

**Mémoire de Master**

Présenté par :

- BOUDJEMA Ouarda
- OATMANI Katia

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

*Spécialité : Chimie analytique*

*Thème :*

**Synthèse et caractérisation par spectroscopie IR de  
composés de coordination du nickel en présence de  
ligands carboxyliques et azotés**

**Soutenu le : 08/07/2023**

**Devant le jury composé de :**

<b>Nom &amp; Prénom</b>	<b>Département d'affiliation</b>	<b>Qualité</b>
BELABBAS Imad	Chimie	Président
IMLOUL Tayakout	Chimie	Examinatrice
BENMERAD Belkacem	Chimie	Encadrant

## **Remerciements**

*D'abord nous tenons à remercier le bon Dieu Tout Puissant pour nous avoir donné la force et la patience et de nous avoir gardés en bonne Santé pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons également à exprimer notre vif remerciement à notre promoteur, **Mr. Benmerad Belkacem**, pour son aide, ses précieux conseils, sa disponibilité, son encouragement et pour sa contribution dans la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier les membres de jury, le président : **Mr Belabbas Imad** pour avoir accepté d'évaluer ce travail et **Mme. Imloul Tayakout** pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail.*

*Nous vifs remerciements à, Melle **Azzoug Celia**, ainsi que, Melle **Zamouchi Imane**, Pour leur aide si précieuse dans la réalisation de ce mémoire.*

*Un gros merci à nos chers parents.*

*Enfin, nos remerciements chaleureux au personnel des laboratoires pédagogiques du Département de Chimie pour leur aide et leur accueil, aussi à toute la promotion chimie analytique et nos chères camarades et collègues.*

## *Dédicace*

*Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu tout puissant pour nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour accomplir ce travail.*

*A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi cher papa.*

*A la source de mes efforts, ma motivation, celle qui m'a accompagné avec ses prières, à toi chère maman.*

*J'ai le grand plaisir de dédier ce travail :*

*A ma **grand-mère** maternelle.*

*A mes deux frères : **Boualem** et **Ilyas**.*

*A mes sœurs : **Zineb**, **Kahina**, **Nesrine**, **Lynda**.*

*A mes neveux : **Samy**, **Bouzide**, **Zakaria**, **Younes**.*

*A mon futur mari : **Salah**.*

*A ma **belle-famille**.*

*A mes chères copines : **Amel**, **Katia**.*

***Boudjema Ouarda.***

# *Dédicace*

*Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu tout puissant pour nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour accomplir ce travail.*

*Au cher qui a resté dans mon cœur, qui a sacrifier pour que je réussis, tu as été et tu resteras toujours dans mon cœur, paix à ton âme, mon cher **papa**.*

*À ma mère, A la source de mes efforts, ma motivation, celle qui m'a accompagné avec ses prières, à toi chère **maman**.*

*A mes chers frères qui m'ont soutenu, **Aïmad Haní Abdou**, merci.*

*Je tiens à remercier mes amie **Ilham** et **Ouarda** pour leur aide et leur soutien.*

*A mon cher ami les mots de remerciement ne vous rendent pas, merci beaucoup pour vos efforts, et vos aides a.*

*Oatmani Katia*

## Liste des abréviations et symboles

DRX : diffraction des rayons X.

IR : infra-rouge.

A.glutr : acide glutarique.

A.glutm : acide glutamique.

A.citr : acide citrique.

A.adip : acide adipique.

A.suc : acide succinique.

Bipy : 2,2'-bipyridine.

Phen : 1,10-phénanthroline.

Manip : manipulation.

°C : degré Celsius.

g : gramme.

mol : mole

cm : centimètre

BO : code de la manipulation (Boudjema, Oatmani)

$\nu$ : vibration d'élongation.

$\nu_{as}$  : vibration d'élongation asymétrique.

