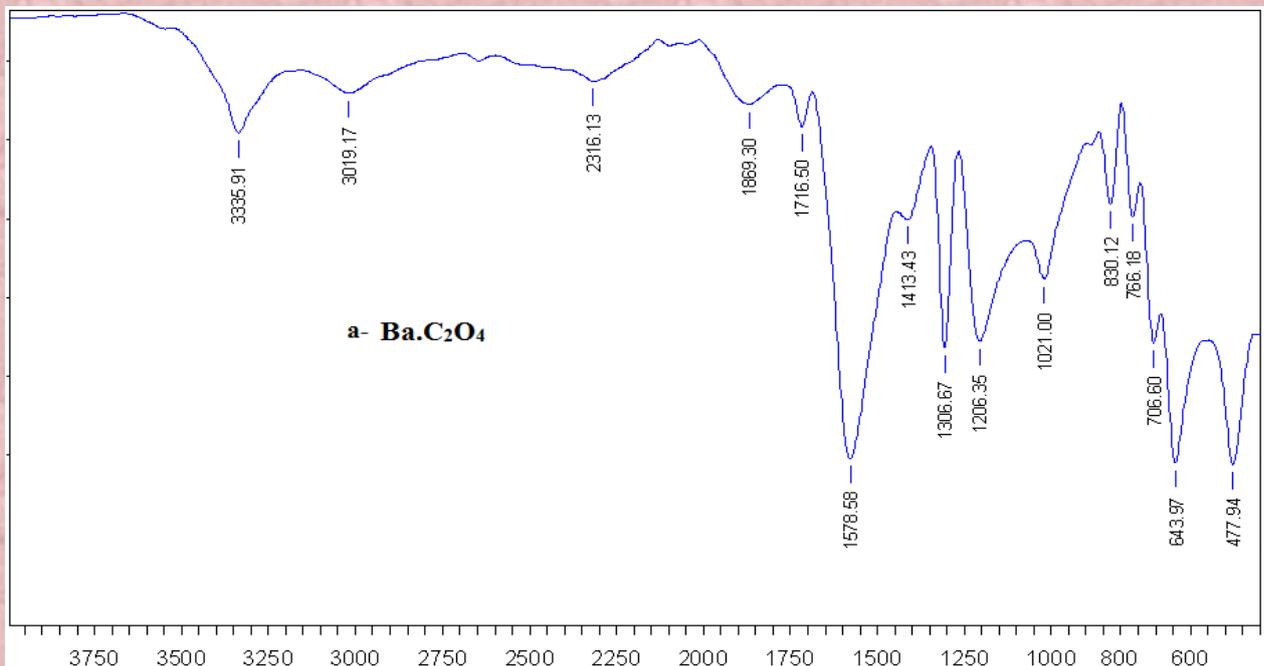
II.3- Oxalate de Fer

La même méthode de précipitation en utilisant une solution de 400 ml contenant 0.08 mole de sulfate de Fer hepta-hydraté.

II.4 - Oxalate de Cuivre

La méthode de préparation d'oxalate de cuivre est identique au précédente .Cette fois en utilisant une solution de 400ml contenant 0.08mol de sulfate de cuivre penta-hydraté. et une solution de 200ml d'eau contenant 0.08 mole d'acide oxalique.

II.5- Spectroscopie IR des oxalates de Ba ; Mg ; Fe et Cu



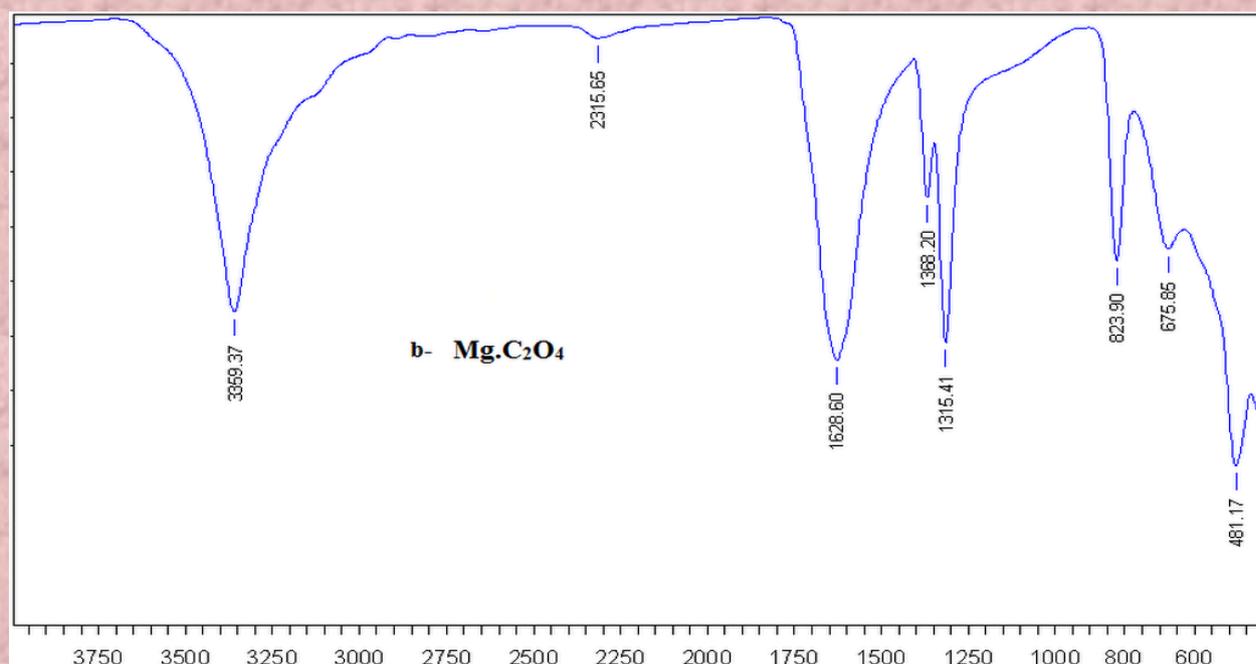
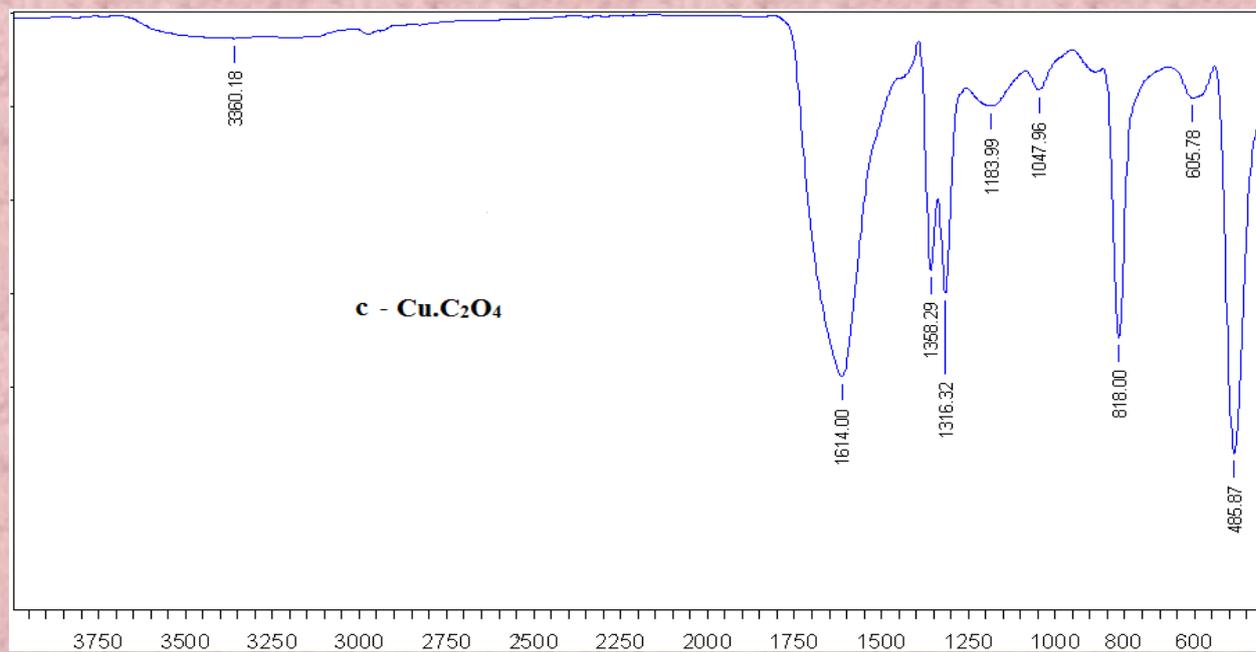


Figure II.1 : spectre infrarouge d'oxalates des métaux alcalino-terreux

- a. L'oxalate de Baryum.
- b. L'oxalate de Magnésium.



