

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA - Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Mémoire de Master

Présenté par :

- Azoug Sylia
- Merabet Yamina

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Complexes à transition de spin

Soutenu le :15/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Zidane Youcef	Chimie	Président
Azouz L'Hachemi	Chimie	Examineur
Belaid Sabrina	Chimie	Encadreur

2019-2020

Liste des abréviations et des symboles

M (chapitre I) : Atome central (ion métallique).

L (chapitre I) : Ligands.

N : Nombre de ligands.

Z : Charge du complexe

ppm : Partie par million

S, P, d : Sous couche s, p, d

nd : Nombre d'électrons dans la sous couche d

d : Densité

g/mol : Gramme par mole

EDTA : Acide éthylène diamine tétraacétique

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DMF : Diméthylformamide

UV : Ultraviolet

UV-VIS : Ultraviolet-Visible

VIS : Visible

FM : Modulation de fréquence

SW: Station Wagon

AM: Modulation d'amplitude

RX : Rayon x

IR : Infrarouge

ATG : Analyse thermogravimétrique

FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy

S (partie I) : Spin total

ESCC : Energie de stabilisation du champ cristallin

Dq : l'écart énergétique entre les niveaux t_{2g} et e_g .

LIESST: Light-Induced Excited Spin-State Trapping

LD-LISC: Ligand-Driven Light-Induced Spin Change

TS : Transition de Spin

HS : Haut spin

BS : Bas spin

χ : Susceptibilité

χ_M : Susceptibilité magnétique statique molaire

χ_M^T : Susceptibilité magnétique statique molaire en fonction de la température

χ^T : Susceptibilité en fonction de la température

χ_D : Susceptibilité diamagnétique

χ_P : Susceptibilité paramagnétique

V_{HS} : Volume de l'état haut spin

V_{BS} : Volume de l'état bas spin

H : Champ magnétique extérieur

Δ : Paramètre de champ de ligand

Δ_{crit} : Paramètre de champ de ligand critique

B : Paramètre de Racah

T_c : Température critique

ΔG : Énergie libre de Gibbs

G_{HS} : L'enthalpie libre de l'état haut spin

G_{BS} : L'enthalpie libre de l'état bas spin

H : Enthalpie

S (partie 2) : Entropie

ΔH : Variation d'enthalpie

ΔS : Variation d'entropie

S_{HS} : Entropie de l'état haut spin

S_{BS} : Entropie de l'état bas spin

H_{HS} : Enthalpie de l'état haut spin

H_{BS} : Enthalpie de l'état bas spin

γ_{HS} : La fraction molaire des molécules à l'état haut spin

T_{1/2} : Température d'équilibre

ε : Coefficient d'absorption molaire (ou Extinction molaire)

λ : Longueur d'onde

Py : pyridine

Bipy : Bipyridine

Phen : phénanthroline

Pyben : 2-(2'-pyridyl) benzimidazole

Aqin : 8-aminoquinoline

10Dq : Paramètre de l'énergie du champ cristallin

Δ_o : Paramètre de l'énergie du champ cristallin Octaédrique

Δ_t : Paramètre de l'énergie du champ cristallin tétraédrique

18-crown-6 : Éther 18-couronne-6

h : Constante de Planck

T_d : Symétrie tétraédrique

O_h : Symétrie octaédrique

D_{4h} : Symétrie plan carrée

ΔE⁰_{HB} : La différence des énergies des niveaux de point zéro entre les états HS et BS

E⁰_{HS} : Énergie de niveau de point zéro de l'état haut spin

E⁰_{BS} : Énergie de niveau de point zéro de l'état bas spin

P : Énergie d'appariement des électrons

Formules chimiques

[Cu(NH₃)₂]⁺: Ion diamminecuivre(I)

[Ag(NH₃)₂]⁺: Ion diammineargent(I)

[Zn(NH₃)₄]⁺: Ion tétraamminezinc(I)

[Ni(CN⁻)₄]²⁺: Ion tétracyanonickel(II)

[Cr(NH₃)₆]³⁺: Ion hexaamminechrome(III)

[Co^{III}(H₂O)₆]³⁺: Ion hexaaquacobalt(III)

[Rh^{III}(H₂O)₆]³⁺: Ion hexaaquarhodium(III)

[Ru (H₂O)₆]²⁺: Ion hexaaquaruthénium(II)

[Ru (H₂O)₆]³⁺: Ion hexaaquaruthénium(II)

[Co^{II}(NH₃)₄]²⁺: Ion tétraamminecobalt(II)

[Co^{II}(NH₃)₆]²⁺: Ion hexaamminecobalt(II)

[Fe (H₂O)₆]³⁺: Ion hexaaquafer(III)

[Fe(CN)₆]³⁻: Ion hexacyanoferrate(III)

Ter-pyridine: 2,6 -bis(2-pyridyl) pyridine

Dithiocarbamate: CH₂NS₂

Pyridyl: C₅H₄N

Benzimidazole: C₇H₆N₂

MeOH : Méthanol

Phénanthroline : C₁₂H₈N₂

PdAdH : 2,6-pyridindialdihydrazone

Remerciements

Avant tout, nous remercions le bon dieu tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et la patience durant nos années d'études et surtout pendant la réalisation de ce mémoire.

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur madame **Belaid Sabrina**, de nous avoir encadré, encouragé, dirigé, aidé, conseillé pendant la préparation de ce mémoire et la disponibilité qui a contribué à réaliser ce travail, Merci pour la confiance que vous nous accordée.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements au monsieur **Zidane** qui nous avoir fait l'honneur de présider le jury de cette mémoire.*

*Nos vifs remerciements à monsieur **Azouz** pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

Enfin, un grand « Merci » à tous nous enseignants du parcours.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Chaleureusement à mes très chères

Parents pour leur soutien, leurs

Encouragements et leurs sacrifices.

À mes chers frères et sœurs

À mon binôme.

*Je prie dieu de les protéger, de les sauvegarder et de leur donner une longue
vie.*

Azoug Sylia

Dédicace

Je dédier ce travail :

*A mon père qui a toujours cru en moi et m'a soutenu tout au long de sa vie
et m'a insufflé l'espoir dans ma vie.*

Merci papa ! J'aurais tant aimé que tu puisses lire ce travail.

*À ma mère, la meilleure des mères, qui a toujours consentie pour moi les plus
durs sacrifices merci de toujours savoir écouter, Merci pour ton amour, ton
affection, Et tout ce que tu as su me donner, Merci Maman.*

A toute mes sœurs et frères, et leurs enfants.

*A mon fiancé Karim, qui a toujours soutenue, et été toujours à mes côtés,
merci pour tes précieux conseils, encouragements, tendresse, amour, ta
gentillesse sans égal, ton soutien moral et matériel durant mes études.*

A ma binôme la personne avec qui j'ai partagé ce travail.

Merabet Yamina.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Chimie de coordination	
I.1. Les Complexes.....	2
I.1.a. Introduction	2
I.1.b. Définition d'un complexe	2
I.1.c. Classifications des complexes.....	3
I.2. Métaux de transitions	4
I.2.a. Présentation	4
I.2.b. Les propriétés générales des métaux de transition.....	5
I.2.c. Quelque exemple de métaux de transition	5
I.2.d. Aptitude des métaux à la complexation	8
I.3. Les ligands	9
I.3.a. Définition	9
I.3.c. Classification des ligands.....	9
I.3. c.1. Ligands monodentés.....	9
I.3. c.2. Ligands bidentés.....	9
I.3. c.3. Ligands tridentés	10
I.3. c.4. Ligands tétradentés.....	10
I.3. c.5. Les ligands pentadentés	11
I.3. c.6. Les ligands hexadentés	11
I.3. c.7. Les ligands polydentés	11
I.3. c.8. Les ligands chélatants	11

I.3. c.9. Les ligands pontants	12
I. c.10. Les ligands ambidentés	12
I.c.11. Les ligands macrocycles	13
I.4. Méthodes de caractérisation des complexes de coordination	14
I.4.a La diffraction des rayons X (DRX) « X-ray diffraction »	14
I.4. a.1.principe	14
I.4. a.2. Appareillage	15
I.4.b. Spectrophotométrie infrarouge	16
I.4. b.1. Principe de la spectrophotométrie infrarouge	17
I.4. b.2. Appareillage	17
I.4.c. Spectroscopie ultra-violette-visible (UV-Vis)	18
I.4. c.1. Principe de la spectrophotométrie UV- visible	19
I.4. c.2. Appareillage	20
I.4.d. Analyse thermogravimétrique (ATG)	21
I.4. d.1. Principe	22
I.4.d.2 Appareillage	22

Chapitre II : les complexes à transition de spin

Introduction	25
---------------------------	-----------

Partie 1)

SII.1. Les liaisons dans les complexes	25
II.1.a. Théorie de la liaison de valence (Pauling)	25
II.1.b. Théorie du champ cristallin	27
II.1. b.1. Principe	27
II.1. b.2. Forme des orbitales atomiques d et levée de la dégénérescence	28

II.2. Influence de la symétrie sur la levée de dégénérescence	29
II.2.a. Cas de la symétrie octaédrique [ML ₆]	29
II.2.b. Cas de la symétrie tétraédrique [ML ₄]	30
II.2.c. Cas d'un cristallin plan-carré D _{4h} (Abaissement de Symétrie)	31
II.2.d. Cas particulier.....	32
II.3. Calcul de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC)	32
II.4. Facteurs gouvernant la valeur de l'énergie du champ cristallin	33
II.4.a. La nature de l'ion de transition	34
II.4.b. Le degré d'oxydation n+ de l'élément de transition	34
II.4.c. L'environnement des coordinats autour de l'ion central.....	35
II.4.d. La nature des coordinats	35
II.5. Effet Jahn-Teller	36
II.6. Configuration électronique des ions de transition	37
II.6.a. Configurations électroniques champ faible et champ fort	37

Partie 2)

Phénomène de transition de spin dans des complexes de métaux de transition.

II.1. Historique	40
II.2. Différents types de magnétique	41
II.2.a. Le diamagnétisme	41
II.2.b. Le comportement paramagnétique	42
II.2.c. Le ferromagnétisme	43
II.2.d. l'antiferromagnétisme	44
II.2.e. Le ferrimagnétisme	44
II.3. Diagramme de Tanabe-Sugano	46

II.4. Différents types de Transition de spin	47
II.4.a. transition de spin induite par la température	47
II.4.b. Transition de spin induite par la pression	48
II.4.c. Transition de spin induite par un champ magnétique	48
II.4.d. Transition de spin induite par irradiation lumineuse	49
II.5. Approche thermodynamique et rôle de l'entropie	49
II.6. Différentes courbes de transition de spin	50
II.6.a. une transition de spin graduelle	51
II.6.b. une transition de spin abrupte	51
II.6.c. une hystérésis thermique	51
II.6.d. la transition de spin en deux ou plusieurs étapes	52
II.6.e. la transition de spin incomplète	52
II.7. Exemple de transition de spin des complexes à base de l'ion Fe(II)	52
II.8. Différentes techniques pour caractériser un changement d'état de spin	55
II.9. Facteurs chimiques influençant la transition de spin	56
Conclusion générale	57

Introduction générale

Introduction

La chimie de coordination est une branche de la chimie inorganique qui ne cesse de se développer, elle suscite beaucoup d'intérêt, car les complexes de coordination trouvent des applications dans des domaines très variés tels que l'électronique, le stockage de l'information, l'affichage, la catalyse, l'optique, la médecine...ect

Il est possible de cibler certaines applications en faisant un choix adéquat du ligand et de l'ion métallique, et en étudiant les interactions pouvant exister entre eux. Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés aux complexes à transition de spin qu'on rencontre avec les ions métalliques de configuration électronique comprise entre d^4 et d^7 . Ces composés sont très recherchés dans l'électronique moléculaire en raison de leurs nombreuses applications potentielles telles que le stockage d'information et l'affichage.

Ce mémoire est composé d'une introduction et d'une conclusion, ainsi que de deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à des généralités sur les complexes de coordination, les méthodes de caractérisations des complexes y sont également décrites.

Le deuxième chapitre décrit dans sa première partie la théorie du champ cristallin, le phénomène de transition de spin est exposé dans la deuxième partie.

Chapitre I

Généralités sur la chimie de coordination

Chimie de coordination**I.1 Les complexes****I.1.a Introduction**

Les complexes constituent un domaine d'étude de la chimie inorganique, ils présentent un grand intérêt en chimie du fait qu'ils confèrent au métal des propriétés particulières [1], ils sont souvent nommés composés de coordination pour insister sur le fait que la liaison entre le ligand et le métal est une liaison de coordination [2].

Cette notion a été introduite pour la première fois à la fin du XIX siècle par le fondateur de la chimie de coordination Alfred Werner, un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich (lauréat du Prix Nobel de chimie en 1913) [2].

C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation. D'où les trois postulats qu'il proposa :

1)- Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique [3].

La valence primaire correspond au nombre d'oxydation.

La valence secondaire correspond au nombre de coordination.

2) - La valence primaire est satisfaite par des ions.

- La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules.

3)- Les valences secondaires sont dirigées vers des positions fixes de l'espace autour de l'atome central [3].

I.1.b Définition d'un complexe

En chimie, plus particulièrement en chimie inorganique, un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs ions métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands(coordinats). Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement, donc un ion

métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [4].

Un complexe peut être aussi défini comme une association entre un acide et une base de Lewis [5].

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit : $[M_mL_n]^z$

M : atome central (ion métallique).

m : nombre d'ions métalliques.

L : ligands.

n : nombre de ligands.

Z : charge du complexe.

- **Définition de la liaison de coordination**

La liaison de coordination est en général une liaison dative qui s'établit entre l'atome central et le ligand, les deux électrons partagés dans la liaison proviennent du même atome. Dans cette liaison, une base de Lewis (donneur d'électrons) fournit une paire d'électrons à un acide de Lewis (accepteur d'électrons) [6].

- **Indice de coordination**

L'indice de coordination est défini comme étant le nombre de liaison entre le métal et le ligand, ceci dépend de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique et des ligands. Le nombre de coordination d'un atome peut varier de 2 à 12 [7].

I.1.c Classifications des complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent, on distingue :

- Les complexes dont les formules sont organisées autour d'un seul ion central sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires).

- Les complexes qui comportent deux ou plusieurs ions métalliques, on les désigne par les termes bimétalliques (bi nucléaire), tri métallique (tri nucléaire) ...etc [2].

I.2. Métaux de transitions

I.2.a Présentation

Les métaux de transition sont des éléments chimiques qui représentent une large fraction de la classification périodique, ils possèdent une sous couche d incomplète en électrons, et tiennent ce nom de leur position dans le tableau périodique placé entre les éléments du bloc s et ceux du bloc p, ainsi à la transition entre les éléments à caractères métallique très prononcés et les non métaux [8].

Les métaux de transition constituent essentiellement le bloc « d » du tableau périodique, ou Les 38 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112, situé entre les groupes 2 et 13 de la classification périodique, Ils se décomposent en trois séries : 3d, 4d et 5d [9].

L'une des caractéristiques des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables, ces variations se manifestent soit dans un domaine de valence étendu, soit dans le passage d'une valeur à une autre. Les éléments de transition forment facilement de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p [10].

La raison est que les éléments de transition possèdent des ions petits, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportées par d'autres groupe s'appelés ligand ou coordinat [10].

La figure I.1 suivante présente le tableau périodique :

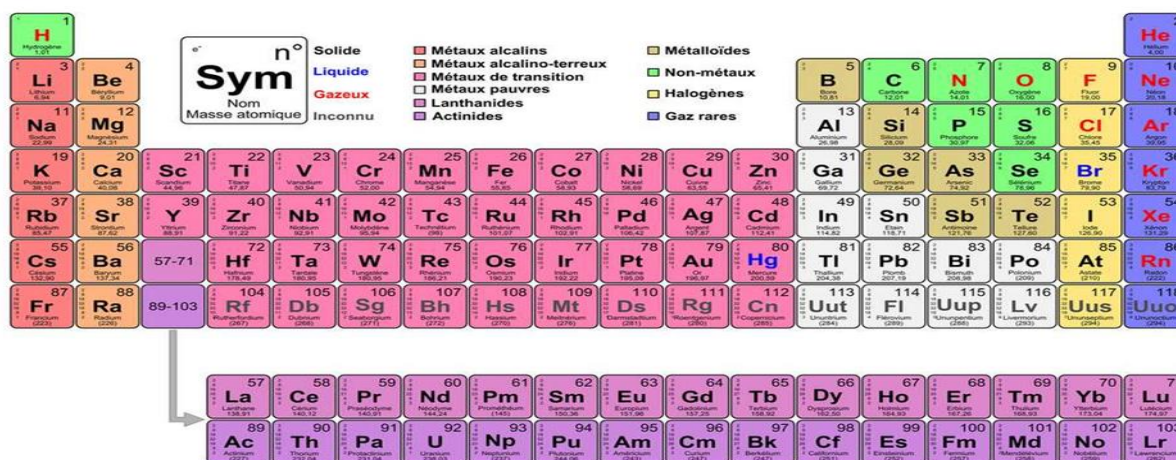


Figure I.1 : Le tableau périodique des éléments. (Les métaux de transition sont montrés en couleur rose).

I.2.b Les propriétés générales des métaux de transition

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne [9], ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus les propriétés du composé sont intéressantes [11].

-Les éléments de transition sont presque tous durs, ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée, sauf ceux du groupe 12 qui ont au contraire un point de fusion assez bas [4].

-Une très grande résistance à l'abrasion, ce sont de bon conducteur thermique et électrique [11].

-Ils possèdent de nombreux états d'oxydation, les plus courants sont +2 et +3[11].

-Certains de ces métaux sont de bons catalyseurs homogènes et hétérogènes par exemple : l'utilisation du platine et du nickel dans l'hydrogénation des alcènes[12].

- Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides. La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au) [11].

-Ils peuvent facilement former de nombreux complexes paramagnétique et colorés [13].

I.2.c Quelques exemples de métaux de transition

- **Le cobalt**

Le cobalt (Co), métal ferromagnétique, il appartient à 4^e période et IX groupe de la classification périodique. C'est la première ligne des éléments de transition, utilisé notamment pour les alliages résistants à la chaleur [14].

Le cobalt de symbole Co et de numéro atomique ($Z = 27$) a pour structure électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^7(4s)^2$, d'une masse molaire 58,933 g/mol et d'une couleur blanche argenté, reflet gris bleu [14] (figure I.2 et I.3). Stable à l'air et à l'eau à température ambiante, rapidement soluble dans les acides oxydants dilués comme l'acide nitrique [15]. Estimé le 32^{ème} élément le plus abondant : 20 ppm dans la croûte terrestre, il peut avoir quatre états d'oxydation : 1,2,3,4 [16].

Le cobalt est considéré comme un oligo-élément essentiel pour les animaux et les plantes, il permet la synthèse de vitamine B12 et la production de globules rouges, il se trouve dans la majorité des aliments et son absence peut causer une anémie [17].



Figure I. 2 : cobalt obtenu par électrolyse.

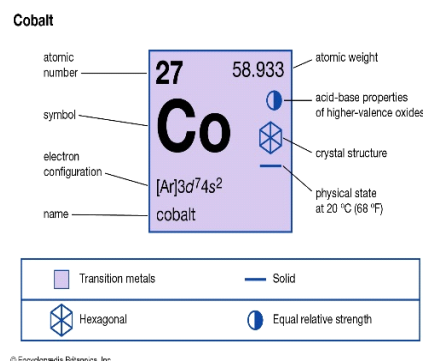


Figure I. 3 : élément de cobalt.

- **Le nickel**

Le nickel : élément chimique de symbole (Ni), il a été découvert en 1751 par Axel Fredrik Cronstedt (SE). Étymologie du nom vient de l'allemand kupfernickel signifiant cuivre du diable ou cuivre de Saint Nicolas [18].