$\nu_s$  : vibration d'élongation symétrique

$\delta$  : vibration de déformation

## Liste des figures

### Chapitre I

**Figure I.1** : Chlorure de nickel.

**Figure I.2** : Nitrate de nickel.

**Figure I.3** : Schéma du montage du chauffage à reflux

**Figure I.4** : Schéma d'un autoclave en acier

**Figure I.5** : Les zones du spectre infrarouge

### Chapitre II

**Figure II.1** : Balance analytique

**Figure II.2** : Agitateur magnétique

**Figure II.3** : Bain à ultrasons **Elma**

**Figure II.4** : Montage à reflux **Electromantle MV**

**Figure II.5** : Autoclave

**Figure II.6** : Etuve **memmert**

**Figure II.7** : Spectromètre infrarouge Perkin Elmer (Spectrum two)

**Figure II.8** : Différentes étapes du protocole de la méthode sous reflux

**Figure II.9** : Montage de la méthode sous reflux

**Figure II.10** : Les solutions de départ

**Figure II.11** : Les précipités récupérés

**Figure II.12** : Différentes étapes du protocole de la méthode hydrothermale.

**Figure II.13** : Les solutions récupérées

**Figure II.14** : Les cristaux BO21 sous microscope optique

### Chapitre III

**Figure III.1** : Spectre IR du composé BO6

**Figure III.2** : Spectre IR du composé BO7

**Figure III.3** : Spectre IR du composé BO8

**Figure III.4** : Spectre IR du composé BO9

**Figure III.5** : Spectre IR du composé BO10

**Figure III.6** : Spectre IR du composé BO11

**Figure III. 7** : Spectre IR du composé BO12

**Figure III.8** : Spectre IR du composé BO13

**Figure III.9** : Spectre IR du composé BO14

**Figure III.10** : Spectre IR du composé BO15

**Figure III.11** : Spectre IR du composé BO16

**Figure III.12** : Spectre IR du composé BO17

**Figure III.13** : Spectre IR du composé BO18

**Figure III.14** : Spectre IR du composé BO24

## Liste des tableaux

### Chapitre II

**Tableau II.1** : Les réactifs utilisés.

**Tableau II.2** : Les masses des réactifs ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) / 2,2'-bipyridine)

**Tableau II.3** : Les masses des réactifs ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /1,10-phénanthroline)

**Tableau II.4** : Les masses des réactifs ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /1,10-phénanthroline)

**Tableau II.5** : Les masses des réactifs ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /2,2'-bipyridine)

**Tableau II.6** : Les masses des réactifs ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /1,10-phénanthroline)

**Tableau II.7** : Les masses des réactifs ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /2,2'-bipyridine)

### Chapitre III

**Tableau III.1** : Mode de coordination du composé BO6

**Tableau III.2** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO6

**Tableau III.3** : Mode de coordination du composé BO7

**Tableau III.4** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO7

**Tableau III.5** : Mode de coordination du composé BO8

**Tableau III.6** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO8

**Tableau III.7** : Mode de coordination du composé BO9

**Tableau III.8** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO9

**Tableau III.9** : Mode de coordination du composé BO10

**Tableau III.10** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO10

**Tableau III.11** : Mode de coordination du composé BO11

**Tableau III.12** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO11

**Tableau III.13** : Mode de coordination du composé BO12

**Tableau III.14** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO12

**Tableau III.15** : Mode de coordination du composé BO13

**Tableau III.16** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO13

**Tableau III.17**: Mode de coordination du composé BO14

**Tableau III.18** : Attribution des bandes caractéristique IR du composé BO14

**Tableau III.19** : Mode de coordination du composé BO15

**Tableau III.20** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO15.

**Tableau III.21** : Mode de coordination du composé BO16

**Tableau III.22** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO16

**Tableau III.23** : Mode de coordination du composé BO17



**Tableau III.24** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO17

**Tableau III.25** : Mode de coordination du composé BO18

**Tableau III.26** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO18

**Tableau III.27** : Mode de coordination du composé BO24

**Tableau III.28** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO24

# Sommaire

Sommaire	
Remerciements	
Dédicace	
Liste des abréviations et symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Partie bibliographique	
Chapitre I : Généralités sur les composés de coordination, leurs synthèses et les techniques de caractérisation	
I.1- Les complexes de coordination.....	2
I.1.1- Définition.....	2
I.1.2- Polymère de coordination.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.1.3- Les ligands.....	3
I.1.3.1- Définition .....	3
I.1.3.2- Les acides carboxyliques.....	3
I.1.3.3- Les ligands utilisés .....	3
I.1.4- L'élément de transition nickel .....	5
I.1.4.1- La géométrie des complexes de Ni (II) .....	5
I.1.4.2- Les sels utilisés sont .....	6
I.2- Les méthodes de synthèses .....	6
I.2.1- Le chauffage à reflux.....	6
I.2.1.1- Définition .....	6
I.2.1.2- Le montage de chauffage à reflux .....	7
I.2.2- La synthèse hydrothermale.....	7
I.2.2.1- Définition .....	7
I.2.2.2- Les récipients utilisés .....	8
I.3- La spectroscopie infrarouge.....	8
I.3.1- Définition.....	8
I.3.2- Le principe.....	9
I.3.3- Interprétation du spectre IR .....	9
Partie expérimentale	
Chapitre II : Les dispositifs expérimentaux	
II.1-Introduction .....	13