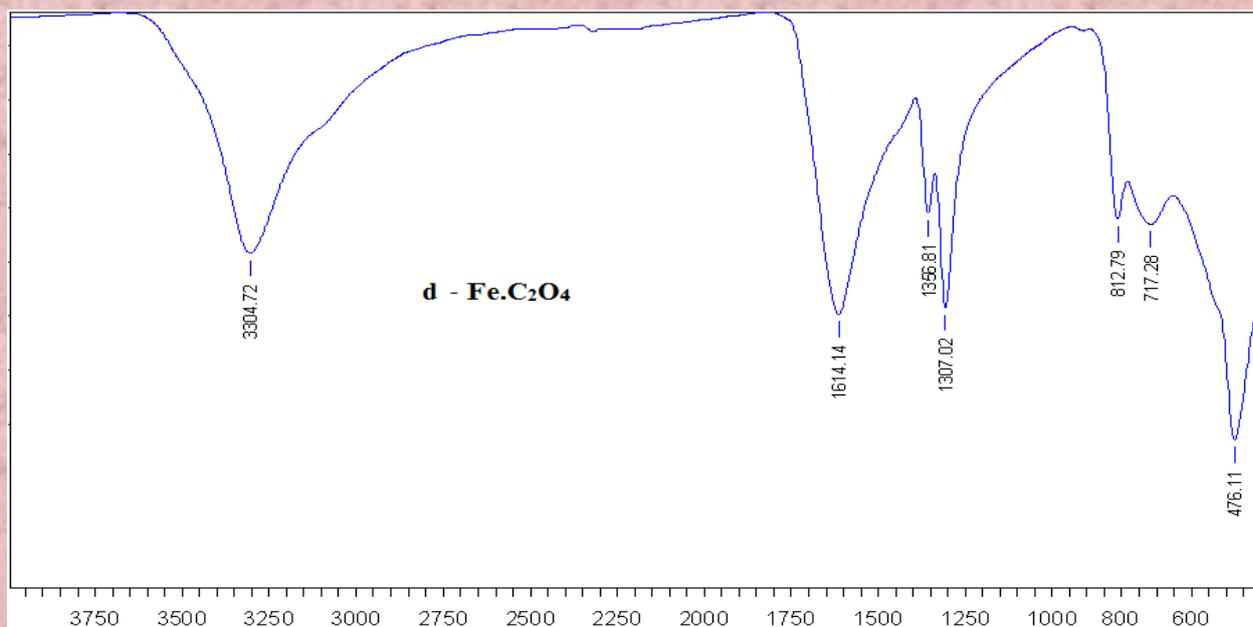


Figure II.2 : spectre infrarouge d'oxalates des métaux de transition.

- c. L'oxalate de cuivre.
- d. L'oxalate de fer.

Fonction - Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Ba.C ₂ O ₄	Cu.C ₂ O ₄	Fe.C ₂ O ₄	Mg.C ₂ O ₄	Intensité
v (O-H)	3335	3360	3304	3359	large
v (C=O)	1578	1614	1614	1628	Forte
v (C-O)	1306	1358	1356	1368	Moyenne
v (C-C)	1212	1316	1307	1315	Forte
v (O-Métal)	477	605	476	481	Faible

Tableau. II.1 : comparaison entre les principales bandes d'absorption IR des Oxalates de métaux.

III. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES COMPOSÉS BIMÉTALLIQUES

III.1. Aperçu bibliographique

Parmi les travaux qui ont été consacré à la synthèse et à la caractérisation des oxalates bimétalliques, on trouve celui des oxalato-cuprate de baryum dont la structure est montrée dans la figure ci-dessous (figure II.3)

Un mélange des deux oxalates de baryum et de cuivre réalisé initialement à une température de 60°C à 100°C puis filtré après une agitation durant une heure, on obtient ainsi après séchage une poudre de l'oxalate de métaux.

Dans une deuxième étape, ces oxalates sont solubilisées par l'oxalate des alcalino-terreux en milieu aqueux. Après évaporation lente de quelques jours des monocristaux sous formes de plaquettes commence à apparaître.

Cette méthode permet de synthétiser des oxalates mixtes de baryum et de cuivre selon la réaction suivante ^[1]:

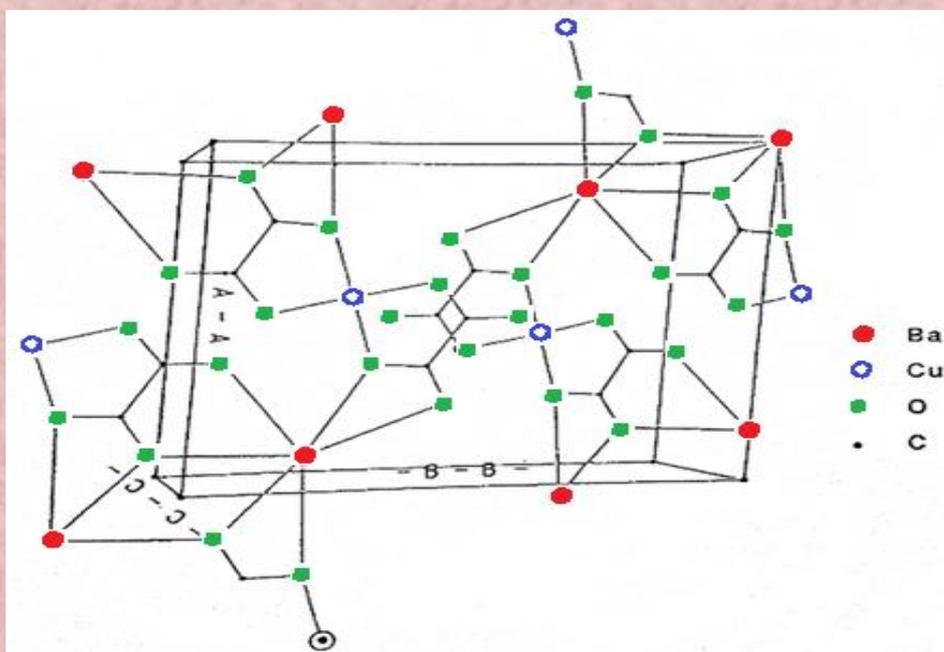


Figure II.3 : structure de $[\text{Ba(H}_2\text{O)}_5][\text{Cu(C}_2\text{O}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$. (les molécules d'eau ne sont pas représentés sur cette figure pour des raisons de simplicité)

III.2. Préparation de l'oxalate Baryum-Cuivre



Pris séparément, l'oxalate de cuivre (II), $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ et l'oxalate de baryum, $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)$ ont des solubilités extrêmement faible dans l'eau (25 mg /l à 25°C pour l'oxalate de cuivre et 93 mg /l à 18°C, 228mg /l à 100°C, pour l'oxalate de baryum).

Aussi minimes soient-elles, ces solubilités sont suffisantes pour permettre la formation de l'anion complexe oxalatocuprate (II) , $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-2}$, lorsque les deux oxalates sont placés ensemble dans l'eau ainsi que la température une solution bleu pale, saturée mais faiblement concentrée en oxalato-cuprate de baryum, peut être recueillie par filtration.

En reprenant la part insoluble par une nouvelle prise d'eau en présence d'un peu d'oxalate de baryum pour remplacer ce qui a été consommé , et on obtient une seconde solution qui , après filtration vient de grossir la précédente en répétant plusieurs fois ce cycle de mise en solution partielle des oxalates monométalliques et filtration des oxalates bimétalliques, on finit par l'obtention de plusieurs litres de solution saturée on oxalato-cuprate de baryum .Son évaporation lente laisse déposer des monocristaux bleus^[1]

Dans le but de retrouver deux nouveaux phases, on va synthétiser deux nouveaux complexes en faisant varier successivement l'élément de transition (Cuivre par le Fer), et l'alcalino-terreux (Baryum par le magnésium).