Il appartient à la 4^e période et à la X groupe de la classification périodique, il est dans la première ligne des éléments de transition et la 8^{ème} colonne du bloc d, de numéro atomique $Z=28$, il a pour structure électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^8(4s)^2$, d'une masse molaire 58,6934 g/mol et d'une couleur blanche ou gris argenté. Estimé le 7^{ème} métal de transition le plus abondant [18] (figure I.4 et I.5).

C'est un métal ferromagnétique, dur, malléable, cristallise dans une maille cubique à face centrée, c'est un bon conducteur de la chaleur et d'électricité, sa densité est égale à $d= 8,9$ [19].

Il réagit avec les acides mais pas avec les bases. Dans les conditions habituelles il ne réagit pas avec l'air humide. Légèrement soluble dans HCl mais se dissout dans l'acide nitrique dilué [12].

On trouve le nickel principalement dans le minerai de pentlandite $[(Ni, Fe)_9S_8]$ [18]. Il présente plusieurs états d'oxydations 2,3,4, son état d'oxydation le plus courant est le nickel (+II) dans les conditions normales [3].

Le nickel est utilisé dans la fabrication des pièces de monnaie, du fer, du cuivre et dans l'argenture par électrolyse grâce à sa résistance à la corrosion et à l'oxydation [18].

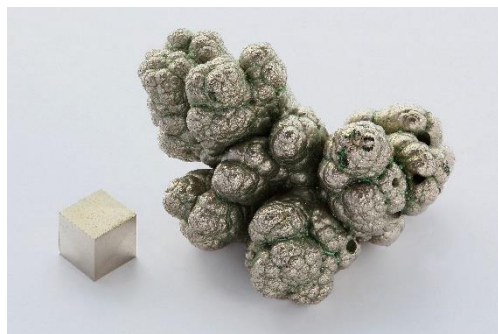


Figure I. 4 : Nodule de nickel pur (99,9 %), raffiné par électrolyse, à côté d'un cube d'1 cm³.

- **Le cuivre**

Le cuivre (cuprum) de symbole (Cu), est un métal rougeâtre extrêmement ductile, il appartient à la 4^e période XI groupe de la classification périodique. C'est la première ligne des éléments de transition et la colonne des métaux « nobles », c'est un très bon conducteur d'électricité et de chaleur, il est souvent utilisé comme conducteur électrique et entre dans différentes compositions de nombreux alliages tels que le bronze et le cupro-alliage [20] (figure I.6 et I.7).

Le cuivre est l'élément chimique de numéro atomique (Z=29), il a pour structure électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^1$ ou $[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^1$, il est d'une masse molaire 63,546 g/mol (figure I.7). C'est un élément peu abondant, classé 25^{ème} élément dans la croûte terrestre, 68 ppm [20], il est un métal pur, de rayon atomique faible et de potentiel d'ionisation plus important à cause de la sous couche "d", il présente les états d'oxydation : 2 et 3. Il a des propriétés extrêmement nombreuses : la conductibilité thermique et électrique, la résistance à la corrosion, l'aptitude à la formation d'alliages [12].

Il est considéré comme le premier métal travaillé par l'homme. Son nom vient du latin cuprum signifiant île de Chypre, parce que le minerai de cet élément provenait de ce lieu, l'île de cyprès [20].

atomic number	28	58.693	atomic weight
symbol	Ni		acid-base properties of higher-valence oxides
electron configuration	[Ar]3d ⁸ 4s ²		crystal structure
name	nickel		physical state at 20 °C (68 °F)
Transition metals		Solid	
Face-centred cubic		Weakly basic	

Figure I. 5 : élément de nickel.



Figure I.6 : Cuivre natif.

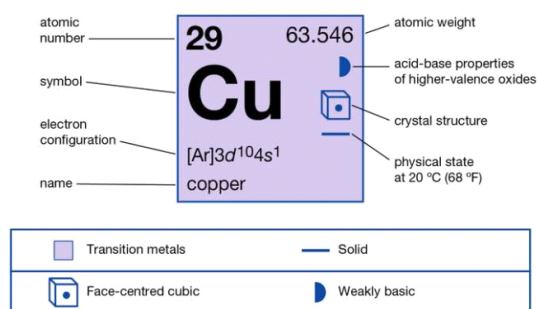


Figure I.7 : élément de cuivre.

I.2.d Aptitude des métaux à la complexation

L'aptitude relative des métaux à former des complexes est décrite dans la classification de Schwarzenbach qui définit trois catégories d'ion métalliques accepteur qui sont :

- **Groupe A : cation à configuration de gaz rare (gaz noble)**

Dans ce groupe, les ions représentent les propriétés d'accepteurs ayant la configuration de gaz noble dont on trouve les métaux alcalins et alcalinoterreux ainsi que l'aluminium [21]. Ces derniers conduisent à la formation de complexes stables grâce aux forces électrostatiques prédominantes, de sorte que les interactions entre petits ions de charge élevée sont particulièrement fortes, ils forment leurs complexes les plus stables avec le premier membre de chaque groupe d'atomes donneurs d'électrons du tableau périodique (N, O et F) [22].

- **Groupe B : cation à sous-couche d complète**

Dans ce groupe, les ions métalliques représentent les propriétés d'accepteurs, ils ont leurs sous couche d complètement remplies et incluent principalement Cu(I), Ag(I), et Au(I) [21]; ces métaux se lient plus facilement avec I⁻ qu'avec F⁻ en solution aqueuse et forment leur complexes les plus stables avec le deuxième élément de chaque groupe du tableau périodique (c'est à dire P, S et Cl), les liaisons qu'ils forment ont un caractère covalent appréciable et ont un fort pouvoir polarisant [22], ainsi les complexes qu'ils forment sont plus stables quand le métal est plus noble et quand le coordinaat est moins électronégatif[21].

- **Ion des métaux de transition à sous-couche d incomplète**

Dans ce groupe, on trouve des tendances à la fois de la classe A et de la classe B [23], la série la plus étudiée dans ce groupe est celle des métaux divalents (Mn, Fe, Co, Ni et Cu). Ici le rayon ionique décroît et le potentiel d'ionisation croît jusqu'au cuivre et les résultats ont montré que la stabilité des complexes pour cette série augmente progressivement et atteint un maximum pour le cuivre [4].

I.3. Les ligands

I.3.a Définition

Un ligand est un atome, un ion ou une molécule ayant un ou plusieurs doublets d'électrons lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions métalliques [13].

C'est un composé nucléophile chargé soit négativement ou bien neutre possédant au moins un doublet d'électron libre [25]. Il se lie facilement aux ions centraux de faible densité électronique comme les ions des métaux de transition [26].

I.3.b Classification des ligands

Les ligands sont classés de plusieurs façons telle que : selon leur structure, et le nombre d'atome donneurs (leur nombre d'atome formant des liaisons avec le métal ou le nombre de liaisons qu'ils peuvent former avec l'ion métallique) [27]. Nous distinguons comme suit :

I.3.b.1 Ligands monodentés

Appelés aussi unidentés ayant une seule liaison avec le centre métallique, c'est un ligand qui possède un seul groupement donneur d'électrons [28].

Exemples : ligands mono dentés neutres : H_2O , NH_3 , CH_3NH_2 , CO , pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$... etc.

Exemples : ligands mono dentés ioniques : F^- , CN^- , OH^- , I^- , Cl^- ... etc.

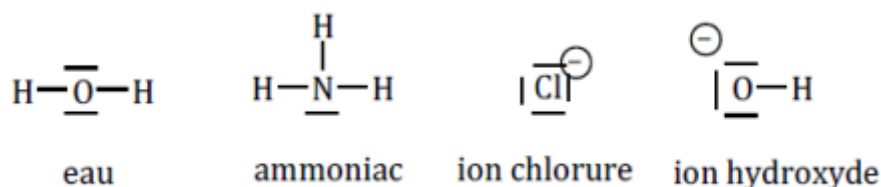


Figure I.8 : exemples de Ligands monodentés.

I.3.b.2 Ligands bidentés

Le coordinaat se fixe à l'atome central par deux positions, formant deux liaisons avec le centre métallique [28] (figure I.9).

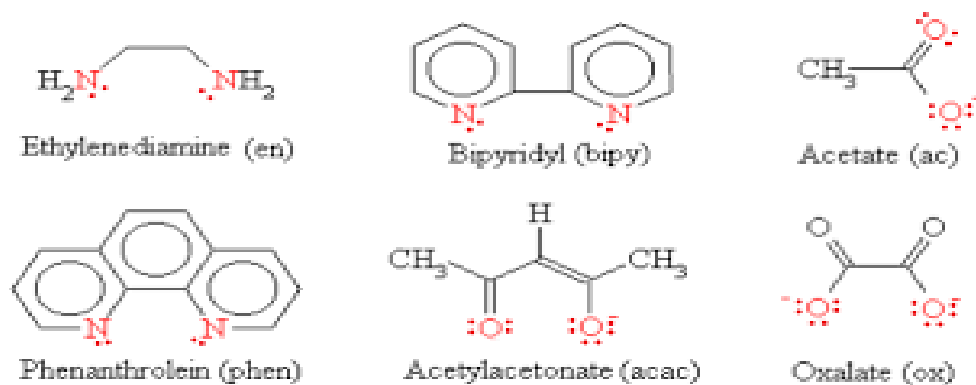


Figure I.9 : exemples de ligands bidentés.

I.3.b.3 Ligand tridenté

Le ligand est lié au centre métallique par 3 atomes, formant trois liaisons avec le centre métallique [28] (figure I.10).

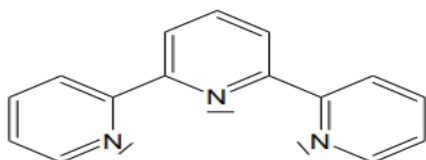


Figure I.10 : Exemple de ligand tridenté la Ter-pyridine.

I.3.b.4 Ligand tétradenté

Le ligand est lié au centre métallique par 4 atomes, formant quatre liaisons avec le centre métallique. Ce type de ligand forme des molécules extrêmement stables [28] (figure I.11).

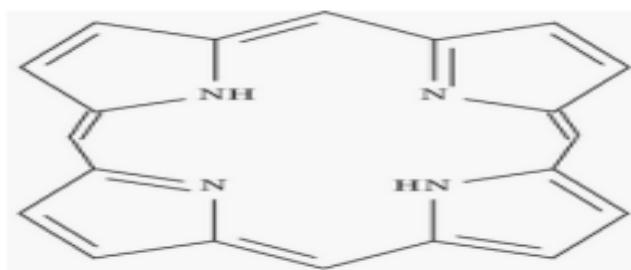


Figure I.11 : exemple de ligand tétradenté.

I.3.b.5 Les ligands pentadentés

Le ligand est lié au centre métallique par 5 atomes, formant cinq liaisons avec le centre métallique [29] (figure I.12).

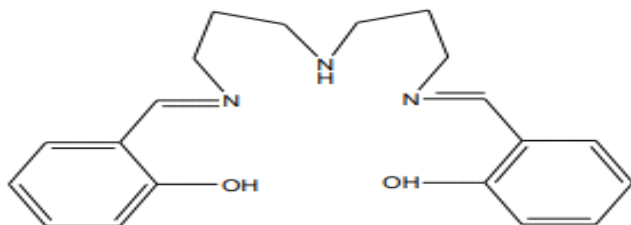


Figure I.12 : exemple de ligand pentadenté.

I.3.b.6 Les ligands hexadentés

Le ligand est lié au centre métallique par 6 atomes, formant six liaisons avec le centre métallique [29] (figure I.13).

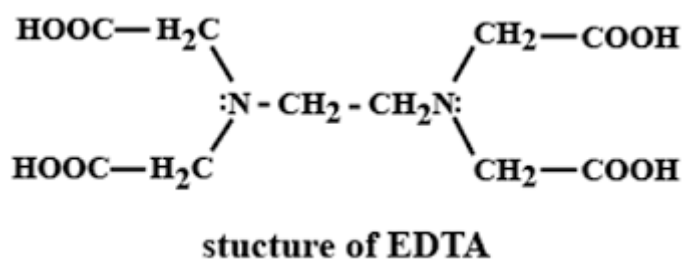


Figure I.13 : exemple de ligand hexadenté (EDTA) (acide éthylènediamine tétraacétique).

I.3.b.7 Les ligands polydentés

Dans le cas d'un ligand polydenté, le coordinaat se fixe à l'atome central par plusieurs positions, formant plus de six liaisons avec l'ion métallique [29].

Si le ligand est bidenté ou polydentés, le complexe formé est dit chélate [30].

I.3.b.8 Les ligands chélatants

Les ligands polydentés peuvent donner naissance à un chélate, l'étymologie de ce mot dérive du grec signifiant « pince » [29].

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs susceptibles de former plusieurs liaisons avec le même centre métallique [30], les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands monodentés [31] (figure I.14).

Exemple : les deux azotes de ligand 1,2-diaminoéthane (éthylène diamine) se lient au métal le ligand forme un anneau chélatant a cinq membres [30] (figure I.14).

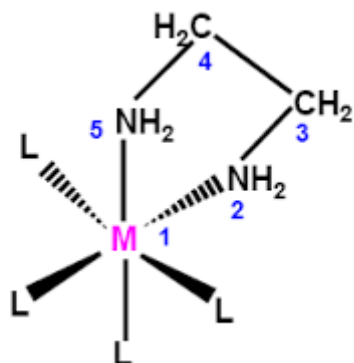


Figure I.14 : exemple de ligand chélatant.

I.3.b.9 Les ligands pontants

Un ligand pontant est un ligand qui se lie à deux atomes ou plus en même temps, ce ligand pouvant faire un pont entre plusieurs cations métalliques. Les ligands qui pontent deux centres métalliques sont indiqués par le préfixe μ - placé devant le nom du ligand concerné [5] (figure I.15 et I.16).

Les ligands pontant les plus courant sont : OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NH_2^- .

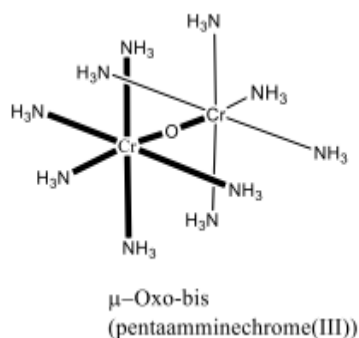


Figure I.15 : exemple de ligand pontant de μ -oxo-bis (pentaamminechrome (III)).

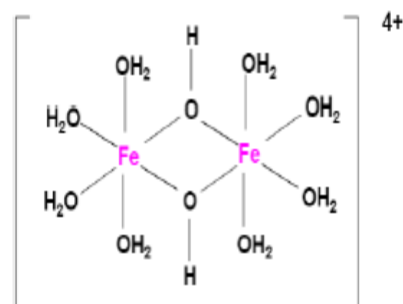


Figure I.16 : exemple de ligand pontant de di- μ -hydroxo (tétraaquofer(III)).

I.3.b.10 Les ligands ambidentés

Un ligand ambidenté possède deux atomes donneurs différents qui peuvent fonctionner comme donneur d'électrons, mais leur arrangement stérique ne permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ce dernier peut donner lieu à des isomères de structure, les plus courants sont : CN^- , CO , SCN^- , DMSO (Diméthylsulfoxyde), DMF (diméthylformamide) [21].

Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés. Par exemple on trouve des ligands qui peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène se nomme « nitrito » et ligands qui peuvent se lier à l'atome d'azote se nomme « nitro » [5] (figure I.17).



Figure I.17 : Complexes avec ligand ambidenté.

I.3.b.11 Les ligands macrocycles

Les ligands macrocycles sont une classe particulière de ligands chélatants [32], ils constituent un cycle avec une taille au minimum de neuf atomes qui sont soit attachés, soit à l'intérieur du cycle, dont au moins trois sites donneurs d'électrons, ce qui lui permet de se coordonner de façon forte aux atomes métalliques centraux [33]. Les complexes formes par les macrocycles sont plus stables que ceux formes par ses analogues linéaires [34].

L'un des macrocycles les plus connus est le «18-crown-6 » qui fait partie de la famille des éthers couronnes (figure I.18) et porphyrine (figure I.19) [32].

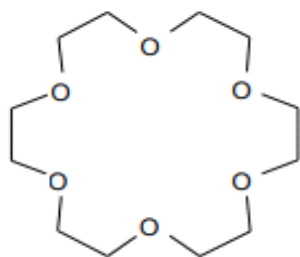


Figure I.18 : Éther couronne : le 18-crown-6.

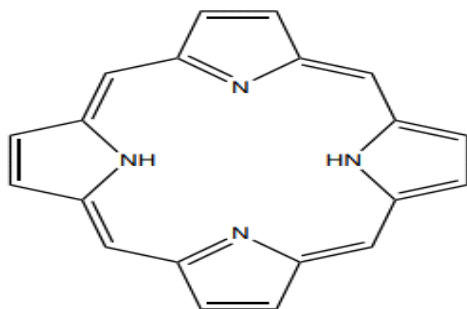


Figure I.19 : exemple de ligand macrocycle (porphyrine).

I.4 Méthodes de caractérisation des complexes de coordination

I.4.a La diffraction des rayons X (DRX) « X-ray diffraction »

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique, technique très classique d'identification et de caractérisation. Elle ne fonctionne que sur les matériaux cristallins, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques... [35]. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angström) ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen [36].

I.4.a.1 principe

Le principe de cette technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de RX. Quand le faisceau de rayons X de longueur d'onde λ , frappe sous un angle θ , la surface d'un cristal (qui contient un ensemble de plans (hkl) dont l'inter distance dit (d_{hkl}). La diffraction du faisceau de rayons X se réalise si l'interaction des RX avec les atomes des plans (hkl) satisfait la loi de Bragg (figure I.20) [37].

- Loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

λ : la longueur d'onde rayonnement incident.

θ : angle de Bragg.

n : ordre de la diffraction.

d_{hkl} : distance inter réticulaire.

La diffraction conduit à la réflexion du faisceau de rayonnement. (Selon des directions distinctes). La méthode très récente permet la mesure précise de l'intensité du rayonnement. Dans cette méthode, le faisceau diffracté est reçu par le détecteur placé correctement dans le diffractomètre 2θ , après amplification et intégration, le signal du détecteur est enregistré sur un écran qui affiche un spectre dit de diffraction : intensité I en fonction de (2θ) formé de pics caractéristiques avec un spectre continu (figure I.21) [37].