II.2-Matériels, appareils utilisés .....	13
II.2.1- Balance .....	13
II.2.2- Agitateur magnétique .....	13
II.2.3- Bain à ultrasons .....	14
II.2.4- Montage à reflux .....	14
II.2.5- Autoclave .....	15
II.2.6- Etuve.....	15
II.2.7- Spectromètre Infrarouge (IR) .....	16
II.3- Verreries et réactifs utilisées .....	16
II.4- Méthodes de synthèse utilisées .....	18
II.4.1- Synthèse sous reflux.....	18
II.4.2- La synthèse hydrothermale.....	22
II.4.2.1- En présence de la 1,10-phenanthroline .....	23
II.4.2.2- En présence de la 2,2'-bipyridine .....	24
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1- Introduction.....	25
III.2- Composés obtenus par chauffage sous reflux.....	26
III.2.1- Le glutamate de nickel .....	26
III.2.2- Le citrate de nickel.....	27
III.2.3- L'adipate de nickel.....	28
III.2.4- Le succinate de nickel.....	30
III.2.5- Le succinate de nickel.....	32
III.2.6- Le citrate de nickel.....	33
III.2.7- L'adipate de nickel.....	35
III.2.8- Le glutamate de nickel .....	36
III.3- Composés obtenus par la synthèse hydrothermale .....	38
III.3.1- Le succinate de nickel.....	38
III.3.2- Le glutarate de nickel.....	40
III.3.3- Le glutamate de nickel .....	41
III.3.4- L'adipate de nickel.....	43
III.3.5- Le citrate de nickel.....	44
III.3.6- Le glutarate de nickel.....	46
Conclusion générale .....	49

# Introduction générale

La chimie des complexes de coordination n'a cessé de susciter l'intérêt de nombreux chercheurs depuis plusieurs décennies. La chimie de coordination s'est développée à partir de la théorie d'Alfred Werner sur les liaisons chimiques, publiée au début de l'année 1893 [1]. En fait, les complexes de coordination sont des assemblages polyatomiques constitués d'un atome central (métal) autour duquel des atomes, ions ou molécules sont liés par coordination, ces coordinats sont appelés ligands. La chimie des complexes avec les métaux de transition a toujours été un sujet intéressant pour ses diverses applications.

Dans ce travail qui rentre dans le cadre d'un mémoire de Master, nous avons utilisé des ligands issus de la déprotonation d'acides polycarboxyliques et de ligands azotés. Nous avons choisi le nickel comme métal central. Les composés de coordination obtenus ont été préparés par deux méthodes de synthèse, chauffage sous reflux et par voie hydrothermale. Ils ont été caractérisés essentiellement par spectroscopie d'absorption infrarouge en utilisant le rayonnement infrarouge moyen allant de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Nous nous sommes intéressés aux composés de coordination hétéroleptique, constitués de deux ligands, un ligand dicarboxylique ou tricarboxylique et d'un ligand azoté, en l'occurrence la 1,10-phénanthroline et la 2,2'-bipyridine.

Notre travail est réparti en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, une définition générale des composés de coordination est donnée. Les méthodes de synthèses utilisées, qui sont la voie hydrothermale et le chauffage sous reflux, sont également décrites. Une description succincte de la spectroscopie infrarouge est présentée.

Le second chapitre est consacré à une brève description du matériel et des appareils utilisés. Une énumération de la verrerie et des différents réactifs utilisés. Ainsi qu'une présentation du protocole de synthèse de chaque composé obtenu.

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation et à la discussion des résultats obtenus de l'étude des composés de coordination avec comme ligand azoté la 1,10-phénanthroline.

L'interprétation des résultats obtenus avec la 2,2'-bipyridine ne sera pas présentée dans ce mémoire.

Enfin nous terminerons notre manuscrit par une conclusion en rappelant les principaux résultats.

# **Partie bibliographique**

**Chapitre I : Généralités sur les  
composés de coordination, leurs  
synthèses et les techniques de  
caractérisation**



## I.1- Les complexes de coordination

### I.1.1- Définition

Un complexe de coordination est formé à partir d'un atome ou plus généralement d'un ion central, très souvent métallique, appelé centre de coordination. Ces complexes peuvent être monométalliques (mononucléaire) ou polymétallique (polynucléaire). La charge peut être positive, négatif ou neutre. La formule générale du complexe est :



**M** : atome central (métal).

**L** : ligand qui apporte une paire d'électrons au métal.

**X** : ligand qui apporte qu'un électron au métal.

**z** : charge du complexe.

**l** : nombre de ligands de type L coordonnés.

**x** : nombre de ligands de type X coordonnés

Les complexes se forment par association d'un ou plusieurs ligands avec les métaux de transition.

Toutes les bases au sens de Lewis sont des ligands L. Cependant, la paire d'électrons n'est pas obligatoirement libre. Elle peut être issue d'une liaison  $\pi$ , il est même possible dans certains cas que les deux électrons de la liaison soient issus d'une liaison  $\sigma$ .

Par contre, les ligands X sont des ligands qui n'apportent qu'un électron au complexe de coordination. La liaison métal-ligand dans ce cas nécessite un électron issu du métal. Ce sont généralement les halogènes ou des radicaux.