III.3. Préparation de l'oxalate Baryum-Fer

La méthode de préparation est toujours la même , en utilisant des solutions d'oxalate de fer (1g $\text{Fe} \cdot \text{C}_2\text{O}_4$ dans 200 ml) et d'oxalate de baryum (1g dans $\text{Ba} \cdot \text{C}_2\text{O}_4$ dans 200ml) la solution obtenu est de couleur vert .Son évaporation lente conduit à la formation des cristaux sous forme de pavés marron

III.4. Préparation de l'oxalate Magnésium -Cuivre

La méthode de préparation est identique au précédente , en utilisant dans ce cas des solutions d'oxalate de magnésium (1g $Mg.C_2O_4$ dans 400ml) et d'oxalate de cuivre (1g dans $Cu.C_2O_4$ dans 400ml) la solution obtenu est bleu , son évaporation conduit à la formation des cristaux sous forme de plaquettes bleu.

IV. CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS SYNTHÉTISÉES Ba-Fe et Mg-Cu

Toutes les analyses présentées le long de ce travail ont été réalisées au centre Universitaire Régionale d'interface (C.U.R.I), centre de recherche REMINEX Marrakech et Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique / Rabat (CNRST).

IV.1. Caractérisation des oxalates bimétalliques par spectroscopie IR:

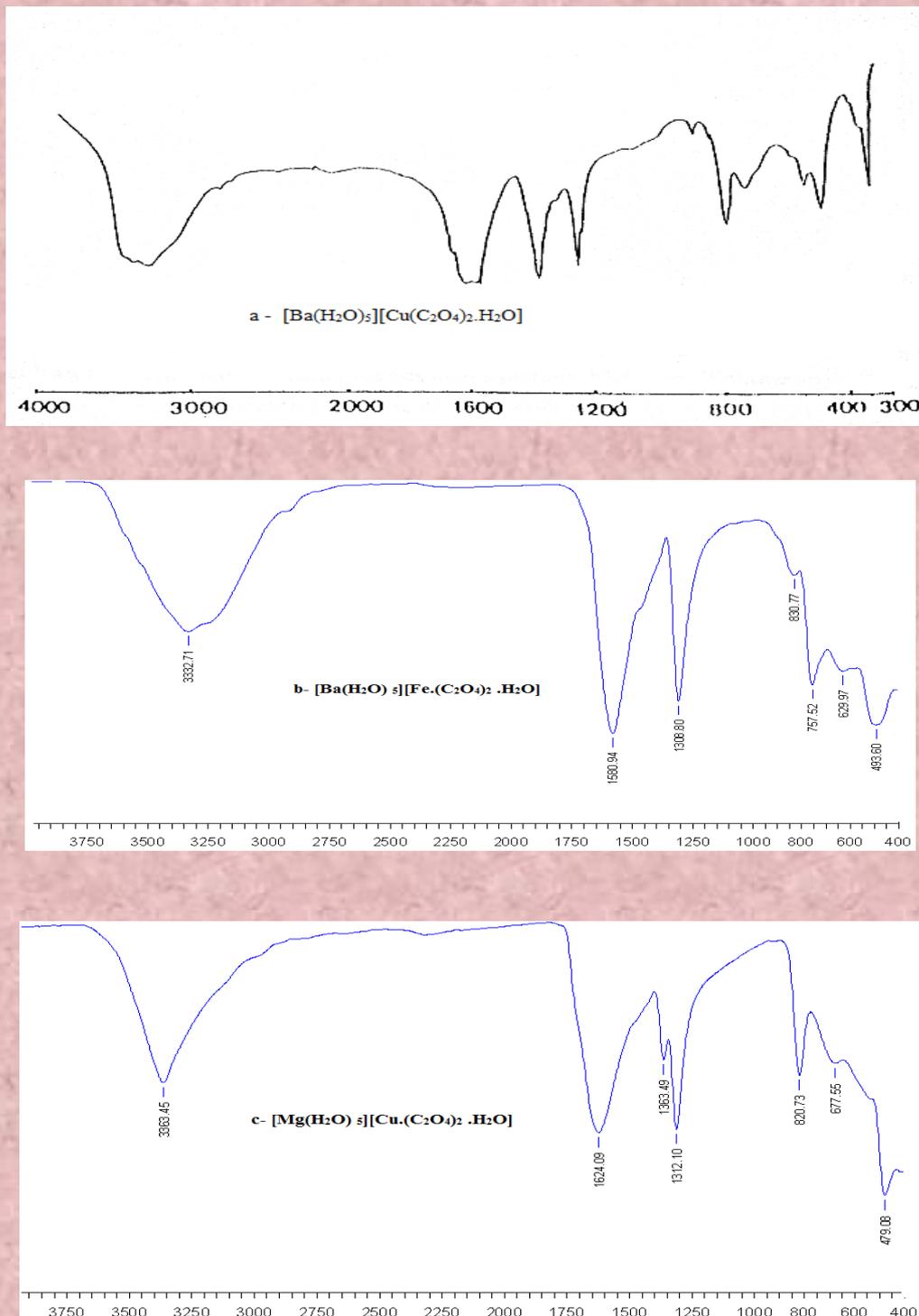


Figure II.4 : spectre infrarouge de différents oxalates bimétalliques.

- a - L'oxalate de baryum –cuivre.
- b- L'oxalate de Baryum-fer.
- c- L'oxalate de magnésium-cuivre.

Fonction	[Ba(H ₂ O) ₅][Cu(C ₂ O ₄) ₂ .H ₂ O]	Mono Cristaux d'oxalate Ba ---Fe	Mono Cristaux d'oxalate Mg ---Cu	Intens- ité
v (O-H)	3200 à 3600	3332	3363	Large
v (C=O)	1600 à 1700	1580	1624	Forte
v (C-O)	1300	-----	1363	Moy
v (C-C)	1400	1308	1312	Forte
v (O-Métal)	500	493,629	677,479	Faible

Tableau. II.2 : comparaison entre les principales bandes d'absorption IR des Oxalates bimétalliques.

IV.2. Caractérisation par Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage ICP :

Oxalate bimétallique	[Ba(H ₂ O) ₅] [Cu(C ₂ O ₄) ₂ .H ₂ O]		Mono Cristaux d'oxalate Ba ---Fe		Mono Cristaux d'oxalate Mg ---Cu	
	Théorique	Expér	Théorique	Expér	Théorique	Expér
C (%)	9.91	9.70	10	9.88	12	12
H (%)	2.45	2.40	2.5	2.30	3.2	3.08
O (%)	46.18	45.11	46.9	46.54	60.21	59.44
Fe (%)	-----	-----	11.7	11.09	-----	-----
Cu (%)	13.14	13.12	-----	-----	17.08	16.21
Ba (%)	28.21	27.78	28.77	27.01	-----	-----
Mg (%)	-----	-----	-----	-----	6.53	5.62

Tableau II.3 : comparaison entre les pourcentages atomiques données par l'ICP et pour les trois oxalates bimétalliques

IV.3. Caractérisation par Spectrométrie d'absorption atomique SAAF :

Oxalate bimétal	[Ba(H ₂ O) ₅][Cu(C ₂ O ₄) ₂ .H ₂ O]		Mono Cristaux d'oxalate Ba ---Fe		Mono Cristaux d'oxalate Mg ---Cu	
	Théorique	Expér	Théorique	Expér	Théorique	Expér
Ba (%)	28.21	28.11	28.77	27.33	-----	-----
Fe (%)	-----	-----	11.7	11.01	-----	-----
Cu(%)	13.14	13.14	-----	-----	17.08	16.28
Mg(%)	-----	-----	-----	-----	6.53	5.99

Tableau II.4 : comparaison entre les pourcentages atomiques donnés par l'SAAF et pour les trois oxalates bimétalliques

IV.4 .interprétation de résultats :

- Le composé bimétallique de l'oxalate de baryum et de fer présente un spectre IR non analogue à celui du complexe du (baryum-cuivre) [Ba(H₂O)₅][Cu(C₂O₄)₂.H₂O] et cela ce traduit par la formation de deux nouvelles bandes faible l'une à 493 cm⁻¹ et l'autre à 629 cm⁻¹ correspondants respectivement aux deux liaisons métal- oxygène (O-Cu) et (O-Fe).
- En outre la faible variation des bandes (O-H, C=O) des deux oxalates avec ses homologues dans le complexe montre bien la formation du structure cristalline.
- Les valeurs trouvées par les deux analyses élémentaires ICP et SAAF montrent bien la présence des deux métaux dans l'édifice synthétisé avec les pourcentages atomiques suivants : 11.7 %, 28.77 % relatives respectivement au (Fe et Ba) alors que l'SAAF a donnée des valeurs plus proches que celles de l'ICP, 11.01 % pour le fer et 27.33% pour le baryum.