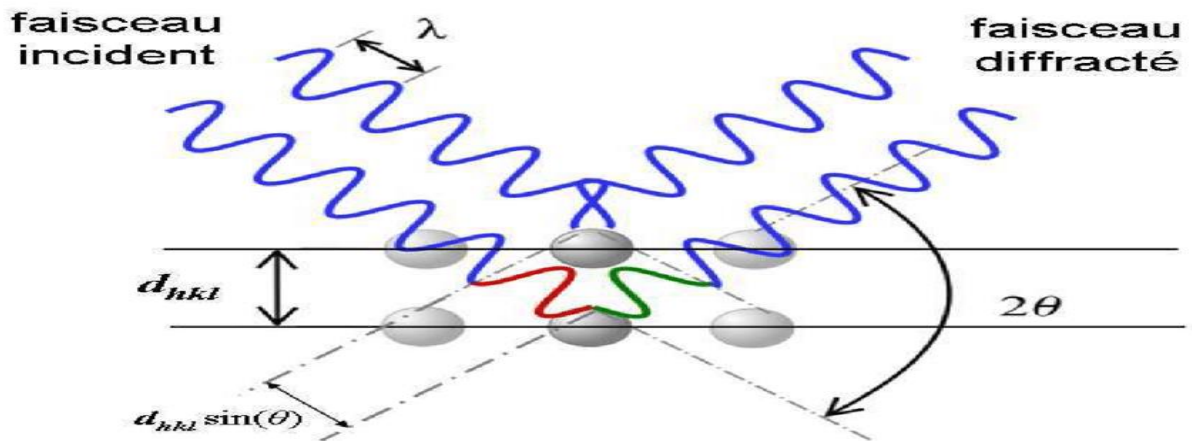


Figure I.20: Famille de plans cristallins en condition de Bragg

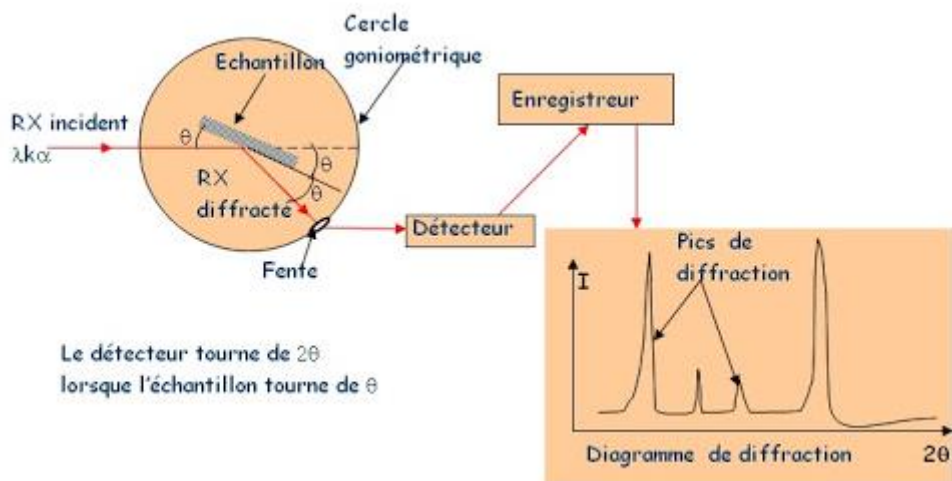


Figure I.21 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

I.4. a.2. Appareillage

- Une anticathode de cuivre qui produit un faisceau de rayons X monochromatiques.
- Un système de fentes (fentes Soller)
- Fenêtres situées avant et après l'échantillon.
- Une lame de verre
- Un détecteur ou compteur
- Un diaphragme à couteau [38].

La figure I.22 suivante représente l'appareil du diffractomètre de rayon X.



Figure I.22 : diffractomètre de rayon X.

I.4.b Spectrophotométrie infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge IR est une technique d'analyse qui permet l'identification des différents types de liaisons et la caractérisation des molécules organiques, une des méthodes les plus courantes dans la recherche, elle est rapide et simple à mettre en œuvre [39].

L'existence d'un rayonnement infrarouge a été mise en évidence en 1800 par Frédéric William Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes [40].

Le domaine infrarouge s'étend de $0,8\mu\text{m}$ à $1000\mu\text{m}$. Il est arbitrairement divisé en trois catégories [40] (tableau I.2).

Tableau I.2 : Trois catégories de l'infrarouge.

Région	Nombre d'onde (cm^{-1})	Longueur d'onde (μm)
IR proche	$12500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$	$0,8$ à $2,5\mu\text{m}$
IR moyen	$4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$	$2,5$ à $25\mu\text{m}$
IR lointain	$400\text{-}10\text{cm}^{-1}$	25 à $1000\mu\text{m}$

I.4.b.1 principe de la spectrophotométrie infrarouge

Le principe de cette spectroscopie est semblable à celui de la spectrophotométrie dans le visible. Lorsqu'un échantillon est traversé par un faisceau lumineux IR, une partie de la lumière est absorbée. C'est grâce à cette absorption que nous allons pouvoir déceler la présence de groupements d'atomes caractéristiques. Les molécules, au passage du rayonnement IR, subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de déformation). Ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption que nous observons sur le spectre [41] (exemple sur le spectre IR de l'acide éthanoïque représenté dans la figure I.23).

- En ordonnée, la transmittance en %, qui représente le pourcentage de lumière ayant traversé l'échantillon.
- En abscisse, le nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde) en cm^{-1} .

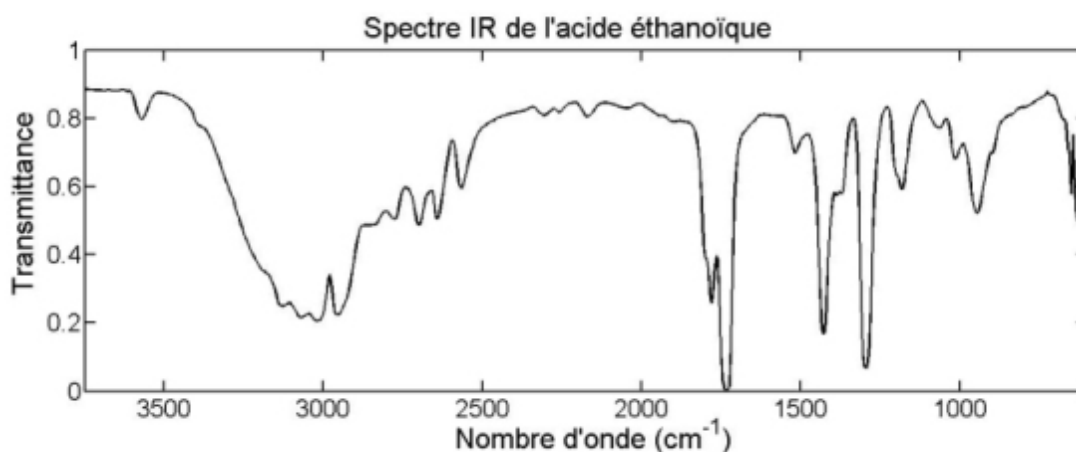


Figure I.23: Spectre IR de l'acide éthanoïque.

I.4.b.2 Appareillage

L'appareillage en infrarouge (figure I.24 et I.25) est simple, il est constitué de :

- Une lampe émettant un faisceau de lumière dans le domaine IR (source de lumière).
- Une cellule recevant l'échantillon.
- Un interféromètre permettant de s'affranchir d'un échantillon référence.

Le tout est relié à un système d'exploitation des données permettant le traitement du signal obtenu [39].



Figure I.24 : Un spectromètre infrarouge.

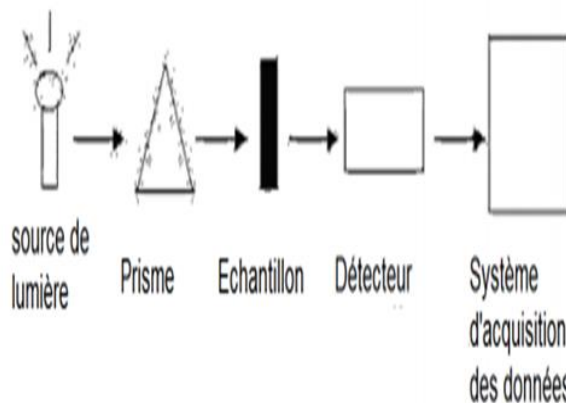


Figure I.25 : Schéma de la Dispositif de l'IR.

I.4.c Spectroscopie ultra-violet visible (UV-Vis)

La spectroscopie ultra-violette visible est très polyvalente, c'est une méthode d'analyse qualitative et quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués.

Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance tel que les radiations électromagnétiques. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisent à l'échelle moléculaire de la matière, ils sont décrits par la relation (figure I.27) [3] :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu$$

Les radiations de l'UV sont entre 100 nm et 400 nm, et les radiations du visible sont comprises entre 400 nm et 750 nm (figure I.26).

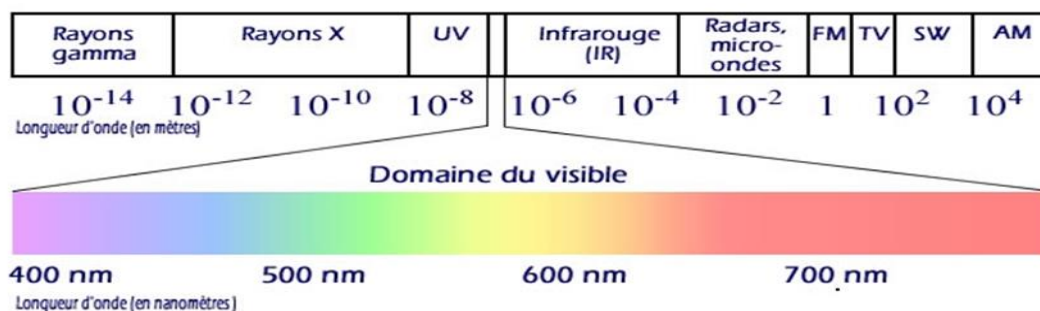


Figure I.26 : domaine de spectre électromagnétique.

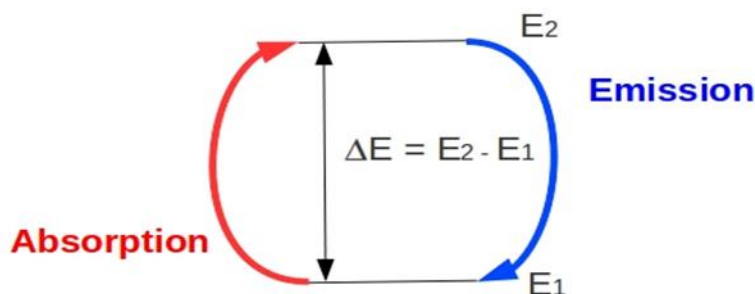


Figure I.27 : le rayonnement électromagnétique

I.4.c.1 principe de la spectrophotométrie UV- visible

Lorsqu'on place l'échantillon à analyser dans un spectrophotomètre traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 100-800 nm. Elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 qui transfère aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbée et l'autre réfléchi. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0) (figure I.28) [42].

L'étude du rayonnement après passage (rayonnement réfléchis) à travers la substance analysée permet d'obtenir un spectre UV-visible, un graphe qui relie l'absorbance à la longueur d'onde exprimée en(nm) dans les régions visible et ultraviolet donne des informations sur sa nature [42].

A partir de ces intensités on définit l'absorbance (A) comme une grandeur sans unité qui est augmentée avec l'augmentation du rayonnement absorbé.

$$A = \log (I/ I_0) = f(\lambda)$$

L'absorbance (A) mesurée par un spectrophotomètre dépend de plusieurs facteurs :

- La largeur (L) de la cuve.
- La concentration (C) de la substance dissoute.
- Le coefficient d'absorption molaire(ϵ), aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement.

Ces grandeurs sont liées par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon C L$$

Où:

A : absorbance (sans unité).

I₀ : Intensité du faisceau lumineux incident.

I : Intensité du faisceau lumineux transmis.

ε : Coefficient d'absorption ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

C : Concentration de la solution analysée en ($mol \cdot L^{-1}$).

L : épaisseur de la cuve en (cm).

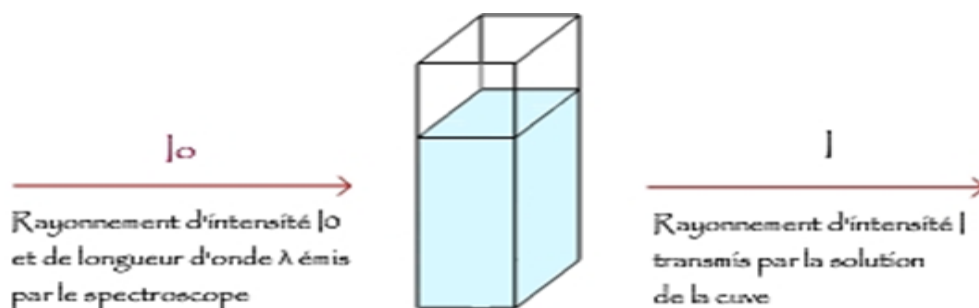


Figure I.28 : Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

I.4.c.2 Appareillage

Le spectrophotomètre UV-VIS est un appareil simple qui permet d'effectuer une mesure spectrométrique. Il est constitué d'une lampe (source de rayonnement) au deutérium pour la gamme UV qui produit de la lumière dans le domaine 170-375 nm, une lampe à incandescence de tungstène pour le domaine du visible qui produit la lumière de 350-750nm, un monochromateur qui sépare les longueurs d'onde de la lumière dans l'espace, et puis on place une fente de sortie correspondant à la longueur d'onde désirée de lumière et un détecteur du rayonnement final. Le tout est relié à un système de traitement des données qui permet de transformer les informations reçues pour le détecteur en spectre d'absorption [43] (figure I. 29 et I. 30).



Figure I.29 : spectrophotomètre UV-visible.

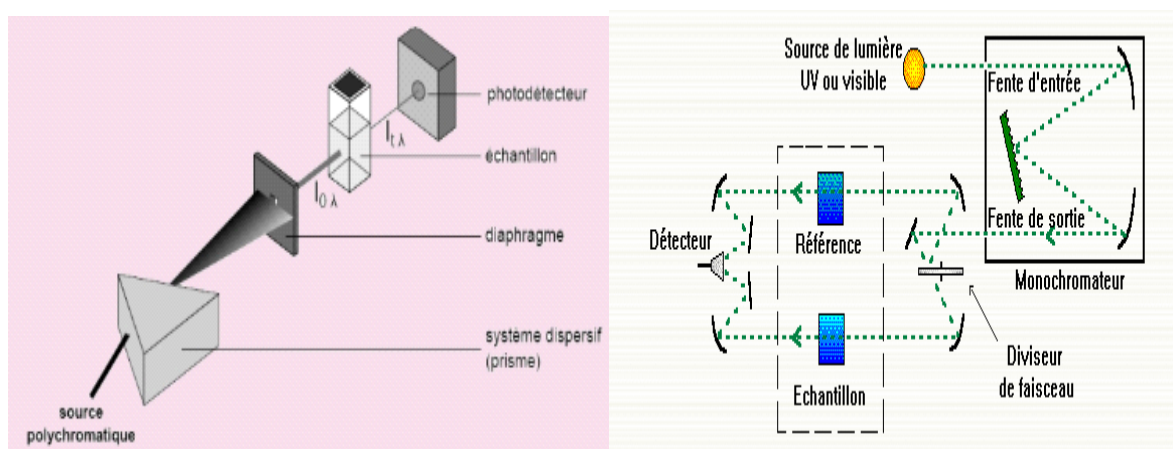


Figure I.30 : Schéma d'un spectromètre mono faisceau.

I.4.d Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou un gain de masse (fixation de gaz) [44].

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter [45] (figure I.33 et I.34).

L'ATG est souvent employée dans les recherches et les essais pour :

-Déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères.

- Estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température.
- Déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau.
- Déterminer la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau.
- Déterminer le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants [45].

I.4.c.1 Principe

L'analyse thermogravimétrique se fait en général sous atmosphère inerte par barbotage de diazote (N_2) ou argon (Ar), ça consiste à suivre, en continu l'évolution de la masse d'un matériau lorsqu'il est soumis à une programmation de température soit un échauffement ou bien refroidissement, sous atmosphère contrôlée. La mesure de ces évolutions permet d'obtenir des informations sur sa nature [46].

I.4. c.2. Appareillage

L'appareil d'ATG est constitué de : (figure I.31 et I.32) :

- Un porte échantillon.
- Une balance de grande précision qui permet de peser l'échantillon pendant l'analyse.
- Un four dont la nature va dépendre des températures à atteindre.
- Un thermocouple qui permet de mesurer la température.
- Un ordinateur qui permet de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données [47].

Les appareils d'ATG peuvent être couplés à des analyseurs de gaz comme des spectromètres de masse ou des FTIR pour identifier les gaz émis durant une expérience de thermogravimétrie [48].



Figure I.31 : la thermogravimétrie.

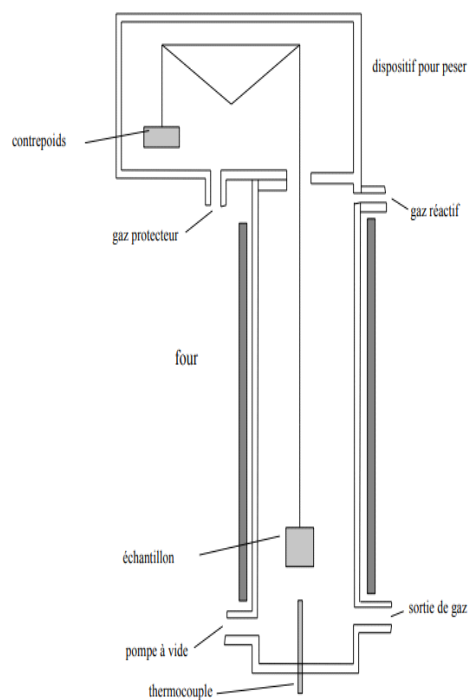


Figure I.32 : Principe du dispositif
Expérimental ATG.

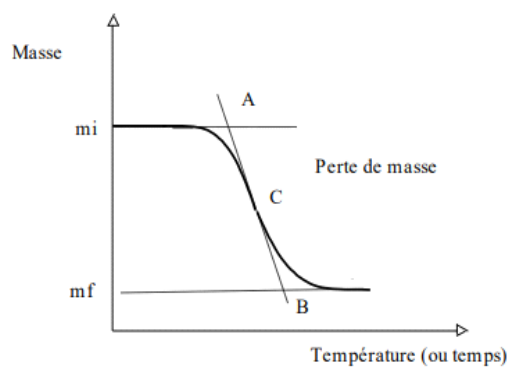


Figure I.33: courbe ATG : Perte de masse.

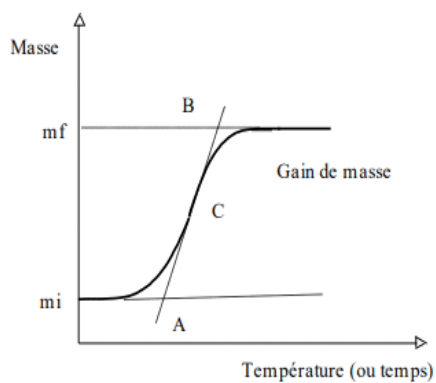


Figure I.34 : courbe ATG : gain de masse.

Chapitre II

Complexes à transition de spin

Chapitre II : les complexes à transition de spin.**Introduction**

Parmi les complexes de métaux de transition, certains présentent un phénomène de bi stabilité moléculaire : les complexes à transition de spin. Ces composés peuvent basculer de façon réversible et contrôlable, entre un état bas-spin (BS) et un état haut-spin (HS), sous l'effet de diverses perturbations physiques extérieures (la température, le champ magnétique, la pression ou une irradiation lumineuse...). En effet, les complexes à transition de spin se caractérisent par un état BS et un état HS thermodynamiquement stables respectivement à basse et haute température, suffisamment proches énergétiquement pour qu'une perturbation extérieure induise une transition de spin. Ce phénomène implique des modifications significatives des propriétés magnétiques, structurales (volume) et optiques (couleur) entre chaque état de spin [49].

Les complexes à transition de spin ont suscité beaucoup d'intérêts, en raison de leurs nombreuses applications potentielles telles que le stockage d'information et l'affichage, les plus répandus et étudiés sont ceux du Fe (II), car ils possèdent un état BS diamagnétique ($S=0$) et état HS paramagnétique ($S=2$) [50].

Partie 1)**II.1. Les liaisons dans les complexes.****II.1.a Théorie de la liaison de valence (Pauling)**

Parmi les théories qui sont capables de décrire la liaison chimique dans les composés de coordination, et de prédire leurs propriétés, on cite la théorie de la liaison de valence (la théorie de l'hybridation) [51].

Au cours des années 1930, cette théorie a été développée notamment par le chimiste et physicien américain Linus Pauling, lauréat du prix noble de chimie en 1954 [52]. Elle a eu un grand succès en chimie organique, car elle explique bien des faits expérimentaux, pas entièrement compris par la théorie de Lewis [53].

On cherche alors comment peuvent être hybridées les orbital "d" avec d'autres orbitales ("s" et/ou "p") du même atome ou (ion métallique) pour donner de nouvelles orbitales dirigées suivant la symétrie du complexe [54]. Telle que l'existence de liaisons σ (Une combinaison S

+ S ou S + P donne un recouvrement axial) et π (une combinaison P + P donne un recouvrement latéral) [53].

Le modèle utilise l'hybridation des orbitales nd, (n+1) s, (n+1) p et (n+1) d de l'ion de transition pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes [55].