### I.1.2- Polymère de coordination

Le terme "polymère de coordination" a été mentionné pour la première fois en 1967 par John C. Bailar Jr. professeur émérite de chimie inorganique à l'université de l'Illinois. Il est considéré comme étant le père de la chimie de coordination aux Etats-Unis. Il l'a utilisé pour comparer les polymères organiques aux composés inorganiques, qui peuvent être considérés comme des espèces macromoléculaires [2].

Un polymère est défini comme une molécule de haut poids moléculaire formée en répétant des unités monomères qui sont liées de manière covalente. Un polymère de coordination est un système infini composé d'ions métalliques et de ligands organiques, en tant que blocs de construction principaux, maintenus ensemble par des liaisons de coordination et d'autres liaisons chimiques faibles.

Les réseaux de polymères de coordination peuvent être construits dans différentes dimensions en utilisant la riche classe d'ions métalliques du tableau périodique d'une part et les molécules organiques avec des atomes donneurs d'autre part [3].

### I.1.3- Les ligands

#### I.1.3.1- Définition

C'est un atome, un ion ou une molécule pouvant donner des électrons par une liaison de coordination lui permettant ainsi de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux.

Les ligands peuvent être :

- ❖ Des ions moléculaires organiques.
- ❖ Des ions constitués d'un seul atome.
- ❖ Des espèces moléculaires neutres.

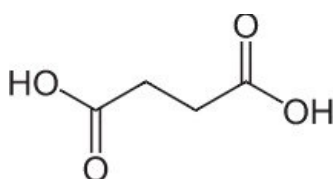
Le terme de coordinat (ligand) est le plus souvent utilisé en chimie de coordination et en chimie organométallique. Les acides carboxyliques et particulièrement les dicarboxyliques constituent un exemple assez édifiant de ligand présentant une facilité à se lier à différents métaux de transitions avec une variété de mode de coordination (monodentate, polydentate, chélatant et pontant).

#### I.1.3.2- Les acides carboxyliques

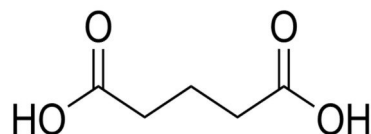
Ce sont des composés organiques avec une ou plusieurs groupes fonctionnel carboxyle. Dans le cas des acides dicarboxylique aliphatique, leur formule générale est de la forme HOOC-R-COOH, où les deux fonctionnalités acides carboxyliques sont toujours situées aux extrémités de la chaîne carbonée. Les acides carboxyliques possédant moins de huit atomes de carbones sont liquides dans les conditions normales de températures et de pression. Le groupement fonctionnel acide carboxylique est polaire et peut se lier avec d'autres molécules par liaisons hydrogène. Ce qui les rend solubles dans l'eau particulièrement les acides carboxyliques avec moins des cinq atomes de carbone.

#### I.1.3.3- Les ligands utilisés

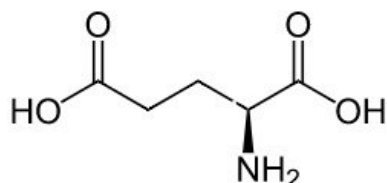
- a- Acide succinique :** L'acide succinique ou acide butane-1,4-dioïque est un diacide carboxylique aliphatique de formule brute  $C_4H_6O_4$



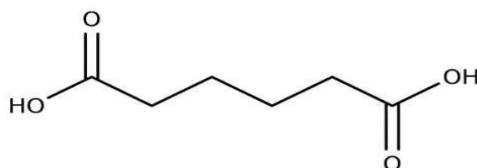
**b- Acide glutarique :** L'acide glutarique est un diacide carboxylique aliphatique, dénommé également acide pentane-1,5-dioïque et de formule brute  $C_5H_8O_4$ .



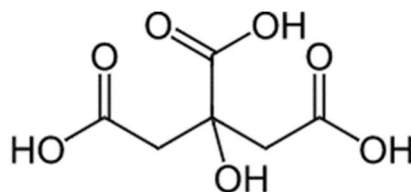
**c- Acide glutamique :** L'acide glutamique, ou glutamate sous la forme anionique, est un acide  $\alpha$ -aminé sa formule brute  $C_5H_9NO_4$ .



**d- Acide adipique :** L'acide adipique ou acide-1,6-hexanedioïque est un diacide carboxylique aliphatique. Il est utilisé principalement pour la fabrication du nylon sa formule brute  $C_6H_{10}O_4$ .

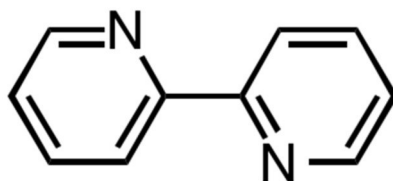


**e- Acide citrique :** L'acide citrique est un acide tricarboxylique  $\alpha$ -hydroxylé présent en abondance dans le citron, d'où son nom, sa formule brute  $C_6H_8O_7$ .