- la comparaison du spectre IR de complexe bimétallique synthétisé avec les spectres homologues des oxalates de métaux (Mg.Ox et Cu.Ox), nous a permis de conclure que le composé d'oxalate de Magnésium- Cuivre a une structure cristalline différente.
- L'apparition des deux bandes l'une à 677 cm^{-1} et l'autre à 479 cm^{-1} relatives aux deux absorptions Cu-O et Mg-O ainsi que les pourcentages atomiques donné par l'ICP et l'SAAF présente une homogénéité parfaite, l'ICP a montré la présence des deux métaux (Cu et Mg) dans le complexe avec les pourcentages respectivement 16.21%, 5.62 % alors que l'SAAF a donné les pourcentages atomiques respectivement 16.28%, 5.99%
- L'absence de la bande C-O dans le spectre correspondant au complexe bimétallique (baryum-Fe) attendue à 1300 cm^{-1} et confortée par la présence de la bande d'intensité moyenne attribuable à $\nu(\text{C-C})$ à 1308 cm^{-1}

En fin peut-on conclure avant les résultats des rayons X sur monocristal que les deux nouveaux composés obtenus présentent la même phase que celui du (Barym-Cuivre) en faisant variés successivement l'élément de transition (Cuivre par le Fer), et l'alcalino-terreux (Baryum par le magnésium).

CHAPITRE III :

SYNTHÈSE DES COMPLEXES A BASE D'ACIDE DÉHYDROACÉTIQUE (C₈H₈O₄).

I. INTRODUCTION

L'acide DHA et ses homologues hétérocycliques contenant le 4-hydroxy-2-pyrone, sont des composés souvent étudiés, cela est due au fait que leurs utilisations en synthèse organique, et leurs propriétés complexantes intéressantes, en plus des études ont montré que ces composés et leurs complexes ont des propriétés biologiques intéressantes, notamment leur activité croissante vis-à-vis des infections fongiques, bactérienne ajouté à cela leurs propriétés catalytiques. Cela a motivé notre étude pour la synthèse et la caractérisation structurale des complexes en utilisant comme point de départ DHA. ^[13]

II. RÉACTIVITÉ DE L'ACIDE DÉHYDROACÉTIQUE (C₈H₈O₄)

On observe la position privilégiée de l'hydrogène en position 3 qui est entre trois groupements carbonyles permet envisager trois énolisations possibles 1a, 1b, 1c, selon le (Schéma ci –après), les protons des hydroxydes peuvent alors s'ioniser et donner à ce composé un caractère acide, d'où son nom courant.

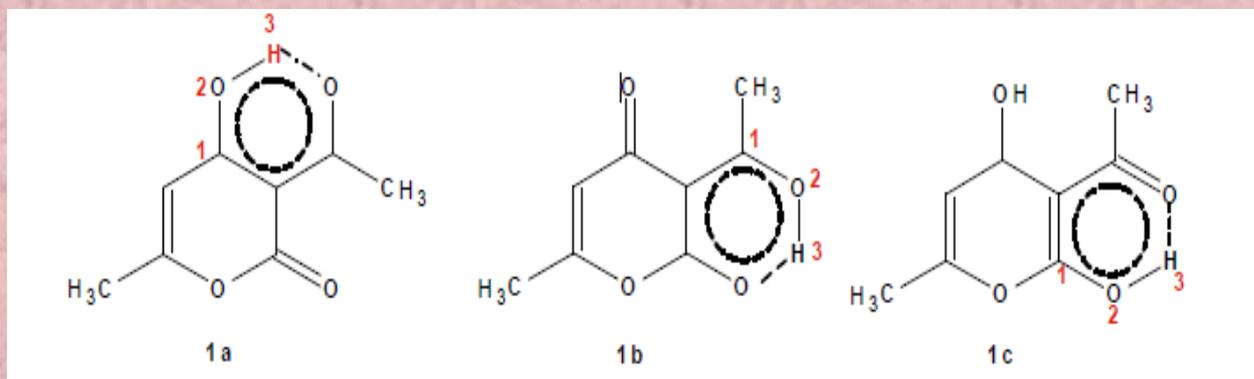
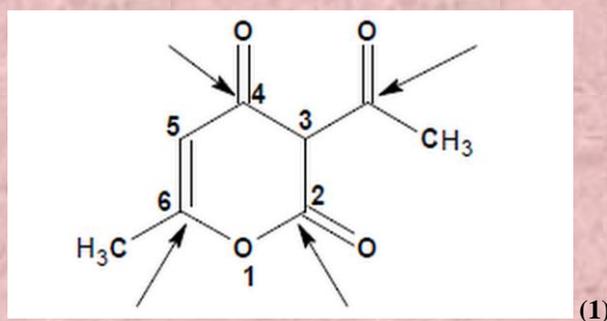


Schéma III.1: les différentes structures possibles du DHA.

La forme (1a) montre bien la position privilégiée de l'hydrogène en position 3, dont l'énolisation avec les trois carbonyles voisins, conduit théoriquement aux trois autres formes. L'existence de ces structures qui se convertissent l'une dans l'autre et que ne différencient que par la position d'un hydrogène et la répartition électronique, illustre bien le phénomène connu sous le nom de prototropie. La structure prédominante a été possible grâce aux résultats spectroscopiques réalisés en RMN, IR, et UV-Visible. En effet, celles-ci ont prouvé sans ambiguïté que l'acide DHA possède la structure d'une 3-acétyl-4-Hydroxy-6-méthyl-2-pyrone (1). Cette dernière structure, présente plusieurs sites d'attaque nucléophile ^[13]



Le carbonyle du groupement acétyle de la chaîne latérale en position 3 ; le carbone qui porte la double liaison en position 6 ; le carbonyle de la fonction lactone situé en position 2 et enfin le carbone du groupement carbonyle en position 4.

III. APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE DU COMPLEXE. (C₈O₄H₈)₂Cu(C₃H₈NO)₂

Parmi les travaux qui ont été consacré à la synthèse des complexes à base d'DHA on trouve celui de A.Bouayad et Y. Kandri Rodi qui ont synthétisé également un complexe de cuivre à base de sulfate de cuivre penta-hydraté (CuSO₄.5H₂O) avec l'acide DHA. Différentes techniques d'analyses ont été employées afin de déterminer la structure du complexe résultant. L'analyse élémentaire a montré la formation du complexe [C₈O₄H₈.Cu DMF₂], Les spectres IR et Rayons X, ont suggéré la géométrie de ce complexe.

Mode opératoire utilisé :

A une solution DMF diméthylformamide de 15 ml contenant 0.148g (1 mmol) de sulfate de cuivre penta-hydraté (CuSO₄.5H₂O) on ajoute solution DMF de 15ml contenant 0.1g (2 mmol) d'acide DHA, le mélange est porté au reflux pendant 1 heure. Le complexe de cuivre cristallise par refroidissement sous forme de cristaux vert clair dont la structure ci-dessous :

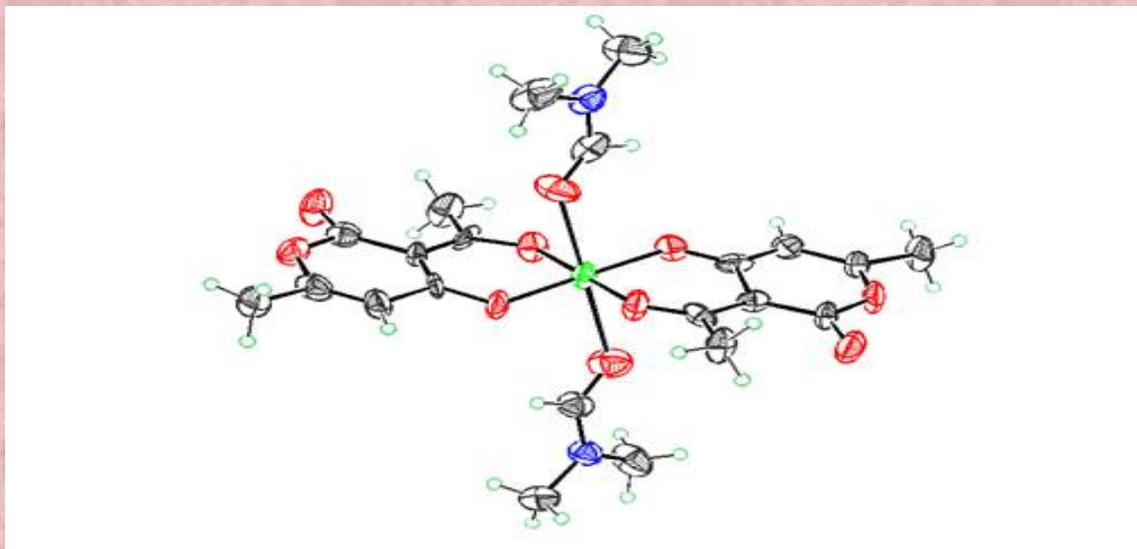


Figure III.1 : Structure du complexe de Cu (II) : (C₈O₄H₈)₂ Cu (C₃H₈NO)₂.