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des bases de Lewis (les ligands qui apportent des doublets électroniques) et un acide de Lewis (le métal ou l'ion métallique qui possèdent des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination (ou liaison dative) [56].

Quelques types d'orbitales hybrides formées ainsi que leurs géométries du complexe sont reportés dans le tableau suivant :

Tableaux II.1 : Quelques exemples usuels d'orbitales hybrides.

Nombre de coordination	Géométrie	Orbitale hybride	Exemple
2	linéaire	sp (ou ds)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ou $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	tétraédrique	sp^3 (ou d^3s)	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	carré plan	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	octaédrique	d^2sp^3 (ou sp^3d^2)	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

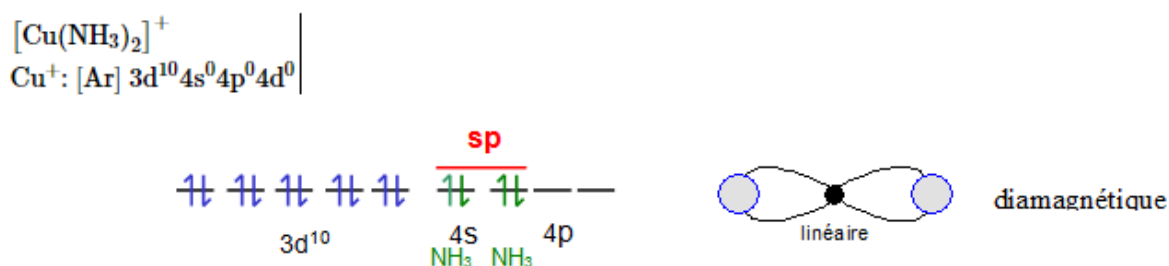
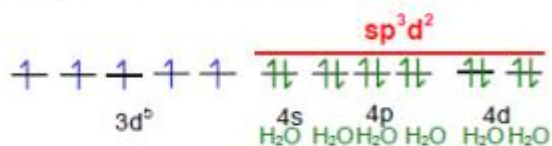


Figure II.1 : exemple de l'ion diammine de cuivre (I).

Dans certains cas, les orbitales atomiques 4d peuvent intervenir dans l'hybridation pour respecter la géométrie et le moment magnétique observé [51].

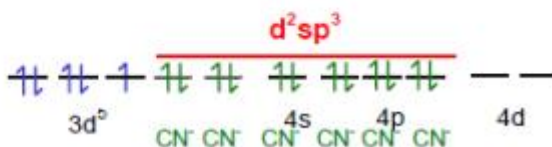
Exemple sur le cas du Fe^{3+} (d^5) qui présente deux types d'hybridation :

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: utilisation des orbitales 4d



paramagnétique
5 e- célibataires
 $n_{\text{eff}} = 5.92$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: utilisation des orbitales 3d



paramagnétique
1 e- célibataire
 $n_{\text{eff}} = 1.73$

Cette théorie considère que la liaison métal central-ligand est essentiellement covalente et elle rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie mais ne permet pas d'expliquer la couleur des complexes [51].

II.1.b Théorie du champ cristallin

Différentes théories et différents modèles permettent de décrire les liaisons chimiques, il existe en particulier quelques théories permettant d'expliquer la formation de la liaison chimique dans les complexes de coordination selon le modèle du champ cristallin [57], elle permet de décrire la distribution électronique de l'ion métallique pour diverses symétries environnantes et explique en particulier les propriétés magnétiques, de spin et la couleur des complexes de coordination [58].

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central (M) et les ligands (L), c'est à dire une interaction ionique (atome central à charge positive, le ligand avec doublet libre à charge négative) [51]. Elle a été proposée par les physiciens Hans Bethe et John Hasbrouck van Vleck dans les années 1930 [59].

II.1.b.1 Principe

La théorie du champ cristallin est un modèle purement électrostatique, il permet de prendre en compte la répulsion entre les électrons d du centre métallique et les électrons des ligands. Au départ, les ligands sont éloignés à l'infini de l'ion métallique, lorsqu'ils s'approchent de l'ion métallique, leur champ cristallin provoque une levée de dégénérescence

des orbitales d. Celle-ci dépend de la géométrie du complexe et de l'orientation de chaque orbitale d [60].

II.1.b.2 Forme des orbitales atomiques d et levée de la dégénérescence

Les orbitales atomiques décrivent l'espace où l'électron a une forte probabilité de se situer. Elles sont représentées par des formes géométriques à trois dimensions indiquant la région de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est de 95%, et où la densité du nuage électronique est la plus élevée [61]. Comme les orbitales p, la forme des orbitales d n'est pas de symétrie sphérique. Elle est déterminée par la géométrie du cortège électronique. Ces orbitales d sont au nombre de cinq, notées : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 [57] (figure II.2).

Les orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ont la même symétrie (lobes centrés sur les bissectrices des axes).

Les deux autres orbitales d sont centrées sur les axes Ox, Oy et Oz :

$d_{x^2-y^2}$ suivant les axes x et y,

d_z^2 a deux lobes centrés sur l'axe z et possède un petit volume torique (volume en forme d'anneau, de bouée) centré sur le noyau [62].

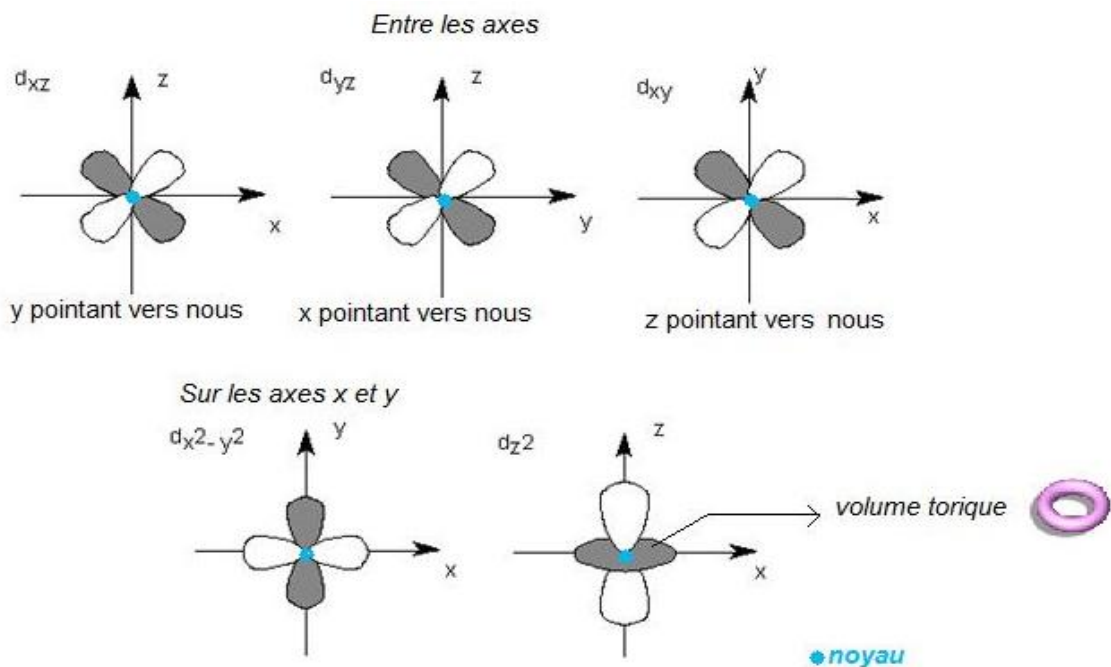


Figure II.2 : orientation des orbitales atomiques d.

Au sein d'un complexe, les orbitales d du cation métallique ne subissent pas la même interaction.

On considère le cation libre subissant une interaction homogène sphérique, les orbitales se trouvent alors toutes déstabilisées, mais toujours dégénérées, ainsi lorsqu'une orbitale est dans la direction d'un ligand, celle-ci se trouve déstabilisée, à cause des répulsions des nuages électroniques, à l'inverse, les autres sont stabilisées par rapport à l'interaction sphérique [63].

II.2. Influence de la symétrie sur la levée de dégénérescence

II.2.a. Cas de la symétrie octaédrique [ML₆]

Dans le cas d'un environnement de symétrie octaédrique notée (O_h), on considère les ligands comme des charges ponctuelles négatives, l'ion métallique est situé au centre d'un complexe de géométrie octaédrique. Les ligands L₁ à L₆ sont situés aux sommets d'un octaèdre régulier. Le champ exercé par les ligands ou (champ de ligand) lève donc la dégénérescence des 5 orbitales d [27].

Dans un complexe octaédrique, ces orbitales d se séparent en deux groupes (figure II.3) :

Le niveau (e_g) qui contient les orbitales d_{x²-y²} et d_{z²} : celles-ci situées le long des axes se retrouvent plus proche des ligands et subissent une forte répulsion, elles sont ainsi déstabilisées [64].

Le niveau (t_{2g}), qui regroupe les orbitales d_{xy}, d_{yz} et d_{xz}, celles-ci sont plus loin des ligands et subissent une répulsion moindre, elles sont donc stabilisées.

L'écart entre ces deux niveaux d'énergie est déterminé par la force du champ cristallin (Δ₀) [65].

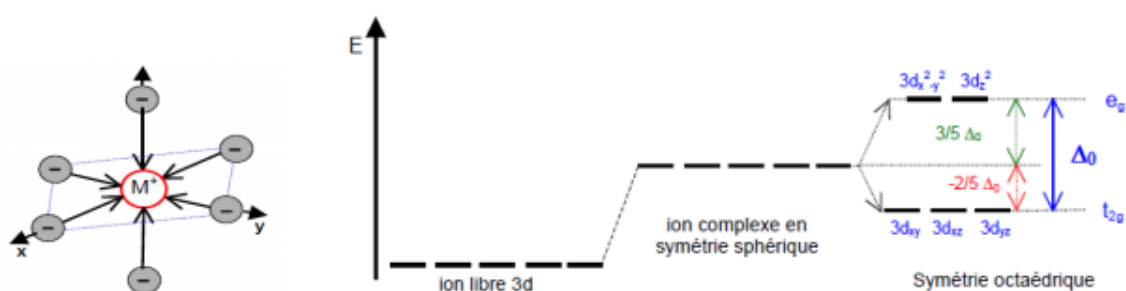


Figure II.3: Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.

II.2.b Cas de la symétrie tétraédrique [ML₄]

Dans le cas d'un environnement de symétrie tétraédrique notée (Td), on considère que cette symétrie est comme la symétrie octaédrique mais qui ne possède pas de centre d'inversion. Un tétraèdre peut toujours être inscrit dans un cube (une symétrie cubique) (figure II.5) [58].

Dans le cas des complexes tétraédriques (champ tétraédrique), les ligands sont placés entre les axes x, y, z et ils occupent 4 sommets du cube (figure II.4). Ainsi les orbitales d se séparent en deux groupes (niveaux) :

Le niveau (t_2), contient les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} qui sont dans ce cas déstabilisées, car elles pointent vers le milieu des arêtes et sont plus proches des ligands.

Le niveau (e), de plus basse énergie, il regroupe les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 qui pointent vers le milieu des faces du cube, se retrouvant relativement loin des ligands [57].

Les étiquettes e et t_2 en symétrie tétraédrique diffèrent des étiquettes e_g et t_{2g} de la symétrie octaédrique par l'indice g (pour gerade) indiquant la parité par rapport au centre de symétrie, absent en symétrie tétraédrique [58] et L'écart entre ces deux niveaux est déterminé par la force du champ de ligand $\Delta_t = 4/9\Delta_o$ [60].

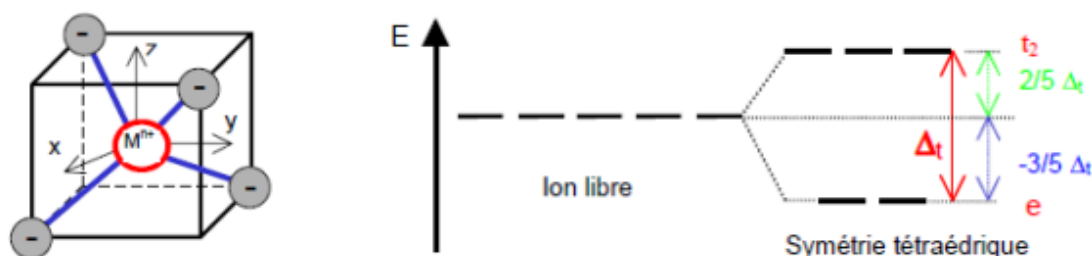


Figure II.4: Influence de champ cristallin tétraédrique sur le niveaux d'énergie des orbitales d.

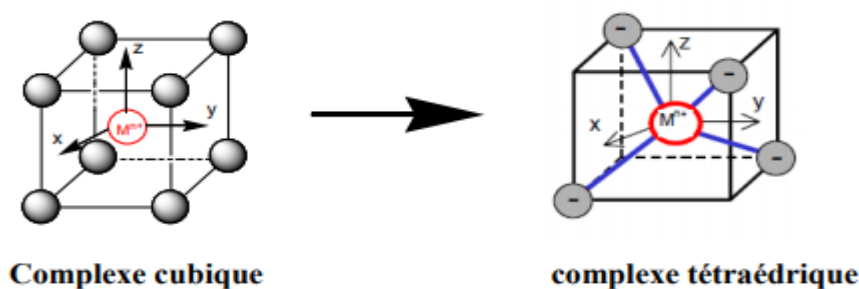


Figure II.5: Passage de la géométrie cubique vers la géométrie tétraédrique.

- La figure (II.6) représente la différence entre la symétrie octaédrique et la symétrie tétraédrique :

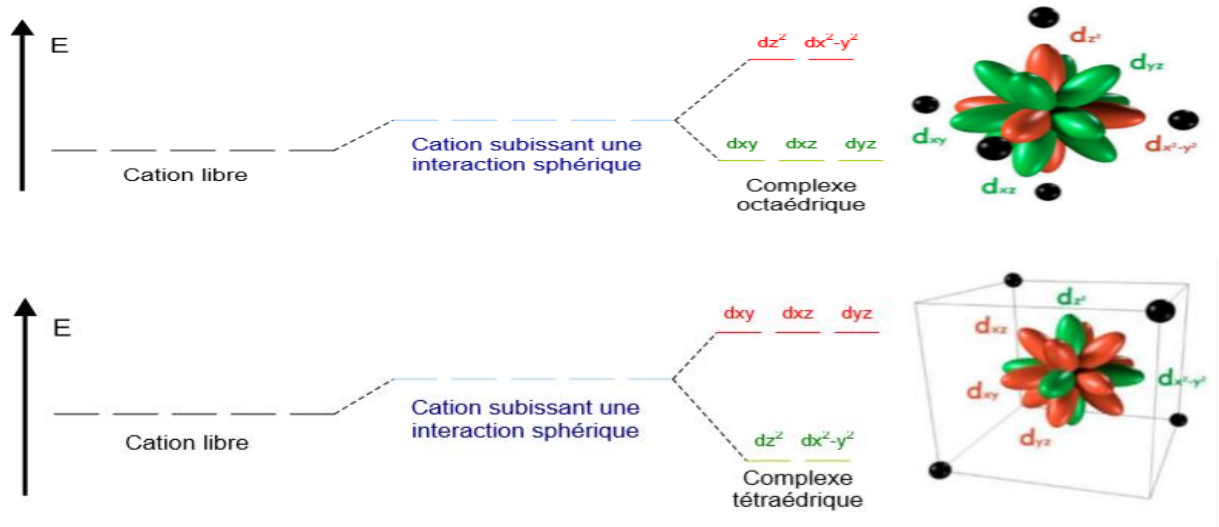


Figure II.6: la différence entre la symétrie tétraédrique et la symétrie octaédrique.

II.2.c Cas d’une symétrie plan-carré D_{4h} (abaissement de symétrie)

Cette symétrie est rencontrée pour les ions de configuration d^8 (par exemple Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) [56], elle peut être considérée comme un abaissement de la symétrie octaédrique (O_h) à la suite d'une déformation sur l'axe Oz, ou bien éloignement à l’infini des deux ligands situés sur l’axe z [66].

Dans ces conditions, la répulsion des électrons des ligands s’exerce moins sur les orbitales qui ont une composante Z : d_{xz} , d_{yz} et d_z^2 [66], et il s’ensuit une nouvelle levée de dégénérescence [63] (figure II.7).

Ces résultats se traduisent par les diagrammes suivants :

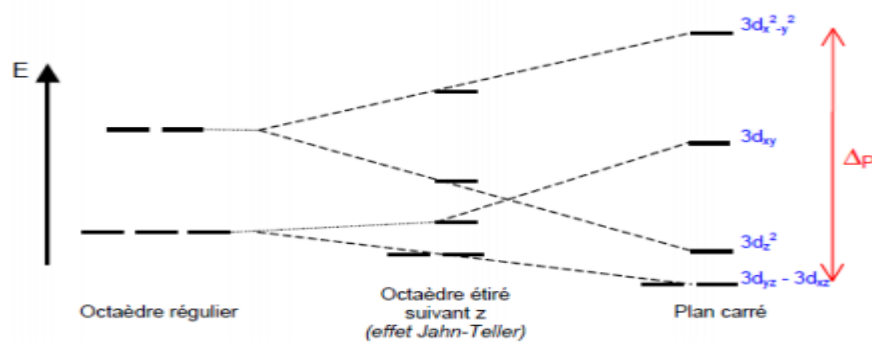


Figure II.7: niveaux d’énergie de passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré.

II.2.d. Cas particulier

Les autres symétries peuvent être traitées de même, en déduisant de la théorie des groupes la levée de dégénérescence des cinq orbitales d.

Les diagrammes d'énergie de quelques symétries plus rarement rencontrées sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableaux II.2: Les diagrammes d'énergie de quelques symétries.

Bipyramide pentagonale	Antiprisme carré	Bipyramide trigonale
<p>Pentagonal bipyramidal</p>	<p>Square antiprismatic</p>	<p>Trigonal bipyramidal</p>

II.3. Calcul de l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC)

Dans le cadre du modèle du champ cristallin, on peut définir l'énergie de stabilisation par le champ cristallin (ESCC) comme la différence d'énergie des électrons d entre l'ion en champ électrostatique sphérique et en champ octaédrique [27]. Elle correspond au gain ou à la perte d'énergie de l'ion en symétrie octaédrique par rapport à la symétrie sphérique. La grandeur de la stabilisation dépend du nombre des électrons et de leurs distributions dans les orbitales [67].

L'énergie de stabilisation d'un complexe $[ML_n]$ est exprimée par la différence entre l'énergie du complexe réel et celle d'un complexe hypothétique de même composition mais de symétrie sphérique, donnée par l'expression suivante [60] :

$$ESCC = x(-4Dq) + y(6Dq) + nP$$

x : nombre d'électrons occupant le niveau t_{2g} .

y : nombre d'électrons occupant le niveau e_g .

n : nombre de paires d'électrons.

P : est l'énergie d'appariement des électrons.

Dq : l'écart énergétique entre les niveaux t_{2g} et e_g .

Pour la symétrie octaédrique de la configuration $(t_{2g})^x (e_g)^y$, l'ESCC est défini par la formule :

$$ESCC = x(-2/5\Delta_o) + y(3/5\Delta_o)$$

Et pour la symétrie tétraédrique de la configuration $(e)^x (t_2)^y$, l'ESCC est défini par la formule :

$$ESCC = x(-3/5\Delta_t) + y(2/5\Delta_t)$$

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes configurations électroniques et les ESCC correspondantes pour les configurations d^1 - d^{10} pour la symétrie octaédrique.