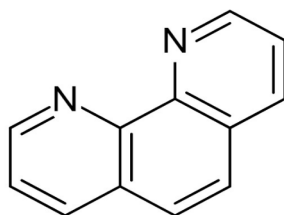
#### f- 2,2'-Bipyridine

La 2,2'-bipyridine (en abrégé Bipy ou Bpy) est un composé de formule  $C_{10}H_8N_2$ . C'est un solide cristallin inflammable, blanc, à base de bipyridine et il est pratiquement insoluble dans l'eau.



**g- 1,10-phénanthroline**

La 1,10-phénanthroline ou orthophénanthroline est un composé organique de formule moléculaire  $C_{12}H_8N_2$  composé de trois cycles aromatiques adoptant la configuration du phénanthrène. Les deux cycles opposés contiennent des atomes d'azote opposés. Il appartient au groupe des ligands bidentés.

**I.1.4- L'élément de transition nickel**

Le nickel (Ni) est un élément du tableau périodique ayant le numéro atomique 28.

Son degré d'oxydation le plus commun est II. Il présente également mais rarement les degrés d'oxydation -II, -I, I, III et IV.

Les solutions aqueuses des ions Ni (II) présentent une multitude de coloration qui dépend entre autres des ligands et des anions liés au nickel. Les sels de nickel comme  $NiBr_2$  sont jaune alors que  $NiI_2$  est noir. Un nombre important de sels de nickel (II) dissous dans l'eau ont la couleur vert de l'ion  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Quand ils sont anhydres, ils sont jaune ou de nuance verte plus claire. Lorsqu'ils sont dissous dans l'ammoniac, les solutions sont bleues ou violettes du fait de la formation des ions complexes  $[Ni(NH_3)]^{2+}$ .

**I.1.4.1- La géométrie des complexes de Ni (II)**

Les complexes de Ni présentent généralement les géométries suivantes :

- Plan carré ( $dsp^2$ ) : ce type de complexes ont une coloration rouge, brun ou jaune, par exemple  $[Ni(CN)_4]^{2-}$
- Tétraédrique ( $sp^3$ ) : les complexes Ni (II) de structure tétraédrique sont le plus souvent bleu ou vert, par exemple  $[Ni(Cl)_4]^{2-}$
- Octaédrique ( $sp^3d^2$ ) : par exemple  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$  ou  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

Les complexes de Ni (II) ne sont pas faciles à oxyder en complexes de Ni (III) contrairement aux complexes de Co (II) et de Fe (II).

### I.1.4.2- Les sels utilisés

**a- Le chlorure de nickel :** est un sel de nickel de formule chimique  $\text{NiCl}_2$ . Sa forme anhydre est jaune-brune, mais on le rencontre plus fréquemment sous sa forme hexahydraté  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qui est verte et il est connue aussi en forme dihydraté.



Figure I.1 : chlorure de nickel.

**b- Le nitrate de nickel :** est le composé inorganique  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ou tout hydrate de celui-ci. La forme anhydre n'est pas couramment rencontrée, ainsi le « nitrate de nickel » fait généralement référence au nitrate de nickel (II) hexahydraté.



Figure I.2 : Nitrate de nickel.

## I.2- Les méthodes de synthèses

### I.2.1- Le chauffage à reflux

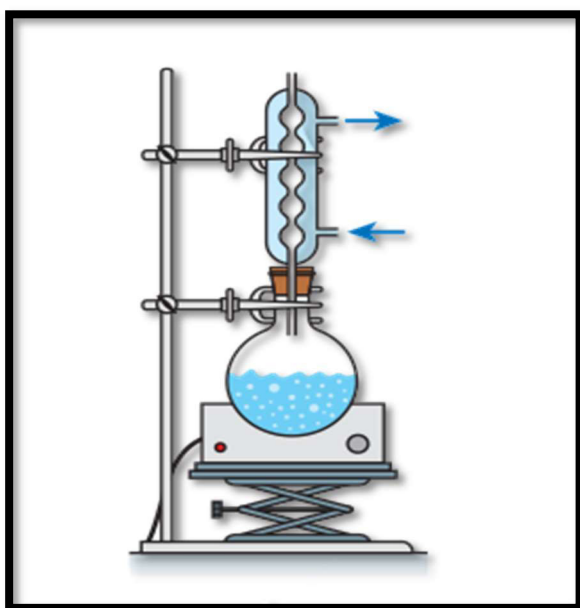
#### I.2.1.1- Définition

Le chauffage à reflux consiste à porter un mélange réactionnel à ébullition, ce qui permet de favoriser des réactions chimiques dans lesquelles la température est un facteur cinétique.