IV. SYNTHÈSE DE COMPLEXE DE FER.

IV.1. Mode opératoire utilisé

On dissout 0.6g d'acide DHA ($3.56 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 300ml d'eau placé dans un ballon tricol de 500ml, puis on ajoute 0.496 g ($1.78 \cdot 10^{-3}$ mol) sulfate de Fer (Fe.SO₄.7H₂O).

Le mélange réactionnel de rapport molaire 2^L/1^M (2 moles de ligand et une mole de métal) est porté au reflux pendant 2h. Le milieu réactionnel, initialement de couleur blanc, évolue vers une coloration jaune foncé immédiatement après l'ajoute de sulfate de fer qui confirme la formation d'un complexe. Et on remarque la formation d'un précipité jaune sur les parois du ballon.

A la fin de la réaction, le produit obtenu est séparée par filtration et le filtrat se met dans un grand cristalliseur et laisser stagnée.

Après 72h nous observons l'apparition de gros cristaux de couleur marron au niveau de cristalliseur, et la filtration conduit à la récupération de ces cristaux pour faire une analyse par différents techniques afin d'identifier la structure de ce complexe obtenu.

Une observation initiale par le microscope montre que ces cristaux ont une forme cubique.

IV.2. Caractérisations chimiques par spectroscopie IR.

Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm⁻¹.

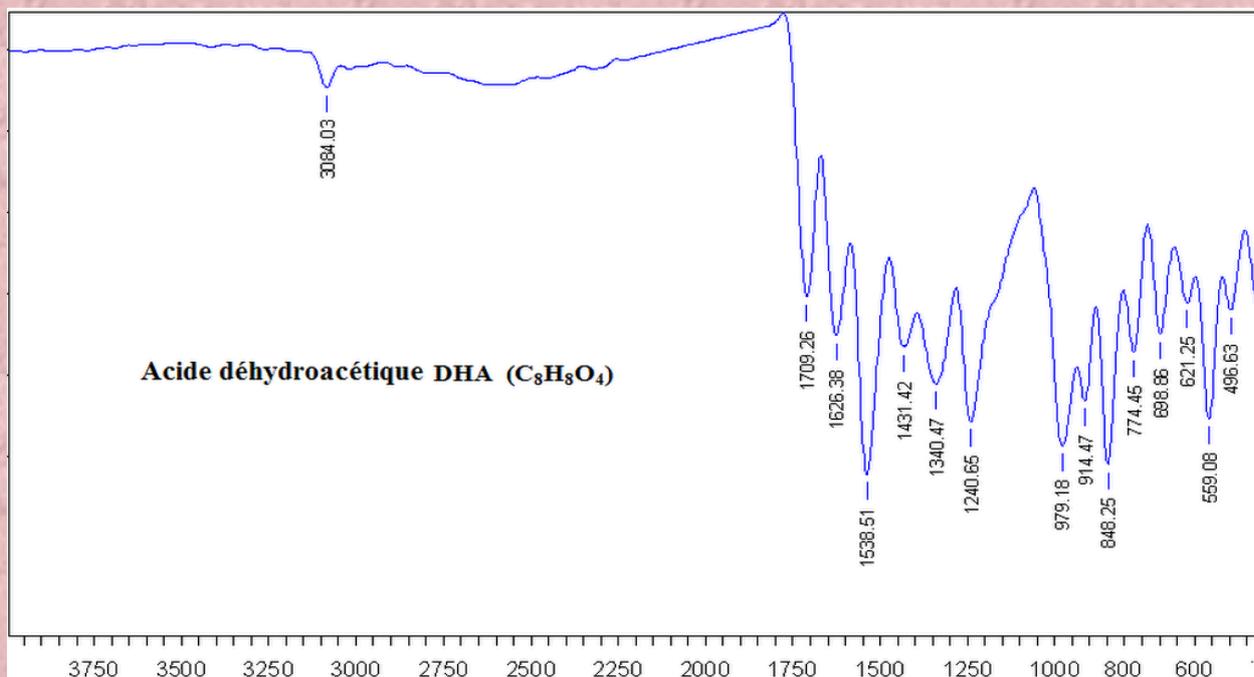


Figure III.2 : Spectre Infra-rouge de Ligand DHA

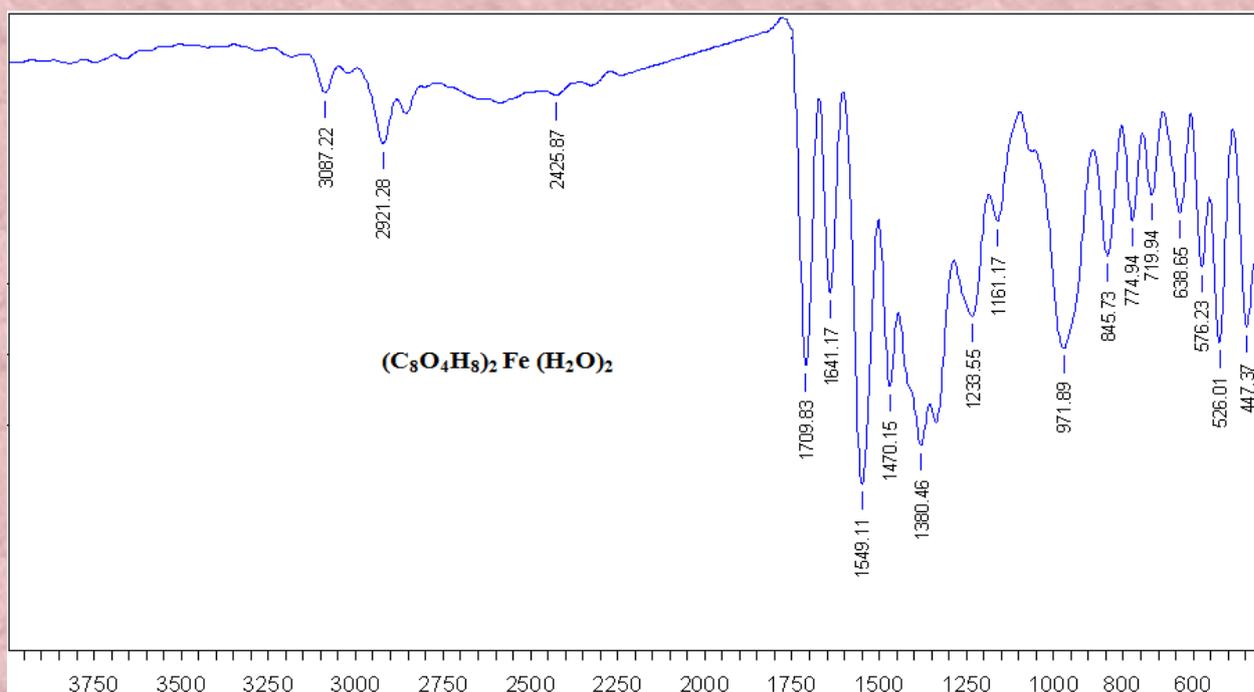


Figure III.3: Spectre Infra-rouge de complexe de Fer.

Fonction	Bande d'absorption (cm ⁻¹) Ligand (DHA)	Bande d'absorption (cm ⁻¹) Complexe du Fer	Intensité
v (O-H)	3084	3087	Faible
v (C-O)	1380	Forte
v (C=O) carbonyle de lactone.	1709 ,1626	1709,1641	Moyenne
v (C-H) aliphatique	2921	2921	Faible
v (C=C)	1538	1549	Forte
v (C-C)	1240	1233	Forte
v (C-H) aliphatique	1431	1470	Moyenne
v (O-Fe)	526	Faible

Tableau. III.1: comparaison entre les principales bandes d'absorption IR du complexe de Fer et celles du ligand DHA.