Tableau II.3: Variation de l'énergie de stabilisation due au champ cristallin ESCC en fonction du nombre d'électrons d à champ faible et fort.

champ faible				champ fort			
d^n	configuration	e^- célibataires	ESCC	d^n	configuration	e^- célibataires	ESCC
d^1	t_{2g}^1	1	-4 Dq	d^1	t_{2g}^1	1	-4 Dq
d^2	t_{2g}^2	2	-8 Dq	d^2	t_{2g}^2	2	-8 Dq
d^3	t_{2g}^3	3	-12 Dq	d^3	t_{2g}^3	3	-12 Dq
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	-6 Dq	d^4	t_{2g}^4	2	-16 Dq + P
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	0 Dq	d^5	t_{2g}^5	1	-20 Dq + 2 P
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	-4 Dq + P	d^6	t_{2g}^6	0	-24 Dq + 2 P
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	-8 Dq + 2P	d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	-18 Dq + 3P
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	-12 Dq + 3P	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	-12 Dq + 3P
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	-6 Dq + 4P	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	-6 Dq + 4P
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0 Dq	d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0 Dq

Remarque

L'effet de la stabilisation (ESCC) dans un champ tétraédrique est plus petit, que la stabilisation dans un champ octaédrique [56].

II.4. Facteurs gouvernant la valeur de l'énergie du champ cristallin

Quatre facteurs principaux gouvernent la valeur de l'énergie du champ cristallin : la nature de l'ion de transition, son degré d'oxydation, la symétrie de l'environnement et la nature des coordinats.

II.4.a. La nature de l'ion de transition

Pour un même degré d'oxydation, l'énergie du champ cristallin est plus grande pour les orbitales de plus haute énergie [63], ceci est lié à l'accroissement de l'extension des orbitales d lorsque l'on passe de la 1ère série (3d) à la 2ème (4d) et à la 3ème (5d) des éléments de transition (figure II.8).

Cette extension des orbitales d conduit à rapprocher les zones de l'espace pouvant être occupées par l'électron des coordinats donc à augmenter la répulsion électrostatique « électron-coordinat ».

Exemple

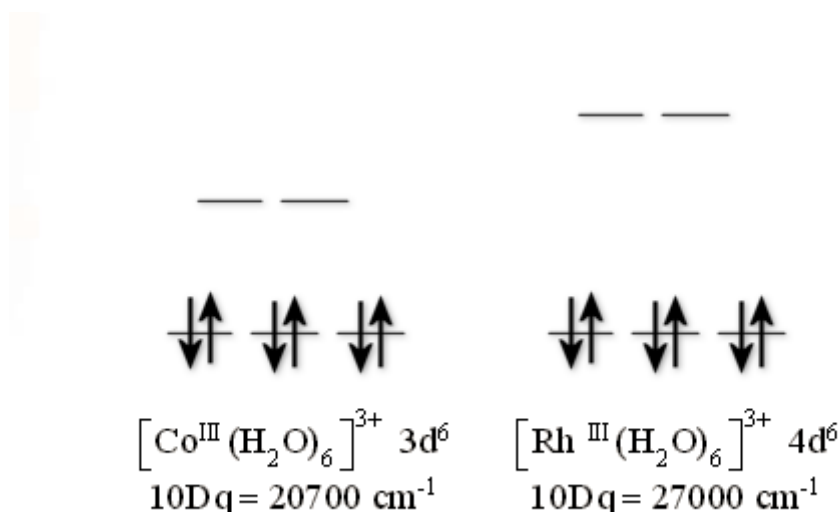


Figure II.8: le diagramme énergétique de la configuration électronique $3d^6$ et $4d^6$ selon la nature de l'ion de transition.

II.4.b. Le degré d'oxydation n^+ de l'élément de transition

L'énergie du champ cristallin augmente avec l'augmentation du degré d'oxydation de l'ion central. En effet, accroître le degré d'oxydation formel d'un élément de transition revient à diminuer le nombre d'électrons s et d. Il s'ensuit que, plus le métal est chargé positivement, plus la distance "ion de transition- coordinat" diminue, plus les ligands sont proches, ainsi plus les forces de répulsion électrostatique augmentent. Par conséquent, l'énergie du champ cristallin augmente [57].

Exemple**II.4.c. L'environnement des coordinats autour de l'ion central**

La symétrie de l'environnement de coordinats joue un rôle important sur la valeur de l'énergie du champ cristallin.

Tous les autres facteurs étant identiques, l'énergie du champ cristallin d'un élément de transition en symétrie octaédrique est plus importante que celle du même élément en symétrie tétraédrique (figure II.9) [56].

Défini par la formule ci-dessous :

$$10 Dq(\text{tetra}) \approx \frac{4}{9} 10 Dq(\text{octa})$$

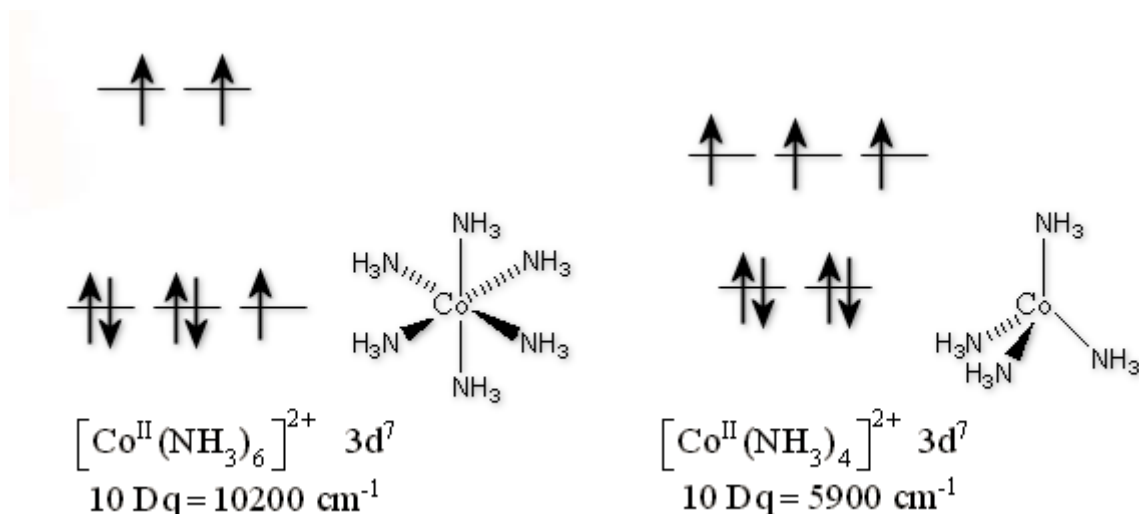


Figure II.9 : le diagramme énergétique de la configuration électronique $3d^7$ et $4d^7$ selon l'environnement des coordinats autour de l'ion central

II.4.d. La nature des coordinats

L'influence de la nature des coordinats sur la valeur de $10 Dq$ a été évaluée par des mesures spectroscopiques. L'expérience a conduit, pour des complexes ne différant que par la nature de leur ligand [57], à une série empirique qui classe ces derniers suivant leur aptitude à augmenter l'écart énergétique $10 Dq$, la valeur de $10 Dq$ croît selon la série suivante [68] :

$I^- < Br^- < S^- < SCN^- < Cl^- < F^- < HO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < NH_3 < py \sim en \sim bipy \sim phen < NO_2^- < CH_3^- < CN^- < CO$

II.5. Effet Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller, parfois également appelée distorsion Jahn-Teller, décrit la distorsion géométrique des molécules et des ions qui est associée à certaines configurations d'électrons. Cet effet a été proposé dans un théorème en 1937 par Hermann Arthur Jahn et Edward Teller [69]. Dans lequel ils démontrent que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule. En d'autres termes, tout système moléculaire ayant un niveau électronique dégénéré est instable et se déforme pour abaisser sa symétrie et lever sa dégénérescence [70].

Dans les complexes octaédriques des métaux de transition, l'effet Jahn-Teller est principalement observable lorsqu'un nombre impair d'électrons occupe le niveau e_g . Cette condition est vérifiée lorsque le métal possède une configuration d^9 , ou d^4 haut spin (champ faible), ou d^7 bas spin (champ fort) pour lesquels l'état fondamental du complexe octaédrique théorique est dégénéré (figure II.12) [69].

D'après le théorème de Jahn-Teller dans le complexe cuivrique, on considère le cas de l'ion Cu^{2+} étant de configuration d^9 dans une géométrie octaédrique, de la configuration électronique $(t_{2g})^6 (e_g)^3$, le niveau e_g contient trois électrons dont l'un n'est pas apparié. Les deux orbitales du niveau e_g étant dégénérées, l'électron célibataire peut se placer indifféremment dans l'une ou l'autre des orbitales $d_{x^2-y^2}$ ou d_{z^2} , d'après ce théorème l'octaèdre va se déformer et on a une levée de dégénérescence et formation d'une configuration plus stable. Le plus souvent on observe un allongement des liaisons axiales, et un gain énergétique ΔE qui est obtenu par abaissement de la symétrie (d'une symétrie octaédrique vers une symétrie quadratique) (figure II.11) [66].

On peut donc dire qu'il est facile de prévoir les ions qui peuvent produire l'effet -Jahn Teller par exemple Cr^{3+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} ...etc [70].

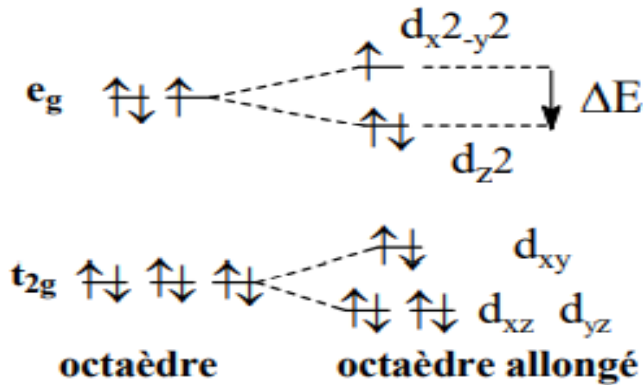


Figure II.10: diagramme d'énergie (le plus stable) représente l'effet -Jahn Teller.

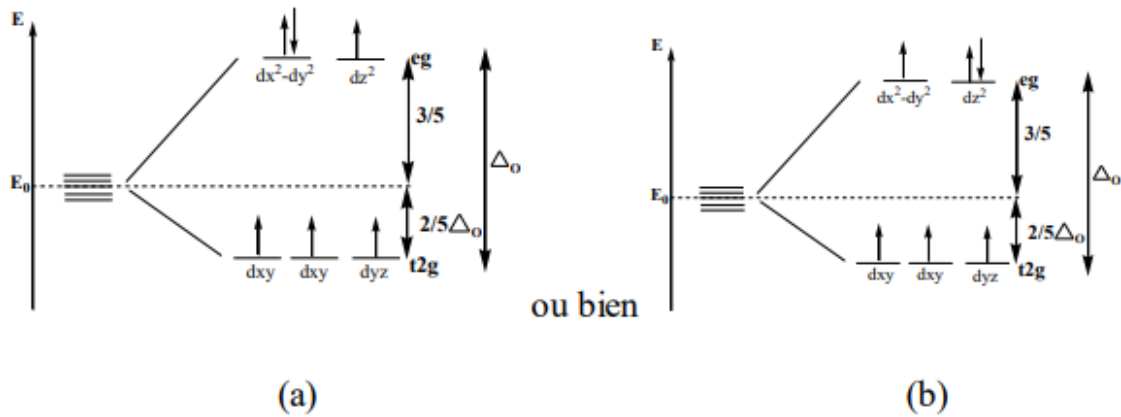


Figure II.11: les deux possibilités de diagramme d'énergie qui représente l'effet -Jahn Teller.

II.6. Configuration électronique des ions de transition

II.6.a Configurations électroniques champ faible et champ fort

L'écart entre les niveaux t_{2g} et e_g est le paramètre de l'énergie du champ cristallin $10Dq$ ou Δ_o , selon cette valeur un ion métallique en symétrie octaédrique peut adopter deux configurations électroniques différentes respectant l'une et l'autre des considérations suivantes :

Soit les électrons peuvent peupler l'ensemble des orbitales t_{2g} et e_g , dans ce cas la règle de Hund est respectée.

Soit la valeur de $10 Dq$ est très élevée et uniquement les orbitales de type t_{2g} pourront être peuplées. Dans ce cas, les électrons doivent s'apparier dans une même orbitale. Un électron

doit entrer dans une orbitale avec un spin antiparallèle à celui de l'électron déjà présent, dans ce cas la règle de Hund n'est pas respectée [57].

Deux répartitions des électrons dans les orbitales d peuvent être envisagées et deux configurations électroniques sont possibles : configuration champ faible ou configuration champ fort [57]. La différence entre ces configurations est le nombre d'électrons non appariés, cela donne la naissance d'une énergie d'appariement électronique notée p .

Quand la différence entre $\Delta_o = 10 Dq$ et P est faible, il est possible que les états bas spin et haut spin coexistent, en équilibre l'un avec l'autre. On a ainsi deux situations possibles :

Quand $\Delta_o < P$, l'ion est dans la configuration, champ faible-haut spin.

Quand $\Delta_o > P$, l'ion est dans configuration champ fort-bas spin [58].

Exemple 1) : sur Mn (II) (Figure II.12).

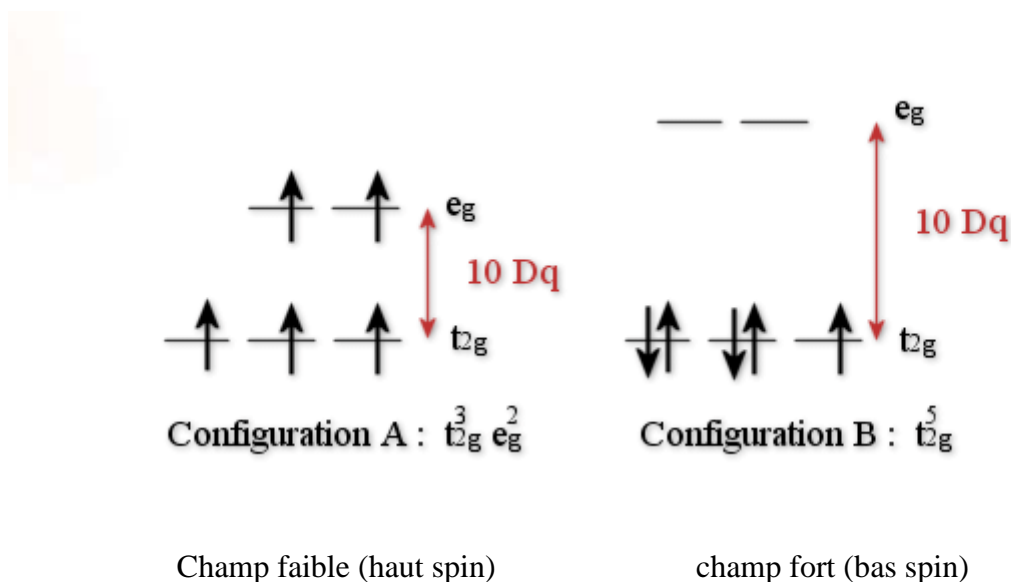


Figure II.12: Représentation de deux configurations électroniques d'un ion d^5 selon que la valeur de $10 Dq$ est faible (cas A) ou forte (cas B).

Exemple 2) : sur Fe^{+2} .

Il y a deux configurations possibles pour l'ion Fe^{+2} de configuration d^6 : champ faible et champ fort, chacune étant associée à un état de spin différent (figure II.13) [71].

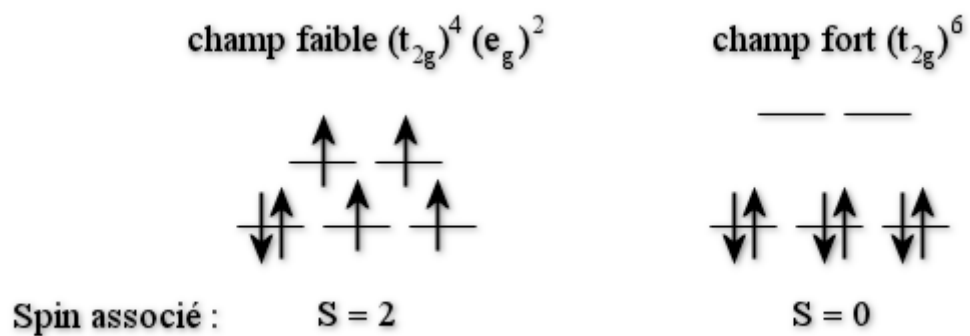


Figure II.13: Représentation de deux configurations électroniques d'un ion d^6 selon que la valeur de $10 Dq$ est faible ou forte.

Partie 2)

Phénomène de transition de spin dans des complexes de métaux de transition.**II.I. Historique**

L'observation du phénomène de transition de spin (TS) a été rapportée pour la première fois par Cambi et al, en 1931 lors de l'étude de l'évolution en température des propriétés magnétiques d'une série de composés du Fe (III) ($3d^5$) à base de ligand dithiocarbamate [72].

Vingt-cinq ans plus tard, en 1956, la notion d'équilibre de spin fut évoquée. En 1959, la notion d'équilibre de spin fut introduite, cette notion est expliquée dans le cadre de complexes tétras coordonnés du nickel (II) par un faible écart énergétique entre les niveaux électroniques triplet et singulet. Il est alors fait l'hypothèse d'un peuplement thermo-induit de l'état triplet qui conduirait à une conversion de spin entre un état diamagnétique et un état paramagnétique. Cette hypothèse fut vérifiée par Stoufer et al, en 1961 par le suivi du moment magnétique du composé $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2] \text{I}_2$ en fonction de la température. Ainsi, il est maintenant admis que le phénomène de transition de spin peut s'observer lorsque la force du champ de ligands est comparable à l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales d [73]. Par la suite, en 1963, Madeja et König entreprirent une étude systématique de l'effet de la variation des groupements anioniques X dans les systèmes type $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{X})_2]$ et finirent par mettre en évidence une dépendance du comportement magnétique en fonction de la température. Parallèlement, en 1964, Baker et Bobonich mirent en évidence la première transition de spin d'un complexe de Fe (II) à l'état solide avec le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Cette même année, Ewald et al introduiront la notion de « spin crossover » (transition de spin), dans le cadre de la théorie du champ de ligands, pour un changement d'état de spin se produisant dans certains complexes de métaux de transition. Par convention, la notion de « transition de spin » est utilisée pour décrire les transitions de spin du premier ordre, tandis que la notion de « conversion de spin » est utilisée pour décrire des comportements plus graduels [64].

De nos jours, le phénomène de TS a pu être observé pour différents ions métalliques de la première série des métaux de transition, ayant une configuration $3d^4-3d^7$, tels que les complexes de manganèse (III), de chrome (II), de fer (III), de manganèse (II), de cobalt (II), de cobalt (III) et enfin de fer (II) [65].

II.2. Différents types de magnétique

II.2.a. Le diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière [68] qui est dû à un mouvement orbital des électrons, provoqué par le champ appliqué [74]. Lorsqu'un atome, ion ou molécule est soumis à un champ magnétique extérieur, ce dernier déforme les nuages électroniques et fait apparaître des moments magnétiques induits qui s'orientent dans le sens opposé au champ (figure II.14) [68].

Ce type de magnétique est caractérisé par une susceptibilité relative négative, de faible amplitude (figure II.15) [74].

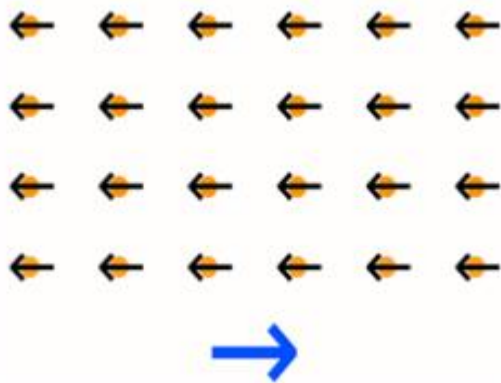


Figure II.14 : Matériau diamagnétique

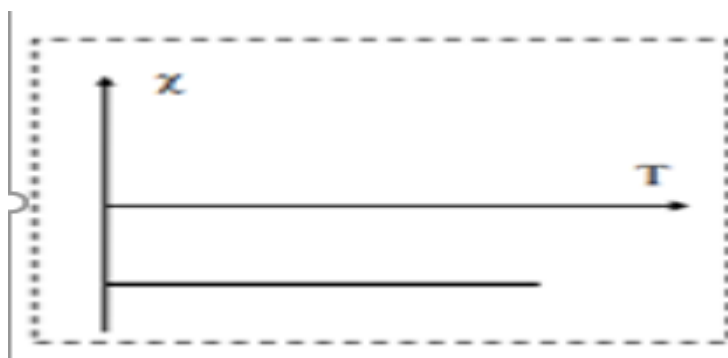


Figure II.15 : la susceptibilité(χ) en fonction de la température T dans le cas de diamagnétique.