Le reflux empêche la perte de réactifs et de produits par évaporation. Au sein du réacteur (souvent un ballon), certaines espèces chimiques s'évaporent du fait de l'augmentation de la

température. Ces espèces sont ensuite refroidies lorsqu'elles atteignent le réfrigérant. Deux types de réfrigérant peuvent être utilisés, il s'agit de réfrigérant à air ou réfrigérant à eau. Un réfrigérant à air possède une circulation d'air qui permet de refroidir la vapeur produite. Dans un réfrigérant avec circulation d'eau, l'eau froide s'écoule en continu à travers le réfrigérant et lorsqu'elle entre en contact avec les parois, le gaz se refroidit et se liquéfie sous forme de gouttelettes sur les parois du réfrigérant, pour finalement retourner dans le ballon.

### I.2.1.2- Le montage du chauffage à reflux



- ✓ Réfrigérant à boules à eau.
- ✓ Pince plate (pour maintenir le ballon et le réfrigérant en position verticale). Ballon monocol (ou ballon à fond rond). Chauffe ballon.
- ✓ Support elevateur.
- ✓ Deux tuyaux pour la circulation d'eau (entrée. Sortie).
- ✓ Une potence.

Figure I.3 : Schéma du montage du chauffage à reflux.

## I.2.2- La synthèse hydrothermale

### I.2.2.1- Définition

La synthèse hydrothermale est une technique utilisée pour cristalliser des substances à partir d'une solution aqueuse contenant des réactifs à haute température et haute pression de vapeur.

Le terme « hydrothermal » est d'origine géologique.

La synthèse hydrothermale peut être définie comme une méthode de synthèse monocristalline qui repose sur la solubilité des réactifs dans l'eau chaude sous haute pression. La croissance des cristaux a lieu dans un récipient en téflon placé dans une enceinte appelée autoclave, qui consiste en un récipient en acier, sous pression.

En général, il s'agit d'une technique de cristallisation directe de matériaux à partir de solutions aqueuses grâce à un bon contrôle des variables thermodynamiques (température, pression, composition, etc.) [4].

Un grand nombre de polymères de coordination ont été obtenus par synthèse hydrothermale quand le solvant utilisé est l'eau et par synthèse solvothermale quand il s'agit d'un autre solvant.

### I.2.2.2- Les récipients utilisés

Les autoclaves sont utilisés comme récipients de cristallisation. Ce sont généralement des cylindres en acier à paroi épaisse avec des joints hermétiques qui doivent résister à des températures et des pressions élevées pendant de longues périodes. De plus, la partie de l'autoclave en contact avec les réactifs, les produits et les solvants doit être d'un matériel chimiquement inerte. Des inserts de protection sont couramment utilisés pour empêcher la corrosion des cavités internes des autoclaves. Ceux-ci peuvent avoir la même forme que l'autoclave et s'insérer dans la cavité interne (inserts de contact), ou ils peuvent être des inserts "flottants" qui n'occupent qu'une partie de l'espace interne de l'autoclave. Les inserts peuvent être fabriqués à partir de fer sans carbone, de cuivre, d'argent, d'or, de platine, de titane, de verre (ou de quartz) ou de téflon, selon la température et la solution utilisée.

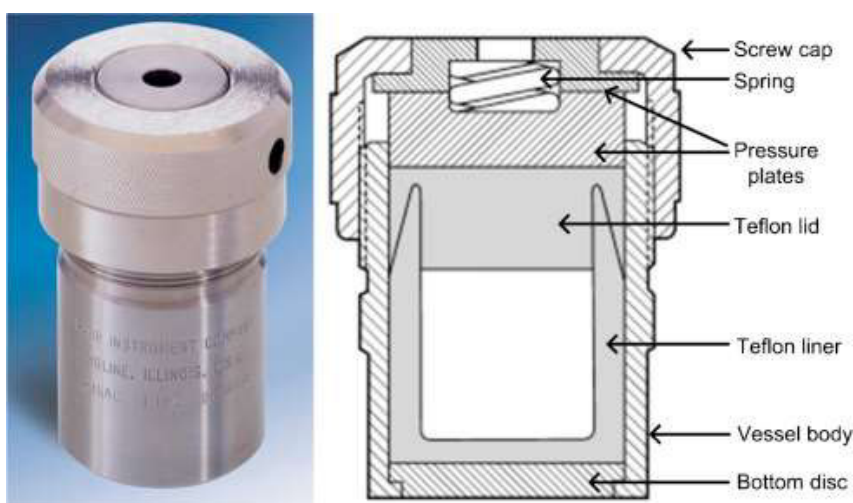


Figure I.4 : Schéma d'un autoclave en acier.

## I.3- La spectroscopie infrarouge

### I.3.1- Définition

L'infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique avec des longueurs d'onde plus longues que la lumière visible et plus courtes que les micro-ondes.

Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes permettant de distinguer les molécules organiques et inorganiques par leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes vibrationnels (élongation, déformations) caractéristiques des liaisons chimiques. Par conséquent, en comparant simplement le

rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon, nous pouvons déterminer les caractéristiques chimiques les plus importantes présentes dans l'échantillon.