IV.3 .Caractérisations chimiques par l'ICP :

Analyse élémentaire des cristaux de Fer par l'ICP a donné les résultats suivantes :

	Théorique	Expérimentale
C (%)	44.8%	42.23
H (%)	4.7 %	4.4
Fe (%)	13.08%	12.98

Tableau III.2: analyse élémentaire théorique et expérimentale par l'ICP.

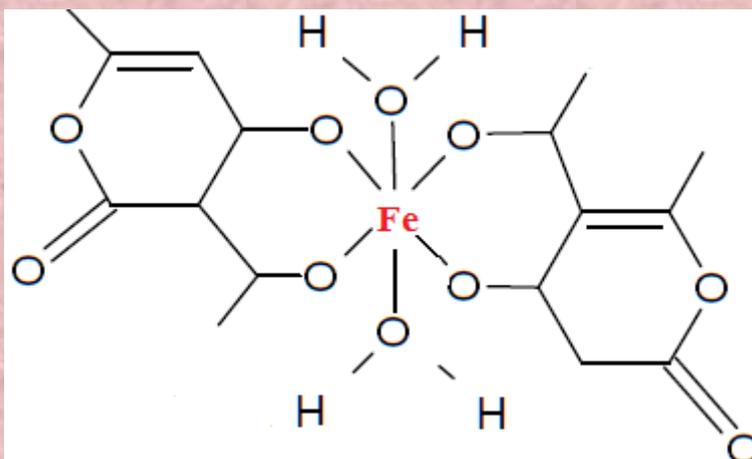
IV.4. Caractérisations chimiques par l'absorption atomique SAAF

	Théorique	Expérimentale
Fe (%)	13.08%	12.95%

Tableau III.3 : analyse élémentaire théorique et expérimentale par SAAF

IV.5. La structure proposée

On appuyant sur les résultats des caractérisations chimique cités précédemment (IR , ICP et SAAF) la structure proposée pour le complexe synthétisé est montrée sur la figure suivante : **C₈O₄H₈)₂Fe (H₂O)₂)**

**IV.6. Interprétation des résultats**

Une simple comparaison entre les principales bandes d'absorption IR du ligand et du composé (C₈O₄H₈)₂ Fe (H₂O)₂ comme le montre le tableau précédent nous pouvons confirmer que la molécule du ligand DHA a connu un changement au niveau de sa structure

ça se traduit par l'apparition des nouvelles bandes et d'autres qui ont changé de la valeur et d'intensité c'est le cas du bande carbonyle du lactone C=O apparaît vers 1641 cm⁻¹ dans le spectre du (C₈O₄H₈)₂ Fe (H₂O)₂, alors que dans le spectre de ligand (DHA) cette bande apparaît à une plus basse fréquence vers 1626cm⁻¹ ce déplacement est due au changement de la molécularité du ligand en outre l'apparition d'une bande fine à 1380 cm⁻¹ correspond à la liaison (C-O) ce qui montre bien que les deux groupements cétoniques C=O restants entrent dans la coordination avec le métal Fe sachant que la bande trouvée dans la région de 526 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration O-Fe.

L'analyse par ICP indique l'existence du Fer dans la molécule avec un pourcentage égale à 12.98 % alors que la valeur donnée par l'SAAF est 12.95% donc l'homogénéité entre ces résultats obtenus par l'ICP et l'SAAF avec les Résultats touchés par la caractérisation par spectroscopie IR indique la présence de l'espèce métallique dans le composé obtenu,

V. SYNTHÈSE DE COMPLEXE DE CUIVRE.

V.1. Mode opératoire utilisé

On dissout 0.6g d' DHA ($3.56 \cdot 10^{-3}$) dans 300ml d'eau placé dans un ballon tricol de 500ml.puis on ajoute 0.445 g ($1.78 \cdot 10^{-3}$) sulfate de cuivre penta-hydraté (Cu.SO₄.5H₂O).

Le mélange réactionnel de rapport molaire (2 moles de ligand et une mole de métal $2 \text{ L} / 1 \text{ M}$) est porté au reflux pendant 3h. Le milieu réactionnel, initialement de couleur blanche, évolue vers une coloration verte foncée puis il devient mauve, immédiatement après l'ajoute de sulfate de sulfate de cuivre qui confirme la formation d'un complexe, et on remarque la formation d'un précipité mauve au niveau des parois du ballon.

A la fin de la réaction, le produit obtenu est séparé par filtration et le filtrat se met dans un grand cristallisateur et laisser stagner.

Après 48h nous observons l'apparition des cristaux sous forme de plaquettes de couleur blanc qui stagnent à la surface de la solution et des aiguilles de couleur mauve au fond du cristallisateur, et la filtration conduit à la récupération ces plaquettes pour faire une analyse par différents techniques afin d'identifier la structure de ce complexe obtenu.

V.2. Caractérisations chimiques par spectroscopie IR.

Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

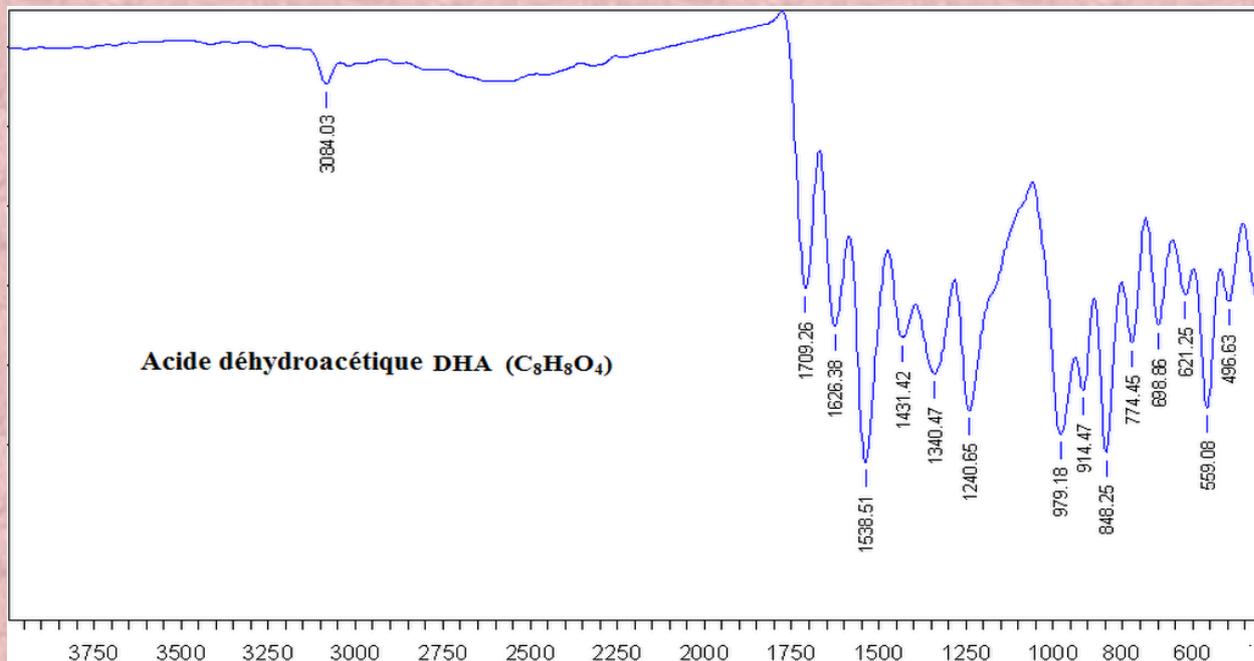


Figure III.4 : Spectre Infra-rouge de Ligand DHA

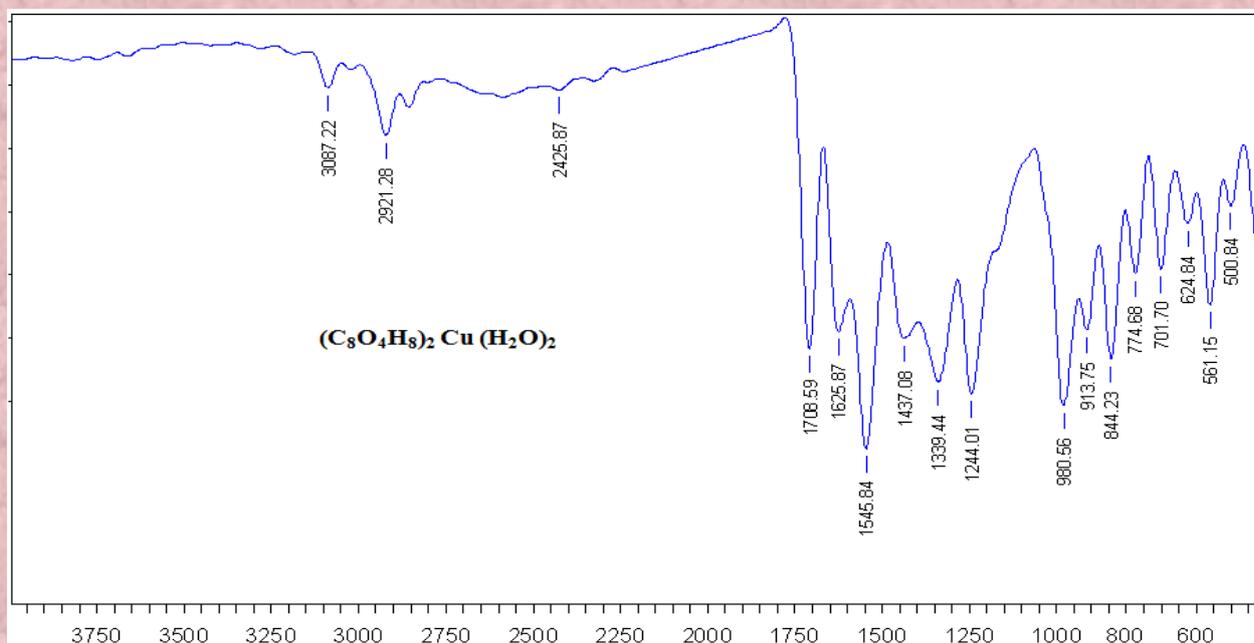


Figure III.5 : Spectre Infra-rouge de complexe de cuivre .

Fonction	Bande d'absorption (cm ⁻¹) Ligand (DHA)	Bande d'absorption (cm ⁻¹) Complexe du Cuivre	Intensité
v (O-H)	3084	3087	Faible
v (C-O)	1244	Forte
v (C=O) carbonyle de lactone)	1626	1625	moyenne
v (C-H) aliphatique	2921	2921	Faible
v (C=C)	1538	1545	Forte
v (C-H) aliphatique	1431	1437	moyenne
v (O-Cu)	624	Faible

Tableau III.4 : comparaison entre les principales bandes d'absorption IR du complexe de cuivre et celles du ligand DHA.

V.3. Caractérisations chimiques par l'ICP :

Analyse élémentaire des cristaux (C₈O₄H₈)₂ Cu (H₂O)₂ donne les résultats montrés dans le tableau ci-dessous :

	Théorique	Expérimentale
C (%)	44.08%	43.55%
H (%)	4.62 %	5.1%
Cu(%)	14.57%	13.41%

Tableau III.5: analyse élémentaire théorique et expérimentale par l'ICP

V.4. Caractérisations chimiques par l'absorption atomique SAAF

	Théorique	Expérimentale
Cu (%)	14.57 %	13.66 % (136600ppm)

Tableau III.6 : analyse élémentaire théorique et expérimentale par SAAF

Fonction	Bande d'absorption Ligand Acide (DHA)	Bande d'absorption Complexe (C ₈ O ₄ H ₈) ₂ Fe (H ₂ O) ₂	Bande d'absorption Complexe (C ₈ O ₄ H ₈) ₂ Cu(H ₂ O) ₂
v (O-H)	3084	3087	3087
v (C-O)	1380	1244
v (C=O) carbonyle de lactone)	1626	1709, 1641	1625
v (C-H) aliphatique	2921	2921	2921
v (C=C)	1538	1549	1545
v (C-H) aliphatique	1431	1470	1437
v (O-Métal)	526	624

Tableau III.7 : comparaison entre les principales bandes d'absorption IR du ligand DHA, (C₈O₄H₈)₂ Fe (H₂O)₂ et (C₈O₄H₈)₂ Cu (H₂O)₂ .

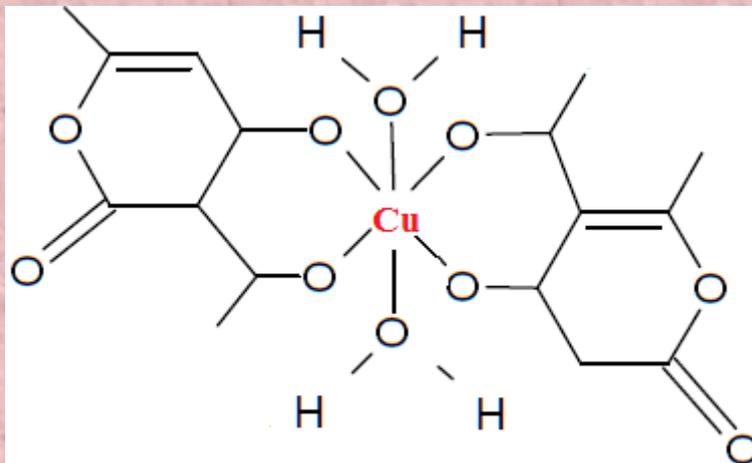
Composés	Complexe du Fer		Complexe du Cuivre	
	ICP	SAAF	ICP	SAAF
Analyse élémentaire				
C %	42.23%	-----	43.55%	-----
H %	4.4%	-----	5.1%	-----
Cu %	-----	-----	13.41%	13.66%
Fe %	12.98%	12.95%	-----	-----

Tableau III.8 : comparaison entre les pourcentages atomiques données par l'ICP et l'SAAF pour les deux complexes (Fer et Cuivre).

V.5. La structure proposée

L'analyse expérimentale montre que le composé obtenu est un complexe métallique et l'homogénéité entre l'analyse élémentaire théorique et celle expérimentale montre que le complexe de cuivre cristallise avec deux molécules d'eau.

On se base sur les résultats des caractérisations chimiques cités précédemment (IR , ICP et SAAF) on propose la structure suivante pour le complexe du cuivre :



V.6. Interprétation des résultats

D'après le tableau ci-dessus, la comparaison entre les bandes d'absorption d'acide DHA et le complexe proposé (C₈O₄H₈)₂Cu(H₂O)₂, on observe des faibles déplacements des certaines bandes parmi lesquelles, on trouve la bande caractéristique du fonction carbonyle du lactone C=O qu'apparaît à 1626 cm⁻¹ dans le spectre IR du ligand DHA alors que dans le spectre IR du Complexe (C₈O₄H₈)₂ Cu(H₂O)₂ cette bande apparaît à une plus basse fréquence vers 1625 cm⁻¹, cette diminution revient au modification de la molécularité du ligand DHA après la complexation et enfin la formation de nouvelles liaisons.

L'apparition d'une bande fine à 1244 cm⁻¹ relative à la vibration (C-O) confirme que les deux groupements cétoniques (C=O) restants du cycle entre dans la coordination avec le métal Cu ainsi que la bande relative aux liaisons O-M dans la région de 624 cm⁻¹ peut être attribuée à la vibration O-Cu.

La bande d'absorption de la double liaison C=C et de la liaison C-H aliphatique a connu un faible déplacement respectivement dans le ligand DHA vers 1538 cm⁻¹, 1431 cm⁻¹

alors que dans le complexe (C₈O₄H₈)₂ Cu(H₂O)₂ vers 1545 cm⁻¹ ,1437cm⁻¹ cette variation est due au changement a-t-il connue la molécule lors de la formation du composé (C₈O₄H₈)₂ Cu (H₂O).

A partir des résultats d'IR, L'ICP et L'SAAF ainsi que l'homogénéité entre eux lors de la caractérisation des deux complexes (C₈O₄H₈)₂ Fe (H₂O)₂ et (C₈O₄H₈)₂ Cu(H₂O)₂ on peut conclure que le ligand acide déhydroacétique C₈H₈O₄ a des coordonnées bidenté avec les ions métallique Cu²⁺ et Fe²⁺ par les atomes d'oxygènes cétoniques liées au cycle.