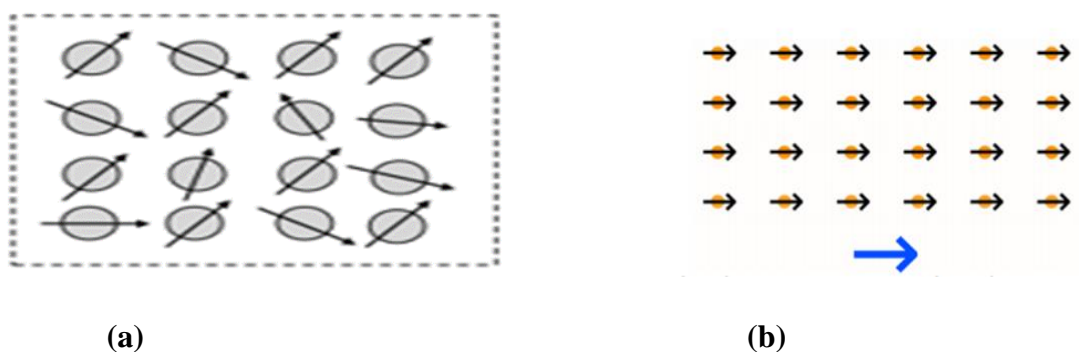
II.2.b. Le comportement paramagnétique

Le paramagnétisme est un processus d'aimantation par passage d'un état désordonné à un état ordonné. Considérons un milieu contenant N atomes par unité de volume, chaque atome ayant un moment magnétique qu'on pourrait décrire comme le sens de l'aimant représenté par l'électron [75].

En absence de champ appliqué, les moments magnétiques sont dirigés aléatoirement, quand on soumet cet échantillon à un champ magnétique extérieur, ces électrons s'alignent tous dans le même sens que les lignes de champ du champ magnétique (figure II.16) [75-76].

L'augmentation de la température rend l'aimantation faible. A température élevée, l'aimantation devient linéaire en fonction du champ, l'agitation thermique induit un comportement paramagnétique. Dans le cas idéal, la susceptibilité due au paramagnétisme est dépendante de la température [75].

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité relative positive, de faible amplitude (figure II.17) [74].



- (a) : Direction aléatoirement des électrons en absence d'un champ magnétique.
 (b) : alignement des électrons avec le même sens de champ en présence d'un champ magnétique dans le cas d'un matériau paramagnétique.

Figure II.16 : la différence de la direction des électrons en absence et la présence d'un champ magnétique.

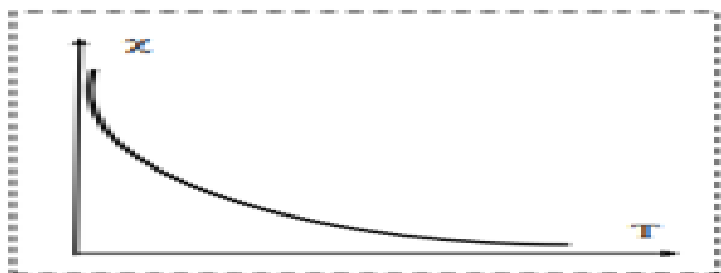


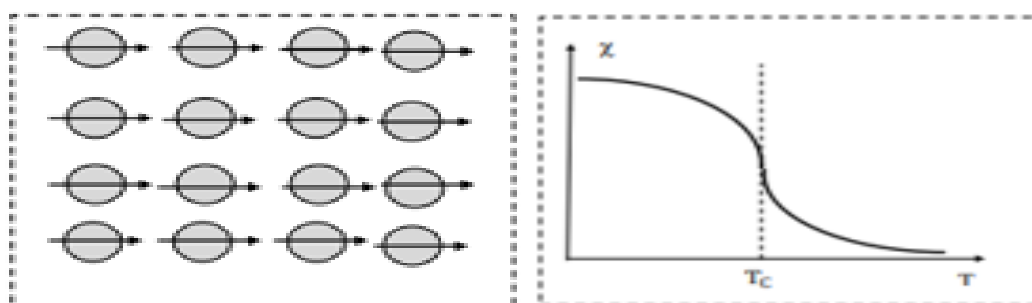
Figure II.17 : la susceptibilité(χ) en fonction de la température T dans le cas de paramagnétique.

II.2.c. Le ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques (fer, cobalt et nickel) ont des moments magnétiques permanents dus principalement aux spins, comme les matériaux paramagnétiques, à la différence que les spins voisins présentent un couplage élevé. Dans un corps ferromagnétique, du fait de ce couplage, les moments de spin voisins s'alignent spontanément les uns avec les autres (figure II.18).

La susceptibilité des matériaux ferromagnétiques est très importante en dessous de la température de Curie, au-delà de celle-ci, ils deviennent paramagnétiques. La susceptibilité de ces matériaux est généralement très grande (figure II.18) [75].

Il existe deux sous-catégories, les ferromagnétiques durs (que l'on appelle aimants permanents) et les ferromagnétiques doux. Ces matériaux se rencontrent dans l'industrie comme dans la vie quotidienne [77].



(a) Spins

(b) $\chi(T)$

Figure II.18: Ferromagnétisme.

II.2.d. l'antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques contiennent des moments magnétiques permanents dus principalement aux spins [75]. Dans ces matériaux, l'interaction d'échange entre les atomes voisins conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques (figure II.19). L'aimantation totale du matériau est alors nulle [78]. La nature de ces interactions peut varier au sein du matériau en fonction de plusieurs paramètres (ligands, géométrie...) [68].

Tout comme les matériaux ferromagnétiques, ces matériaux deviennent paramagnétiques au-dessus d'une température de transition, appelée température de Néel [78]. Au-delà de cette température, l'agitation thermique perturbe l'ordre antiferromagnétique et l'on retrouve un comportement paramagnétique [75].

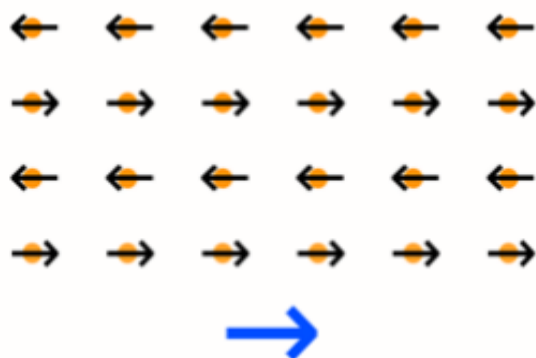


Figure II.19: Orientation des électrons lors d'une application d'un champ magnétique pour un matériau antiferromagnétique.

II.2.e. Le ferrimagnétisme

Un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation [79]. Ce terme proposé par Néel pour désigner la construction magnétique d'un certain nombre de corps, en particulier celle des ferrites qui est un terme de métallurgie désignant la phase α du fer [79-80]. Les moments de spins des atomes peuvent être opposés, le moment résultant étant positif, ou négatif. Pour les substances ferrimagnétiques les moments sont parallèles de sens inverse et d'intensité différente (figure II.20). Si les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles dans un domaine particulier du matériau et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est différent de zéro donc n'est pas nul. La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir :

Un nombre égal de sous réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de la magnétite.

Le nombre de sous réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction.

Le ferrimagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température, appelée température de Curie [79].

Ces composés présentent une susceptibilité(χ) positive mais plus faible que pour le ferromagnétisme (figure II.21) [81].

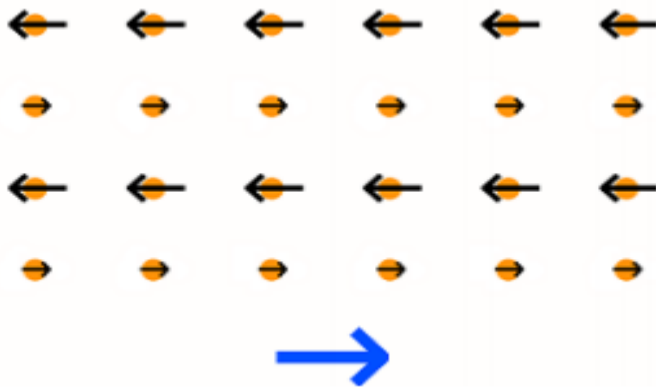
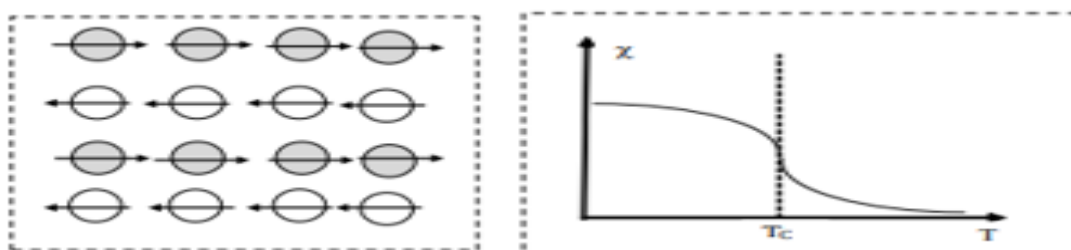


Figure II.20: Le moment magnétique total de l'échantillon n'est pas nul dans le cas d'un matériau ferrimagnétique.



(a) spins

(b) $\chi(T)$

Figure II.21: Ferrimagnétisme.

II.3. Diagramme de Tanabe-Sugano

L'état électronique excité des complexes des ions métalliques était mal connu, jusqu'à ce que Yukito Tanabe et Satoru Sugano publient leur article intitulé (the absorption spectra of complex ions) [82], la réalité étant très souvent intermédiaire entre un champ faible et un champ fort, ils ont établi une corrélation termes à termes de l'approche champ faible vers l'approche champ fort, cette corrélation aboutit à la construction d'un diagramme de Tanabe-Sugano [57]. Ce diagramme représente l'énergie des termes spectroscopiques d'un ion de configuration électronique d^n dans un champ de symétrie octaédrique en fonction de la force du champ de ligands $\Delta = 10Dq$ (figure II.22).

Pour des complexes avec un champ de ligand proche de la valeur critique (Δ_{critique}), une perturbation extérieure peut provoquer le changement du paramètre Δ et induire un changement d'état de spin [83], ainsi le phénomène de transition de spin sera visible dans les matériaux à base d'ions métalliques complexés dans une symétrie octaédrique seulement autour de cette valeur de Δ_{crit} [84].

L'énergie des termes est portée selon :

$$\frac{E}{B} = f\left(\frac{\Delta}{B}\right)$$

B étant le paramètre de Racah.

E étant l'énergie des termes spectroscopiques.

Δ étant le paramètre de champ de ligand.

Le terme fondamental est ainsi confondu avec l'axe des abscisses. Toutes les transitions partent de ce terme [57].

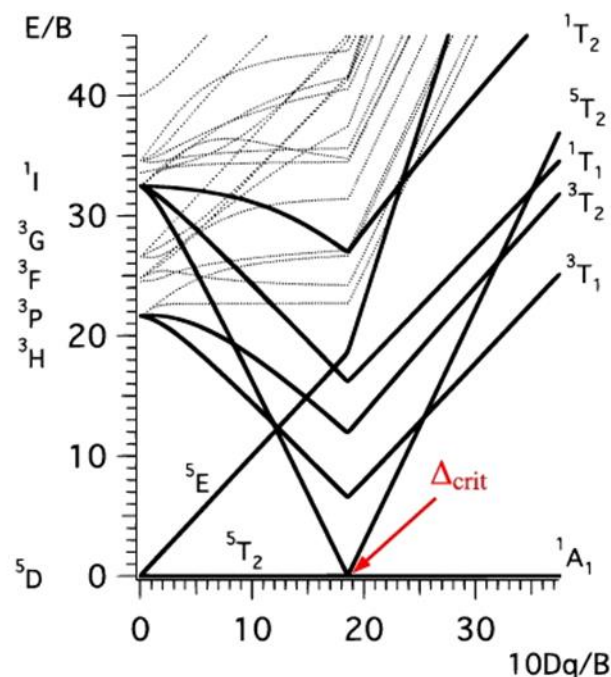


Figure II.22: Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion métallique d^6 dans un champ de ligand octaédrique.

II.4. Différents types de transition de spin

II.4.a. Transition de spin induite par la température

La température est historiquement le premier et le plus utilisé des moyens d'induire une transition de spin, elle sert le plus souvent de référence pour les autres moyens d'induction de la transition de spin. A l'échelle moléculaire, ce sont Ewald et Coll qui ont introduit la notion de population thermique de type Boltzmann des états de spin. Ces auteurs ont calculé les courbes d'évolution énergétique des différents niveaux électroniques en fonction de la distance métal-ligand [85].

Pour conclure, la condition pour que la transition de spin thermique se produise est que la différence d'énergie des niveaux de point zéro entre les états BS et HS soit de l'ordre des énergies thermiquement accessibles soit : $\Delta E_{HB}^0 = E_{HS}^0 - E_{BS}^0 \approx KT$ (**K** : nombre entier, **T** : température), ce qui se produit uniquement pour des valeurs de champs de ligands bien spécifiques [86-64].

II.4.b. Transition de spin induite par la pression

En 1971, Drickamer et al, réalisent les premiers travaux concernant l'effet d'une pression extérieure sur un composé à transition de spin [49]. La pression permet également de déclencher la transition de spin. En effet, l'application d'une pression sur un composé à transition de spin favorise l'état de moindre volume c'est-à-dire l'état HS ayant un volume plus grand que celui de l'état BS, la pression va donc avantager la transition HS → BS et stabiliser l'état BS en augmentant la température de transition.

La stabilisation de l'état BS ne peut cependant pas être appliquée à tous les composés. Certaines expériences ont montré que la pression pouvait provoquer une transition BS → HS dépendante de l'intensité des interactions π - π sous la pression, ou d'une modification de la phase cristallographique. Ces résultats restent toutefois peu nombreux mais les effets de pression sur les composés à TS se révèlent particulièrement complexes avec une relation structure-propriétés riche [87].

L'action de la pression se traduit par le terme de travail $P\Delta V$ (avec $\Delta V = V_{HS} - V_{BS}$) dans les équations thermodynamiques selon : $\Delta E^0(P) = \Delta E^0 + P\Delta V$.

Soit : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S + P\Delta V$ avec ΔE^0 le gap d'énergie entre les états HS et BS à pression atmosphérique. L'augmentation de la pression va accroître la séparation entre les énergies de point zéro de l'état BS et de l'état HS par ce terme $P\Delta V$ [49].

II.4.c. Transition de spin induite par un champ magnétique

Une transition de spin peut aussi être induite sous l'effet d'un champ magnétique extérieur (transition de spin magnéto-induite). Une TS est une transition entre deux états magnétiques différents : diamagnétique et paramagnétique, l'application d'un champ magnétique va stabiliser et favorise l'état HS qui est donc le plus magnétique, et provoquer un glissement de la température de transition $T_{1/2}$ vers les basses températures [65-85].

Leur comportement magnétique (La susceptibilité magnétique χ) est décrit par la somme de deux contributions associées aux phénomènes de diamagnétisme et de paramagnétisme :

$\chi = \chi_D + \chi_P$ Quand χ_D (respectivement χ_P) domine, le matériau est dit diamagnétique (respectivement paramagnétique) [68].

II.4.d. Transition de spin induite par irradiation lumineuse

Enfin, un dernier moyen de provoquer la transition de spin, la commutation moléculaire d'un état de spin vers un autre état est l'application d'une irradiation lumineuse, c'est la méthode la plus complexe [87].

Les deux principaux moyens d'induire la TS permettent un changement d'état de spin sont d'agir soit sur le ligand (LD-LISC), soit directement sur le métal (LIESST) qui engendre deux phénomènes : l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) et l'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) [65-87].

II.5. Approche thermodynamique et rôle de l'entropie

A l'échelle macroscopique, on peut dire que la transition de spin est décrite selon les lois de la thermodynamique. Elle est d'autant plus facile que l'écart énergétique entre les deux états de spin est faible. Le changement d'état de spin : correspond à un équilibre physique entre deux espèces BS et HS régi par la variation d'enthalpie libre G ou énergie libre de Gibbs ΔG [88].

D'où $G = H - T S$, avec H l'enthalpie, T la température et S l'entropie du système. La thermodynamique du système est décrite par la différence d'enthalpie libre entre les deux phases :

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T \Delta S$$

Où $\Delta H = H_{HS} - H_{BS}$ est la variation d'enthalpie et $\Delta S = S_{HS} - S_{BS}$ est la variation d'entropie du système. La température d'équilibre $T_{1/2}$ pour laquelle il y a autant de molécules dans l'état HS que dans l'état BS est définie en prenant $\Delta G = 0$ et s'écrit :

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$$

A l'aide de cette équation, il est possible de résumer la transition de spin de la manière suivante :

- Quand $T < T_{1/2}$, ($\Delta G > 0$), alors $\Delta H > T \Delta S$, le terme enthalpique domine et l'état fondamental thermodynamique est l'état BS ($G_{BS} < G_{HS}$). La forme BS est stable.
- Quand $T > T_{1/2}$, ($\Delta G < 0$), alors $\Delta H < T \Delta S$, le terme entropique domine et l'état fondamental thermodynamique est l'état HS ($G_{BS} > G_{HS}$). La forme HS est stable.
- Quand $T = T_{1/2}$, alors $\Delta H = T \Delta S$, les variations d'enthalpie et d'entropie sont égales et les deux états de spin sont présents en même proportion ($G_{BS} = G_{HS}$) (figure II.23) [65].

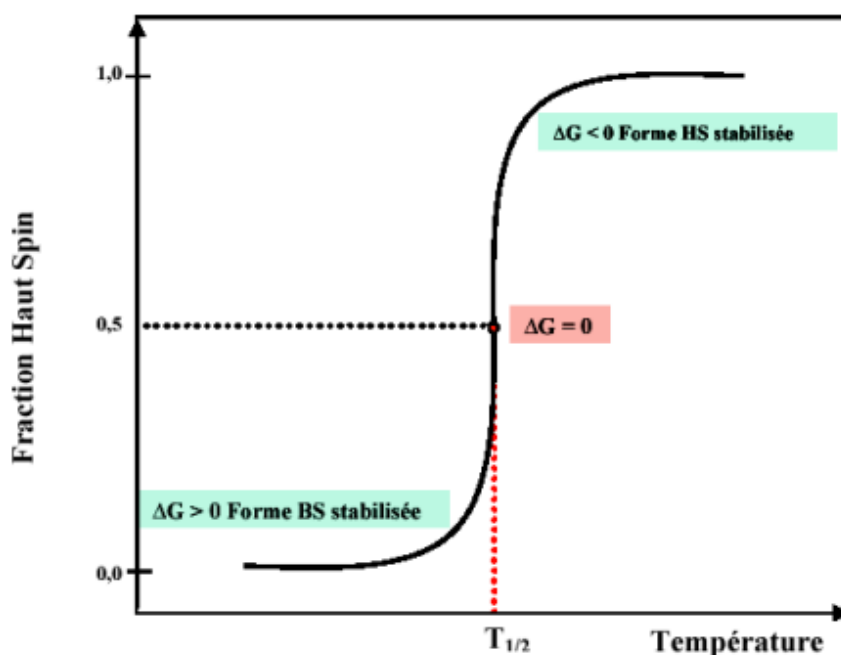


Figure II.23: Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.