### **I.3.2- Le principe**

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée par trois domaines :

- ✓ Le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (0,7-2,5 m en longueurs d'onde).
- ✓ L'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5-25 m).
- ✓ L'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10  $\text{cm}^{-1}$  (25-1000 m).

L'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, la détection ultérieure de ce rayonnement après interaction avec la matière et la réalisation d'une analyse spectrale (par transmission ou réflexion) font l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intra-moléculaires.

La préparation d'un échantillon pour l'enregistrement des spectres infrarouges est une étape critique qui dépend de l'état physique et de la quantité de matière. Il est clair que l'acquisition de spectres d'échantillons solides, qu'ils soient sous forme de poudre, de liquide ou de film mince, ces situations ont en commun que le signal infrarouge enregistré est suffisamment puissant pour être utilisable. Le moyen le plus simple d'enregistrer le spectre IR d'un échantillon est de procéder à la transmission si l'échantillon n'absorbe pas complètement le rayonnement dans la région spectrale d'intérêt.

### **I.3.3- Interprétation du spectre IR**

L'interprétation de ce spectre consiste à faire correspondre les bandes d'absorption avec les liaisons chimiques correspondantes, et par extension les groupes caractéristiques de la molécule.



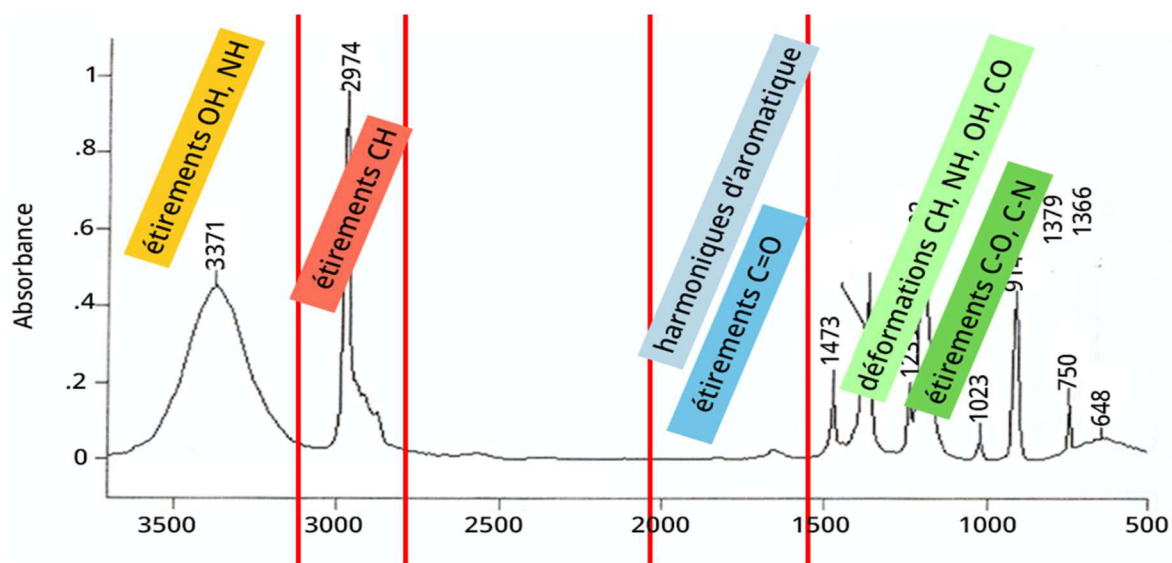


Figure I.5 : Les zones du spectre infrarouge.

- ❖ La première étape utile pour l'interprétation des spectres est l'analyse de son apparence générale :
  1. Identifier le type d'échantillon : une poudre, un liquide ou un gaz
  2. Observer l'allure des pics : intenses, larges, fins, etc.
- ❖ La seconde étape est de comparer la position des vibrations avec les tables d'interprétation existantes.
- ❖ La position des pics dépend de la force de la liaison entre les deux atomes.
- ❖ Démarrer par les pics aux hauts nombres d'onde et confirmer les étirements par leurs déformations associées.

# Partie expérimentale

# Chapitre II : Les

# dispositifs expérimentaux

## II.1-Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les dispositifs expérimentaux utilisés dans notre travail. Nous allons également décrire en détail les protocoles de synthèses que nous avons réalisé.

## II.2-Matériels, appareils utilisés

### II.2.1- Balance

Les pesées des réactifs ont été réalisées à l'aide d'une balance de marque **KERN ACS 220-4** (220 g), de précision égale à 0,0001g.



**Figure II.1** : Balance analytique.

### II.2.2- Agitateur magnétique

L'agitateur magnétique chauffant est un appareil permettant de mélanger deux ou plusieurs composants de façon homogène. Il est très utilisé en laboratoire pour homogénéiser une solution à doser, accélérer la dissolution.



**Figure II.2** : Agitateur magnétique.

### II.2.3- Bain à ultrasons

Le bain à ultrasons utilisé est de marque **Elma**.