En fin on peut dire que la comparaison de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour les complexes du Fer et du Cuivre avec les résultats du complexe du Cuivre dans le diméthyle forma-amide (DMF) décrit précédemment laisse suggérer que les complexes proposés ont une similitude structurale.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les combinaisons complexes poly-nucléaires présentent un très grand intérêt dans la chimie de coordination d'aujourd'hui^[14]. Il y a des systèmes, qui présentent des nucléarités différentes, Les combinaisons complexes hétérométalliques avec des ions métalliques identiques ou différents présentent des propriétés magnétiques intéressantes. Par ailleurs, la synthèse hétérocyclique constituent un chapitre important de l'ingénierie cristalline.

Le travail décrit dans ce mémoire concerne l'étude des propriétés de coordination des métaux de transition et alcalino-terreux en utilisant des ligands capable de coordonner et/d'encapsuler ces ions tout en préservant et améliorant leurs propriétés tels que les oxalates et l'acide déhydroacétique DHA.

L'utilisation des ligands à atomes donneurs O/O (ions oxalate), à la fois chélatants et assembleurs a permis de synthétiser des complexes hétérobinucléaire dont les centres métalliques sont constitués par le cuivre, le fer, le baryum et le magnésium. Trois composés ont été obtenus :



Sachant que, nous avons décidé de réaliser dans l'avenir des analyses par RX sur monocristal sur les complexes di-nucléaires des ions métalliques de transition 3d et alcalino-terreux 3s et 6s pour observer leurs propriétés magnétiques. Les propriétés magnétiques attendues pour les complexes bimétalliques (Cu(II), Fe(II)) peuvent être celles du complexe $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Une analyse quantitative de ces propriétés pourra être effectuée lorsque la totalité des structures aura été déterminée.

Au cours de ce travail, nous avons montré aussi que l'acide déhydroacétique ou déshydroacétique est un composé organique hétérocyclique dérivé d'une pyrone, utilisé comme fongicide, bactéricide et régulateur de pH. Il est utilisé comme additif alimentaire

sous le numéro E265 est un produit commercial de bon marché, réagissent en milieu aqueux avec des sels de métaux pour donner des complexes composés hétérocycliques qui présentent des propriétés pharmacologiques intéressantes.

Les hétérocycles sont des composés cycliques dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone constituant le cycle et remplacés par un hétéroatome, le plus souvent l'azote et l'oxygène. Les hétérocycles oxygénés constituent un intérêt particulier, de par leurs divers modes de synthèse et pour leurs propriétés remarquables. Ces motifs structuraux sont couramment rencontrés en synthèse organique. Ils sont très utilisés dans le traitement des maladies cardiovasculaires et les maladies cancéreuses, ces deux maladies constituent chez l'homme la première cause de mortalité, touchant chaque année de plus en plus de victimes

il nous a donc paru intéressant de poursuivre les recherches dans ce domaine, en examinant la réactivité de l'acide déhydroacétique et de ses dérivés susceptibles de servir comme produits de départ pour la synthèse des composés monométalliques hétérocycliques tels que $(C_8O_4H_8)_2 Fe (H_2O)_2$ et $(C_8O_4H_8)_2 Cu (H_2O)_2$ ou à la synthèse d'autres composés hétérocycliques azotés dont les noyaux de base constituent des produits à caractère pharmacologique marqué tels : les pyrimidines, les benzodiazépines que nous pouvons utiliser comme ligands de complexation.

Cette méthode s'avère être efficace et généralisable, elle a l'avantage d'être simple, nécessite des réactifs peu coûteux et des conditions opératoires respectueuses de l'environnement.

Et enfin, le travail que nous avons présenté dans ce mémoire n'est qu'un début d'une vaste étude expérimentale concernant la synthèse de nouvelles molécules hétérocycliques et d'oxalates hétéros métalliques potentiellement intéressants et pouvant trouver des applications large respectivement dans le domaine pharmacologique ou d'industrie céramique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : A. BOUAYAD ; contribution à l'étude de la complexation des ligands assembleurs oxo et thioxo carbone ,aminophénol et phosphinophénol sur quelques éléments de transition . thèse .Fès : FST Fès ,1999, 196p.
- [2] : Rabia HASNAOUI ; complexes hétéro-bimétalliques à ligands assembleurs oxo et hydrogéo-phosphates d'éléments s et d .étude de tels complexes comme précurseurs céramique .mémoire de DESA .Fès : FST de Fès ,2006 ,49p.
- [3] : Acide oxalique .in : Wikipédia ,2014 .disponible sur : http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_oxalique (consulté le 25.05.2014).
- [4] : Ibtissame LMGHARI ; contribution à l'étude de la complexation des ligands assembleurs ,oxalates et hydrogéo-phosphates d'éléments s et d .mémoire de DESA .Fès : FST de Fès ,2007 ,71p
- [5] : Acide oxalique .in : Apiculture ,2009 .disponible sur : http://www.monabeille.com/acide_oxalique.php (consulté le 27.05.2014).
- [6] : Hend BELGHACHAM ; synthèse de nouveaux systèmes hétérocycliques en série anthraquinonique pyrido[1,2-a]pyrimidine et imizado[4,5-b] pyridine . thèse . .Fès :USMA ,2011,180p
- [7] : P. H. Walton ; Beginning Group Theory for Chemistry, Workbooks in Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1998,190p
- [8] : J.C.-Bunzli ; Laboratoire de chimie supramoléculaire des lanthanides, BCH 1402 CH-1015 Lausanne.
- [9] : Fares FENANIR ; synthèse et caractérisation de nouvelle molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (base de Schiff) .mémoire magister . Génie Pharmaceutique. Setif : faculté sciences de l'ingénieur ,2009 ,88p.
- [10] : Martin VÉROT ; les complexes ,Description orbitalaire, Structure, Réactivité, Spectroscopie. 2011, 84p

[11] : A. EL HAJJI & S.ZAYDOUN ; Cours de Spectroscopie Infrarouge , U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques./ M9,2010,28p

[12] : José Carlos DIAZ ROSADO ; Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma. Thèse. .Paris : Université Paris Sud, 2013, 190p

[13] : Wassila DERAFA . synthèse de nouveaux complexes de base de Schiff de métaux de transition non symétriques (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électro-polymérisable .mémoire magister .chimie appliquée . Setif : faculté sciences ,2010 , 112p.

[14] : Catalin MAXIM ; Structures étendues et discrètes dans la chimie de coordination en utilisant des ligands type base de Schiff-tridentates et cyano bis-phosponates .Thèse en cotutelle entre l'Université de Bucarest, Roumanie et l'Université d'Angers, France. Bucarest .Roumanie ,2009,210p



Nom et prénom : Ismail GHANDOUR

Université Sidi Mohamed Ben Abdellah .Faculté des Sciences et Techniques –Fès

Master : Génie des Matériaux et des Procédés

Titre :

***SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES HETERO
BIMÉTALLIQUES A LIGANDS OXO-CARBONE :
ACIDE OXALIQUE / ACIDE DÉHYDROACÉTIQUE***

Résumé :

Au cours de ce travail, la formation de nouvelles architectures bimétalliques et monométalliques hétérocycliques par auto-assemblage a été envisagée et réalisée. La conception des complexes est basée sur le processus de reconnaissance moléculaire via les liaisons de coordination entre :

- ligands à atome donneurs O/O capable de coordonner des métaux de transitions ou alcalino-terreux tels que les oxalates $C_2O_4^{2-}$.

- les ligands organiques contenant au moins une unité hétérocycliques contenant le 4-hydroxy-2-pyrone.

Nous avons développé une voie de synthèse simple et facile non décrite dans la littérature, permettant de synthétiser des différents complexes hétérocycliques et bimétalliques à partir des précurseurs simples tels que les oxalates et l'acide déhydroacétique DHA dans des conditions respectueuses de l'environnement, ainsi que l'étude de la réactivité de ces produits va nous conduire dans l'avenir à créer de nombreuses nouvelles structure représentent des intermédiaires de synthèse très intéressants pour la chimie.

Les travaux actuels pour la synthèse des molécules hétérocycliques vont éventuellement conduire vers des produits très diversifiés et des composés d'intérêt pharmaceutique et thérapeutique, par la mise en œuvre de réactifs simples et très peu coûteux et des procédures expérimentales commodes

Mots clés : Synthèse, ligand, oxalate, baryum-Cuivre, Fer- magnésium, IR, ICP, SAAF, DHA, cristal, complexe, hétérocyclique