II.6. Les différents courbes de transition de spin

Les transitions de spin peuvent exister sous plusieurs formes qui dépendent plus ou moins fortement des modifications structurales, la plus importante celles liées aux liaisons métal-ligand, et aux propriétés du réseau cristallographique, traduisant la présence d'une forte coopérativité ou pas [49].

Les courbes de transition de spin sont conventionnellement obtenues en représentant la fraction molaire γ_{HS} des molécules à l'état HS en fonction de la température. La nature d'une transition de spin dépend de plusieurs facteurs intra- et intermoléculaires. Les facteurs intermoléculaires sont regroupés sous le terme de 'coopérativité' associée à une transition, définie par la façon par laquelle l'information de la TS est communiquée à travers le cristal [88].

La figure suivante montre les allures des courbes les plus caractéristiques des différents types de transition de spin les plus communes en fonction de la température.

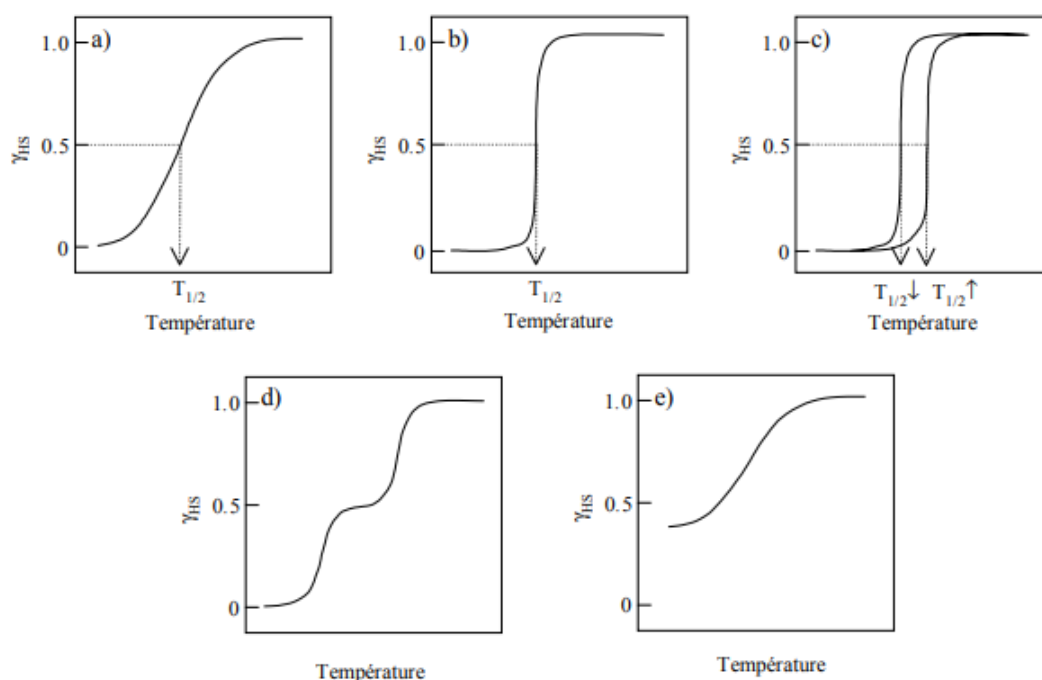


Figure II.24: Représentation schématique des différents types de transitions de spin possible en fonction de la température : (a) transition graduelle ; (b) transition abrupte ; (c) transition avec hystérésis ; (d) transition en deux étapes ; (e) transition incomplète, résidus HS à basse température et BS à haute température.

II.6.a. Une transition de spin graduelle (a) : correspond à des systèmes présentant de très faibles interactions intermoléculaires. Chaque centre métallique subit alors la transition de spin indépendamment de ses plus proches voisins. De tels systèmes sont dit « non coopératifs » [65]. Elles s'effectuent sur un large intervalle de températures. Au sien d'un même réseau cristallographique, ces transitions sont accompagnées de variations continues des paramètres de maille [89].

II.6.b. Une transition de spin abrupte (b) : correspond à un système plus coopératif possédant de fortes interactions. Chaque centre métallique dépend fortement de ses proches voisins et subit l'influence de la modification d'état de spin de ces derniers [65]. Ainsi elles s'effectuent sur un intervalle très court de température (moins de 10 K), de sorte qu'on peut déterminer une température spécifique de transition appelée température critique T_C , pour laquelle les isomères de spin sont en proportions égales ($\gamma_{HS}=0,5$) [89].

II.6.c. Une hystérésis thermique (c) : Ces hystérésis peuvent avoir principalement deux causes : une transition de phase cristallographique, et/ou une forte coopérativité (présence d'interactions très fortes à longue portée au sein du matériau). Une modification de la nature

même du système sous l'effet de la chaleur, par exemple le départ de molécules de solvant, peut aussi provoquer des hystérésis dites « apparentes » [65].

II.6.d. La transition de spin en deux ou plusieurs étapes (d) : Elle est caractérisée par deux températures de transition et un plateau plus ou moins étendu selon les composés [65]. Ces transitions restent les moins fréquentes et peuvent avoir diverses origines [84].

II.6.e. La transition de spin incomplète (e) : Ce phénomène peut être expliqué en terme de cinétique de transition. A basse température, la cinétique de transition HS-BS serait suffisamment lente pour autoriser un blocage de l'état haut spin par un pseudo effet de trempe (phénomène de « spin freezing »). Dans d'autres cas, la TS incomplète est due à une transition partielle des sites métalliques. Alors que certains sites subissent une TS, les autres restent HS sur tout l'intervalle de température. Il est par ailleurs possible de passer d'une TS incomplète à une TS complète en appliquant une pression externe au système [65].

II.7. Exemple de transition de spin des complexes à base de l'ion Fe (II)

L'ensemble de ces cinq types de transition ont tous déjà été observés dans des complexes de Fe (II). Le comportement adopté par un complexe donné semble dépendre de la force et de la nature des interactions intermoléculaires. Il est donc évident que les propriétés structurales de ces complexes exercent une influence majeure sur les caractéristiques de transitions de spin [73].

○ Les transitions de spin graduelles

- 1) Exemple sur $([\text{Fe}(\text{pyben})_3] (\text{ClO}_4)_2)$ avec pyben = 2-(2'-pyridyl) benzimidazole (figure II.25) [88].

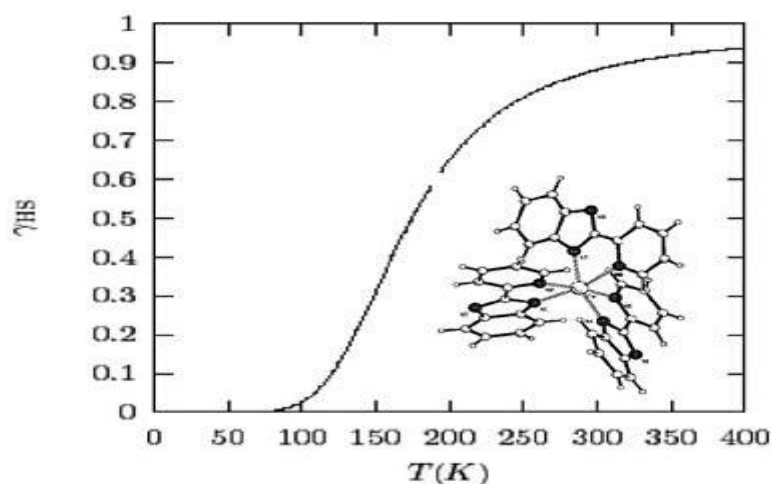


Figure II.25 : Evolution de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé $([\text{Fe}(\text{pyben})_3] (\text{ClO}_4)_2)$ avec pyben = 2-(2'-pyridyl) benzimidazole.

○ **Les transitions de spin abruptes ou discontinues**

Un nouveau système polymérique récemment synthétisé au sein du groupe de Matouzenko de formule $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})] \text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$ (aqin = 8-aminoquinoline), qui présente une transition de spin abrupte avec $T_{1/2} = 160 \text{ K}$ environ (figure II.26) [90].

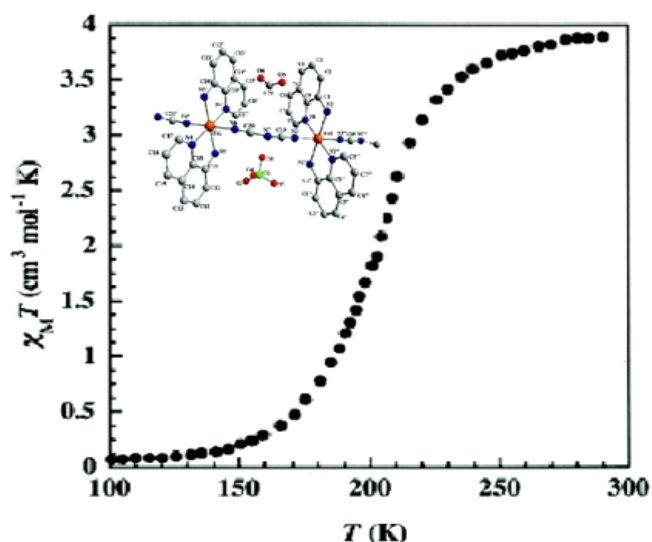


Figure II.26 : Variation thermique de χ_M^T en fonction de T pour le composé $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})] \text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$.

○ **Transitions de spin la présence d'une hystérésis thermique**

La première hystérésis de ce type fut initialement décrite pour le composé $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$ (4,7-(CH₃)₂-phen = 4,7diméthyl-1,10-phénanthroline) par König et Ritter en 1976 (figure.27) [90].

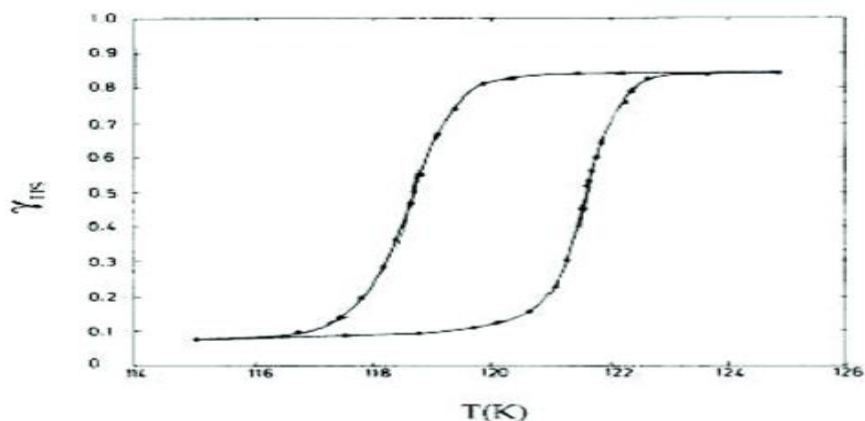


Figure II.27: Variation thermique de la fraction molaire γ_{HS} en fonction de T pour le composé $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$ (4,7-(CH₃)₂-phen = 4,7diméthyl-1,10-phénanthroline).

○ Une transition de spin en deux ou plusieurs étapes

Un autre cas unique de transition de spin en deux étapes avec deux boucles d'hystérésis, le complexe (Fe [5-NO₂-sal-N (1,4,7,10)]). Le (5-NO₂-sal-N (1,4,7,10)) c'est le (1.10-bis(5-nitrosalicyaldéhyde) -1,4,7,10-tétraazadécane-O, O' N, N', N'', N'''), fut rapporté par petrouleas et Tuchagues en 1987, dont la courbe thermique de susceptibilité magnétique est présentée dans la figureII.28 suivant [90].

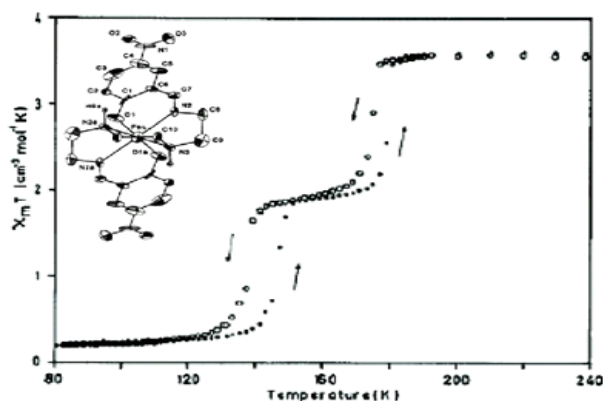


Figure II.28: Variation thermique de χ_M^T en fonction de T pour le composé [Fe-5NO₂-sal-N (1,4,7,10)].

- Un autre exemple sur les courbes de transition de spin pour les complexes [FeL]^q :
 [Fe₂(tmpa)₂(μ₂-tcpd)₂] · 0.8(CH₃OH) noté 1·MeOH et [Fe₂(andmpa)₂(μ₂-tcpd)₂] noté 2·MeOH avec (tmpa=tris(2-pyridylmethyl)amine, andmpa=bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl)aniline, (tcpd)⁻²=2-dicyanométhylène-1,1,3,3-tétracyanopropanediide) représente dans la figure suivante [91]:

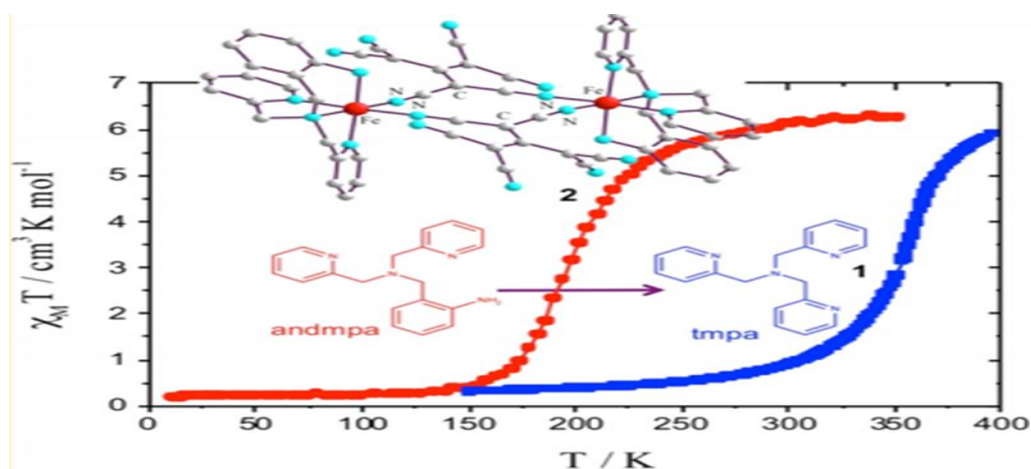


Figure II.29 : Variation thermique de χ_M^T en fonction de T pour les complexes (1·MeOH et 2·MeOH).

II.8. Différentes techniques pour caractériser un changement d'état de spin

Le changement d'état de spin entraîne des modifications relativement importantes des propriétés physiques du composé. Plusieurs voies, plus ou moins directes, sont donc possibles pour caractériser la transition de spin (TS), qu'elle soit activée thermiquement, par application d'une pression, d'un champ magnétique ou par la lumière. Elle peut être suivie par des techniques très variées, rendant compte de la structure électronique du centre métallique, parmi ces techniques, nous citons [83] :

- La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température χ^T , est sans doute la principale technique de caractérisation des complexes à TS [83], elle consiste à mesurer la dépendance thermique de la susceptibilité magnétique statique molaire (χ_M) [89].
- La spectrométrie Mössbauer : est la méthode spectroscopique de choix pour l'étude de la TS dans le cas du fer [83]. Elle est basée sur l'absorption nucléaire résonante des photons γ provenant d'une source radioactive par la faible quantité d'isotope atomique ^{57}Fe contenu dans le composé [49].
- Les mesures cristallographiques (diffraction des rayons X sur monocristaux principalement) : permettent de suivre l'évolution structurale des composés dans la gamme de température de la TS. De manière générale, on observe une augmentation des distances métal-ligand ainsi que des déformations d'angles lors d'une transition de spin BS-HS [83].
- Les mesures de réflectivité ou d'absorption optique (comme la spectroscopie UV-Vis) : sont basées sur les changements de propriétés optiques du matériau lors de la TS [83]. Ces changements de propriétés peuvent être occultés, même par l'œil, par l'absorption des ligands ou par des bandes de transfert de charge. En effet, pour de nombreux systèmes, les bandes d'absorption sont dues aux transitions entre les états électroniques des centres métalliques [64]. Ainsi que pour le nombre de bandes d'absorption et leur longueur d'onde étant différents suivant le changement de configuration électronique [49].
- Les mesures spectroscopiques vibrationnelles comme l'absorption infra rouge ou la diffusion Raman : sont aussi très utilisées car la force des liaisons de coordination change spectaculairement d'un état de spin à l'autre [83].

II.9. Facteurs chimiques influençant la transition de spin

Une transition de spin (TS) peut être sensible à des influences physiques, elle peut être aussi grandement influencée par des facteurs chimiques comme :

- la nature du centre métallique.
- la nature du ligand.
- la méthode de préparation pour la synthèse des matériaux.
- la structure cristalline et les défauts dans le matériau.
- les substitutions sur le ligand.
- la présence de contre-ions - ou la présence de molécules solvatées.
- l'effet de dilution « métallique » [65].

Conclusion

Conclusion

Ce travail de mémoire nous a permis de faire une étude bibliographique sur les complexes à transition de spin, qui sont des matériaux bistables et qui passent facilement d'un état haut spin vers un état bas spin sous l'effet d'une perturbation externe (température, pression...).

Nous avons d'abord fait une bibliographie sur toutes les généralités concernant la chimie de coordination, ainsi que sur les méthodes de caractérisations physico-chimiques utilisées pour caractériser les complexes de coordination.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la théorie du champ cristallin qui permet de définir les états haut spin et bas spin, pour enfin arriver aux complexes à transition de spin. C'est un axe de recherche qui est actuellement en pleine extension, le challenge est de synthétiser des ligands pour lesquels l'énergie d'éclatement du champ cristallin est presque égale à l'énergie d'appariement des électrons de l'ion métallique, pour faciliter le passage de l'état HS vers l'état BS.

Par ailleurs, ce travail de mémoire, bien qu'il soit théorique, il nous a permis néanmoins d'élargir nos connaissances et de découvrir une branche de la chimie que nous n'avons pas étudié lors de notre formation, d'apprendre à rédiger et à faire un travail de synthèse.

Liste des figures

Figure I.1 : Le tableau périodique des éléments. (Les métaux de transition sont montrés en couleur rose).

Figure I.2 : Cobalt obtenu par électrolyse.

Figure I.3 : Élément de cobalt.

Figure I.4 : Nodule de nickel pur (99,9 %), raffiné par électrolyse, à côté d'un cube d'1 cm³.

Figure I.5 : Élément de nickel.

Figure I.6 : Cuivre natif.

Figure I.7 : Élément de cuivre.

Figure I.8 : Exemples de Ligands monodentés.

Figure I.9 : Exemples de ligands bidentés.

Figure I.10 : Exemple de ligand tridenté la Ter-pyridine.

Figure I.11 : Exemple de ligand tétradenté.

Figure I.12 : Exemple de ligand pentadenté.

Figure I.13: Exemple de ligand hexadenté (EDTA) (acide éthylènediamine tétraacétique).

Figure I.14 : Exemple de ligand chélatant.

Figure I.15 : Exemple de ligand pontant de μ -oxo-bis (pentaamminechrome (III)).

Figure I.16 : Exemple de ligand pontant de di- μ -hydroxo (tétraaquofer(III)).

Figure I.17 : Complexes avec ligand ambidenté.

Figure I.18 : Éther couronne : le 18-crown-6.

Figure I.19 : Exemple de ligand macrocycle (porphyrine).

Figure I.20: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Figure I.21 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

Figure I.22 : diffractomètre de rayon X.

Figure I.23 : Spectre IR de l'acide éthanoïque.

Figure I.24 : Un spectromètre infrarouge.

Figure I.25 : Schéma de la Dispositif de l'infrarouge.

Figure I.26 : Domaine de spectre électromagnétique.

Figure I.27 : Le rayonnement électromagnétique.

Figure I.28 : Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

Figure I.29 : Spectrophotomètre UV-visible.

Figure I.30 : Schéma d'un spectromètre mono faisceau.

Figure I.31: La thermogravimétrie.

Figure I.32 : Principe du dispositif expérimentale ATG.

Figure I.33 : Courbe ATG : perte de masse.

Figure I.34 : Courbe ATG : gain de masse.

Figure II.1 : Exemple de l'ion diammine de cuivre (I).

Figure II.2 : Orientation des orbitales atomiques d.

Figure II.3 : Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.

Figure II.4 : Influence de champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.

Figure II.5 : Passage de la géométrie cubique vers la géométrie tétraédrique.

Figure II.6 : La différence entre la symétrie octaédrique et tétraédrique.

Figure II.7 : Niveaux d'énergie de passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré.

Figure II.8 : Le diagramme énergétique de la configuration électronique $3d^6$ et $4d^6$ selon la nature de l'ion de transition.

Figure II.9 : Le diagramme énergétique de la configuration électronique $3d^7$ et $4d^7$ selon l'environnement des coordinats autour de l'ion central.

Figure II.10 : Diagramme d'énergie (le plus stable) représente l'effet -Jahn Teller.

Figure II.11 : Les deux possibilités de diagramme d'énergie qui représente l'effet -Jahn Teller.

Figure II.12 : Représentation de deux configurations électroniques d'un ion d^5 selon que la valeur de $10 Dq$ est faible (cas A) ou forte (cas B).

Figure II.13 : Représentation de deux configurations électroniques d'un ion d^6 selon que la valeur de $10 Dq$ est faible ou forte.

Figure II.14 : Matériau diamagnétique.

Figure II.15 : la susceptibilité(χ) en fonction de la température T dans le cas de diamagnétique.

Figure II.16 : la différence de la direction des électrons en absence et la présence d'un champ magnétique.

Figure II.17 : la susceptibilité(χ) en fonction de la température T dans le cas de paramagnétique.

Figure II.18 : Ferromagnétisme.

Figure II.19 : Orientation des électrons lors d'une application d'un champ magnétique pour un matériau antiferromagnétique.

Figure II.20 : Le moment magnétique total de l'échantillon n'est pas nul dans le cas d'un matériau ferrimagnétique.

Figure II.21: Ferrimagnétisme.

Figure II.22: Les sept diagrammes de Tanabe–Sugano pour les complexes octaédriques.

Figure II.23: Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.

Figure II.24: Représentation schématique des différents types de transitions de spin possible en fonction de la température : (a) transition graduelle ; (b) transition abrupte ; (c) transition avec hystérésis ; (d) transition en deux étapes ; (e) transition incomplète, résidus HS à basse température et BS à haute température.

Figure II.25 : Evolution de la fraction molaire HS en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{pyben})_3](\text{ClO}_4)_2$ avec pyben = 2-(2'-pyridyl) benzimidazole.

Figure II.26 : Variation thermique de χ^T_M en fonction de T pour le composé $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH}$.

Figure II.27: Variation thermique de la fraction molaire γ_{HS} en fonction de T pour le composé $[\text{Fe}(4,7\text{-(CH}_3)_2\text{-phen)}_2(\text{NCS})_2]$ (4,7-(CH₃)₂-phen = 4,7diméthyl-1,10-phénanthroline).

Figure II.28: Variation thermique de χ^T_M en fonction de T pour le composé $[\text{Fe-5NO}_2\text{-sal-N}(1,4,7,10)]$.

Figure II.29 : Variation thermique de χ^T_M en fonction de T pour les complexes (1·MeOH et 2·MeOH).

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Trois catégories de l'infrarouge.

Tableau II.1 : Quelques exemples usuels d'orbitales hybrides.

Tableau II.2 : Les diagrammes d'énergie de quelques symétries.

Tableau II.3 : Variation de l'énergie de stabilisation due au champ cristallin ESCC en fonction du nombre d'électrons d a champ faible et fort.

Références

Bibliographique

Références bibliographiques :

- [1] http://www.fiskim.com/fiskim/classes-2016-2017/pcsia-pcsib-si-chimie/cours/complexation.pdf?fbclid=IwAR3LWDOpLkGrAOMQAsaCVNOoq48wVu-ueGVECOF3qdSKojGOQj-U_U72RaM consulte le 15/07/2020.
- [2] S. Mektouf et k. Souidi, "Synthèse de Nouveaux Complexes de Coordination", Mémoire de Master, Université d'Ain-Temouchent, 2018.
- [3] F. Dar Kebira, "Synthèses caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre," Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2013.
- [4] A. Henni, "Synthèses et Caractérisations des Ligands, Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux", Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2013.
- [5] F. Bahmid et S. Boukheira, "Complexation et activité antibactérienne des dérivés de l'acide cinnamique", Mémoire de Master, Université d'Adrar, 2017.
- [6] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Liaison_covalente_de_coordination?fbclid=IwAR0kguLyAJCcRxNj--U5iw0AaKQkQ_stNhK-wnt-rfDDEGHjtDLEICUhveM consulte le 16/07/2020.
- [7] [https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Complexe_\(chimie\)?fbclid=IwAR3HuKC4wEZ7Nn Cmzpf lpGQoZFmqNRSnayKqPSSS7g3Z6AX-OpMSHtOUefw](https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Complexe_(chimie)?fbclid=IwAR3HuKC4wEZ7Nn Cmzpf lpGQoZFmqNRSnayKqPSSS7g3Z6AX-OpMSHtOUefw) consulte le 16/07/2020.
- [8] W. Derafa, "synthèse de nouveau complexe de bases de schiff de métaux de transition non symétrique (manganèse ou fer) contenant un résidu molécule électrolymétrisable", Mémoire de Master, Université de Sétif.
- [9] A. Saidi et H. Aourag, "L'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition", Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2010.
- [10] F. Touri, "Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphorylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes", Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2012.
- [11] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-metal-transition-4685/> consulte le 29/05/2020.
- [12] F. Fenanir, "Synthèse Et Caractérisation De Nouvelles Molécules A Effet Thérapeutique Contenant Des Ligand (Base de Schiff)", Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2009.

- [13] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal_de_transition?fbclid=IwAR20CDTdeIXC0oTAaIFXJwkQ_QZnX4F82jWnLz_2J1UkaJ0avA_cJTcvEIg consulte le 18/07/2020.
- [14] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-cobalt-14793/> consulte le 29/05/2020.
- [15] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Cobalt?fbclid=IwAR0Em2pnAVG6NseGAIeluVcHh62tt7IwEt1zwYYZSQaXEIMHt3IekDnUaQ> consulte le 19/07/2020.
- [16] <https://national.udppc.asso.fr/index.php/component/content/article/40/381-cobaltpresentation> consulte le 29/05/2020.
- [17] https://www.passeportsante.net/fr/Nutrition/PalmaresNutriments/Fiche.aspx?doc=cobalt_nu&fbclid=IwAR2aMZt5R7rWr42ojydLOmWHwWE2iSLH4VI5ouSmdkVgigXJRG1uL9_I ndU consulte le 19/07/2020.
- [18] <https://www.periodni.com/ni.html> consulte le 01/06/2020.
- [19] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Nickel?fbclid=IwAR3gtIuTWvDs06g8UBvtfKdB0mIWzEF7L7QJtcJtdZgVFRuarvvIPlATdfs> consulte le 19/07/2020.
- [20] <https://www.britannica.com/science/copper/Principal-compounds> consulte le 02/06/2020.
- [21] A.M. Ababsa, "Élimination des métaux lourds par complexation ultrafiltration : étude expérimentale de l'ultrafiltration", Mémoire de Magister, Université de SoukAhras, 2013.
- [22] Mendham.Denney. Barnes et Thomas, analyse chimique quantitative de Vogel, 6^e Edition, 2000.
- [23] Burgot.J. L, chimie analytique et équilibres ioniques, 2^e Edition, Paris,2011.
- [24] T. Benlatreche, "Synthèse et Étude Structurale des Complexes à base de ligands azotés : Dérivés de la pyridine", Mémoire de Magister, Université Constantine.
- [25] [https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Ligand_\(chimie\)?fbclid=IwAR3Pvc_N2vzyoXW3mCs1bpgXChGK7xZ9bCbXgQ0w_dDAJhth7HkzKekDpUw](https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Ligand_(chimie)?fbclid=IwAR3Pvc_N2vzyoXW3mCs1bpgXChGK7xZ9bCbXgQ0w_dDAJhth7HkzKekDpUw) consulte le 22/07/2020.
- [26] A. Ahtirib, "Préparation et caractérisation physico-chimique des ligands azotés à base d'un composé organique", Mémoire de Master académique, Université de El-Oued, 2018.
- [27] B. Faure. Cours Licence de Chimie – Chimie Inorganique.2014-2015.sl.
- [28] I. Mostefai, "Synthèse et étude spectroscopie d'un nouveau ligand et son métal complexes

dérives des amines", Mémoire de Master, Université de Saida, 2015.

[29] F. Cherdoud, "Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et leurs application biologiques", Mémoire de Master académique, Université de M'sila, 2017.

[30] M.Bouchagour et S. Lakehal, "Etude Théorique Des Composes Organométalliques Combines A Des Ligands Bidentées", Mémoire de Master, Université de D'Oum El bouaghi, 2016.

[31] K. Boukebbous, "Étude de complexe métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénés", Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2009.

[32] R. Maouche et C.Kadi, "Complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec des bases de Schiff dérivées d'acides aminés : synthèse, caractérisation et propriétés biologiques", Mémoire de Master, Université de Bejaia,

[33]https://en.m.wikipedia.org/wiki/Macrocyclic_ligand?fbclid=IwAR3hNC9BIcezavPdwlnu7pC9un5Wn2HqtexiiOhdcZv-7hvLlz3_afC2_0 consulte le 23/07/2020.

[34]D. Abegg et P.Surriabre,protocol sur la Synthèse et chimie de coordination d'un macrocycl, Chimie minérale, 2008.

[35]<https://liec.univ-lorraine.fr/content/fiche-diffraction-rayons-x#:~:text=La%20Diffraction%20des%20Rayons%20X,de%20poudre%20ou%20de%20d%C3%A9p%C3%B4ts.&text=Le%20principe%20est%20le%20suivant,son%20d%C3%A9vi%C3%A9s%20par%20les%20atomes> consulte le 19/06/2020

[36] A.Christophe, "Diffraction des rayons X,Techniques et études des structures cristallines", Ressources scientifiques pour l'enseignement de la physique,lyon, 2009.

[37] F.Mecheri et R.Gheriani, " Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires", Mémoire de Master Académique, Université Ouargla, 2014.

[38] <http://loic.portelette.free.fr/Methodes/Dx/DiffractionX.htm> consulte le 30/09/2020.

[39]<https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/terminale-s/laspectroscopie/spectre-infra-rouge.html> consulte le 26/07/2020.

[40] S.Boukhalat, "Synthèse et Caractérisation d'une Nouvelle Série des Complexes M(II)-Azométhin-O-acétyle-β-D Glucosamine (Zn, Ni et Co)", Mémoire de Master académique,

Université de M'sila, 2018.

[41] <http://mirage.ticedu.fr/wp-content/uploads/2014/11/CoursIR.pdf> consulte le 10/06/2020

[42] https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/terminale-s/laspectroscopie/spectrometrie-ultraviolet-visible.html#chapitre_appareillage consulte le 13/06/2020.

[43] https://www.jove.com/v/10204/spectroscopie-ultraviolet-visible-uvvis?language=French&fbclid=IwAR3aXeTKgNMIwh8a_cAywS66q1BsiGQdvGbYHw5uRhV-kDzMdJ7BBqY8SBI consulte le 25/07/2020.

[44] <https://www.ribori-instrumentation.com/analyse-thermique/> consulte le 24/06/2020.

[45] H. Benslimane et F. Dergal, "Matériaux pigmentaires à base de 4-VP et du Mica – Etude de stabilité", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2016.

[46] M.H.Mohamedou Isselmou , " Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères ", Université Blaise Pascal, 2013.

[47] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique?fbclid=IwAR1i4nzqK3byQe6FLMktR_6xZLhqM-ZgRY1Ad3hSm2t4B4aI62SNNC7zr1A consulte le 27/07/2020.

[48] <https://www.ribori-instrumentation.com/thermogravimetrie-les-differentes-atg/> consulte le 26/06/2020.

[49] T. Guillon, "Calculs DFT et propriété électriques de complexes à transition de spin", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2007.

[50] E. Milin, "Transition de spin thermo- et photo-induite dans de nouveaux systèmes discrets, polynucléaires et polymériques", Thèse de Doctorat, Université de Bretagne, 2015.

[51] http://ressources.univlemans.fr/AccessLibre/UM/Pedago/chimie/01/04Chimie_descriptive/deug/pdf/Chimie_descriptive.pdf?fbclid=IwAR1gB3VAhGdFDjFDXs_FSovcTGgxB8ba8tIUxjWVKe8zqO8vesraIHR01wU consulte le 13/08/2020.

[52] https://scientificsentence.net/Equations/Chimie2/organique/index.php?key=yes&Integer=hybridations_sp consulte le 13/08/2020.

[53] <http://marsal.univtln.fr/Atodos/Ato1.htm#D%C3%A9but%20cours%20d'atomistique> consulte le 13/08/2020.

[54] https://nanopdf.com/download/master-de-chimie-chap-2_pdf?fbclid=IwAR3yy68PHLmBDnWfWQR0UKqBBXbXCTVSJqP5QlrmaNlygBiilIt7Ch4kM0 consulte le 13/08/2020.

[55] http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/04-Chimie_descriptive/res/Chimie_descriptive-el3d.pdf consulte le 13/08/2020.

[56] F.Z.Akika-Hallala, Cour sur la Théorie du champ cristallin et propriétés des complexes, Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel, 2018.

[57] <http://www.edu.upmc.fr/uel/chimie/elements1/apprendre/gcb.eld.fa.202.a2/content/access.htm#sommaire> consulte le 14/08/2020.

[58] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_du_champ_cristallin?fbclid=IwAR1DJwfiUGVzjfY3krMQ_ofIGxV0FSABgSM4evRlh1Nveg8EQBvF2B2JgTQ consulte le 14/08/2020.

[59] https://fr.qwe.wiki/wiki/Crystal_field_theory consulte le 14/08/2020.

[60] <http://www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/L2/205/205Chapitre3.pdf> consulte le 14/08/2020.

[61] https://www.aclg.be/Create/ConfigurationElectronique_CG/page_06.htm?fbclid=IwAR0CVkRrfwzihxOMb-zcYn3U2WiDrLJOZDfT5TkH0wpWoeuETMCol5HWBW0 consulte le 14/08/2020.

[62] https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_%C3%A0_la_m%C3%A9canique_quantique/Les_orbitales_atomiques consulte le 15/08/2020.

[63] http://mon.ftp.a.moi.chez-alice.fr/Ecole/LSM3/Chimie/Coord1.pdf?fbclid=IwAR0aZt65B4IoMgYA8Tmw2E1X8JJTqvF_BzWP1pdHF8tpQIKztxhBZJF_cY consulte le 15/08/2020.

[64] A.K. Khaldoun, "Étude du phénomène de la transition de spin dans les couches ultra-minces à l'aide des plasmons de surface", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2014.

[65] A. Abderazak, "Synthèse, Caractérisation et Etude des Propriétés Magnétiques des Complexes de Coordination à Ligands Polydentates", Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2017.

[66] S. Hasnia et B. Houari, "Étude théorique des états excités d'une série de complexes

d'iridium contenant un ligand 2-phenyl-5-nitropyridy », Mémoire de Master, Université de Saïda, 2015.

[67] http://uel.unisciel.fr/chimie/elements1/elements1_ch02/co/apprendre_ch2_2_5_3.html#:~:text=A%20chaque%20configuration%20%C3%A9lectronique%2C%20on,rapport%20%C3%A0%20la%20sym%C3%A9trie%20sph%C3%A9rique.&text=Dans%20un%20complexe%20sph%C3%A9rique%2C%20l,prise%20comme%20z%C3%A9ro%20d'%C3%A9nergie. Consulte le 17/08/2020.

[68] R. Maouche et C.Kadi, "Complexes à transition de spin", Mémoire de Licence, Université de Bejaia, 2014.

[69] https://fr.qwe.wiki/wiki/Jahn%E2%80%93Teller_effect consulte le 18/08/2020.

[70] G. Bebga, MC, Cour UE CHM 410 : Chimie de coordination et synthèses inorganiques, Université de Yaoundé.

[71] <http://www.edu.upmc.fr/uel/chimie/elements1/sevaluer/gcb.eld.ea.301.a2/content/access.htm> consulte le 19/08/2020.

[72] A. Grosjean, "Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multi-échelles", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2013.

[73] M. Marchivie, "Approche structurale du phénomène de transition de spin par diffraction des rayons X sous contraintes (T, P, hv)", Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2003.

[74] A.Ghaoui, "Étude des propriétés magnétiques du modèle de Heisenberg par la méthode de développement en séries", Mémoire de Master, Université de Tébessa, 2016.

[75] M. Boudjerda, "Étude d'un isolateur coplanaire en bande X pour des applications télécoms", Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2012.

[76] A. Belaid, "Algorithme de Métropolis pour le modèle $\frac{1}{2}$ XY de Heisenberg à deux dimensions", Mémoire de Master, Université de Saïda, 2018.

[77] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ferromagn%C3%A9tisme> consulte le 27/08/2020.

[78] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Antiferromagn%C3%A9tisme#:~:text=L'antiferromagn%C3%A9tisme%20est%20une%20propri%C3%A9t%C3%A9,antiparall%C3%A8le%20des%20moments%20magn%C3%A9tiques%20atomiques.> Consulte le 27/08/2020.

[79] F. Issaoui, "Étude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de

transition sous forme de poudre (AúBOα) et monocristaux (RMX¥). Matériaux", Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2012.

[80] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ferrimagn%C3%A9tisme> consulte le 27/08/2020.

[81] http://agregationchimie.free.fr/fichiers/complexes_master.pdf?fbclid=IwAR0sDh7yLOBTfj7NQp8tk1YPtayCNSJUXEbnLaBNGTPnbC6Vz1exazyJpGY consulte le 28/08/2020.

[82] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Diagrammes_de_TanabeSugano?fbclid=IwAR003ubEb9-W9Dwd7b4agwzLqf5zFdVwgnah1KhQ0J6CD610AiPjr3c2g consulte le 29/08/2020.

[83] S.C. Santamaria, "Dépôt en couches minces et nano-structuration de complexes bistables à transition de spin et à transfert de charge : élaboration et propriétés physiques", Thèse de Doctorat, Université Toulouse, 2007.

[84] G. Félix, "Étude du phénomène de la transition de spin dans les solides moléculaires à l'échelle nanométrique", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2014.

[85] G. Chastanet, "Photomagnétisme de matériaux à transition de spin", Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2002.

[86] M. Mikolasek, "Étude de la dépendance en taille des propriétés physiques des composés à transition de spin", Thèse de Doctorat, Université de toulouse, 2016.

[87] L. Moulet, "Designs rationnel et exploratoire de nanoparticules à transition de spin", Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2015.

[88] S. Zein, "Études Théoriques des Composés à Transition de Spin mono- et bi-nucléaires", Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2005.

[89] M. Hervé Daubric, "Étude par R.P.E. des transitions de spin de l'ion Fe²⁺ dans les cristaux polymères ([Fe (NH₂TRZ)₃] (NO₃)₂) et moléculaires ([Fe(PMBIA)₂(NCS)₂] ; [Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂])", Thèse de Doctorat, université de Bordeaux, 2001.

[90] S. Zouaoui, "Synthèse, Caractérisation et Propriétés Magnétiques de Complexes de Coordination à Structures Polymériques", Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2012.

[91] E.Milin, S.Belaid, V.Patinec, S.Tiriki, G.Ghastanet et M.Marchivie, "Dinuclear Spin_Crossover Complexes Based on Tetradentate and Bridging Cyanocarbanion Ligands", Inorg. Chem. 2016, 55, 9038–9046.