**Figure II.3 :** Bain à ultrasons Elma.

### II.2.4- Montage à reflux

Pour les synthèses sous reflux : nous avons utilisé essentiellement un chauffe-ballon de marque **Electromantle MV**, un ballon bicol afin d'introduire un thermomètre et un réfrigérant droit.



**Figure II.4 :** Montage à reflux Electromantle MV.

### II.2.5- Autoclave

L'autoclave est composé d'un récipient en téflon et d'un revêtement en acier inoxydable, le volume de l'autoclave de synthèse hydrothermale : 25 mL.



**Figure II.5 :** Autoclave.

### II.2.6- Etuve

L'étuve a été utilisée afin de réaliser les synthèses hydrothermales. Les mélanges réactionnels ont été portés et maintenus à une température de 120 °C pendant 03 jours. Puis lors de la phase de refroidissement, la diminution de la température s'est effectuée par palier de 2 °C et de 6 °C, afin de favoriser la formation de cristaux de bonne qualité.

L'étuve a également été utilisée lors des synthèses sous reflux, les solutions récupérées y ont été maintenues à une température de 45 °C. L'étuve utilisée est de marque **memmert**.



**Figure II.6 :** Etuve memmert.

### II.2.7- Spectromètre Infrarouge (IR)

Le spectromètre infrarouge utilisé pour caractériser les produits obtenus est de marque Perkin Elmer (Spectrum two).

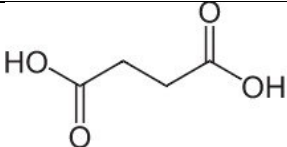
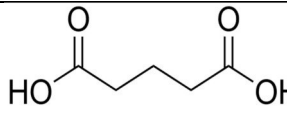
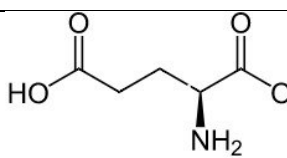
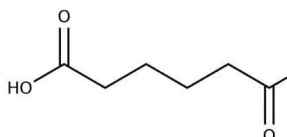
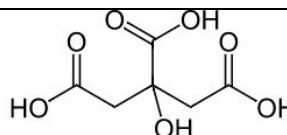
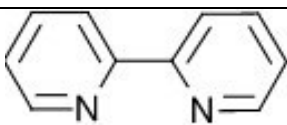
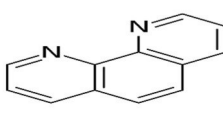


**Figure II.7 :** Spectromètre infrarouge Perkin Elmer (Spectrum two).

### II.3- Verreries et réactifs utilisés

- Bêchers (100 mL, 50 mL, 25 mL).
- Spatule.
- Thermomètre.
- Verre de montre.
- Eprouvette.
- Ballon bicol 250 mL.
- Barreau magnétique.
- Réfrigérant.
- Papier filtre.
- Pierre ponce.

Tableau II.1 : Les réactifs utilisés

Noms des réactifs	Formule brute	Formule développée	Masse molaire (g/mol)	T. fusion (°C)	Aspect
Acide succinique	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>		118,09	185	Solide cristallin incolore
Acide glutarique	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>		132,11	98	Solide cristallin incolore
Acide glutamique	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>		147,13	98	Poudre fine incolore
Acide adipique	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		146,14	152,1	Solide cristallin incolore
Acide citrique	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>		192,12	153	Solide cristallin incolore
2,2'-bipyridine	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		156	70	Solide cristallin incolore
1,10-phénanthroline	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> . HCl.H <sub>2</sub> O		234,68	93	Solide cristallin rose
Chlorure de Ni	NiCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O		237,69	1001	Cristaux vert
Nitrate de Ni	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O		290,8	56,7	Cristaux bleu



## II.4- Méthodes de synthèse utilisées

Pour l'élaboration des composés de coordination à base de nickel en présence de ligands carboxyliques et azotés, deux méthodes de synthèse ont été utilisées. Il s'agit de la synthèse sous reflux et de la méthode hydrothermale.

### II.4.1- Synthèse sous reflux

#### Mode opératoire

1. On prend un volume de 60 mL d'eau bidistillée dans un bécher.
2. Une masse de 0,5 g de sel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est versée dans le bécher.
3. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à dissolution complète.
4. Le ligand azoté (2,2'-bipyridine ou 1,10-phénanthroline) est ajouté au mélange réactionnel.
5. L'acide carboxylique est dissout dans un bécher contenant 40 mL d'eau bidistillée.
6. L'ensemble est placé dans un ballon bicol rodé, puis chauffé sous reflux pendant 2 heures à une température comprise entre 80-98 °C selon les réactifs en présence.
7. Puis, le mélange réactionnel est laissé refroidir pendant 2 heures.
8. La solution obtenue est versée dans un bécher et laissée dans l'étuve à 45°C.

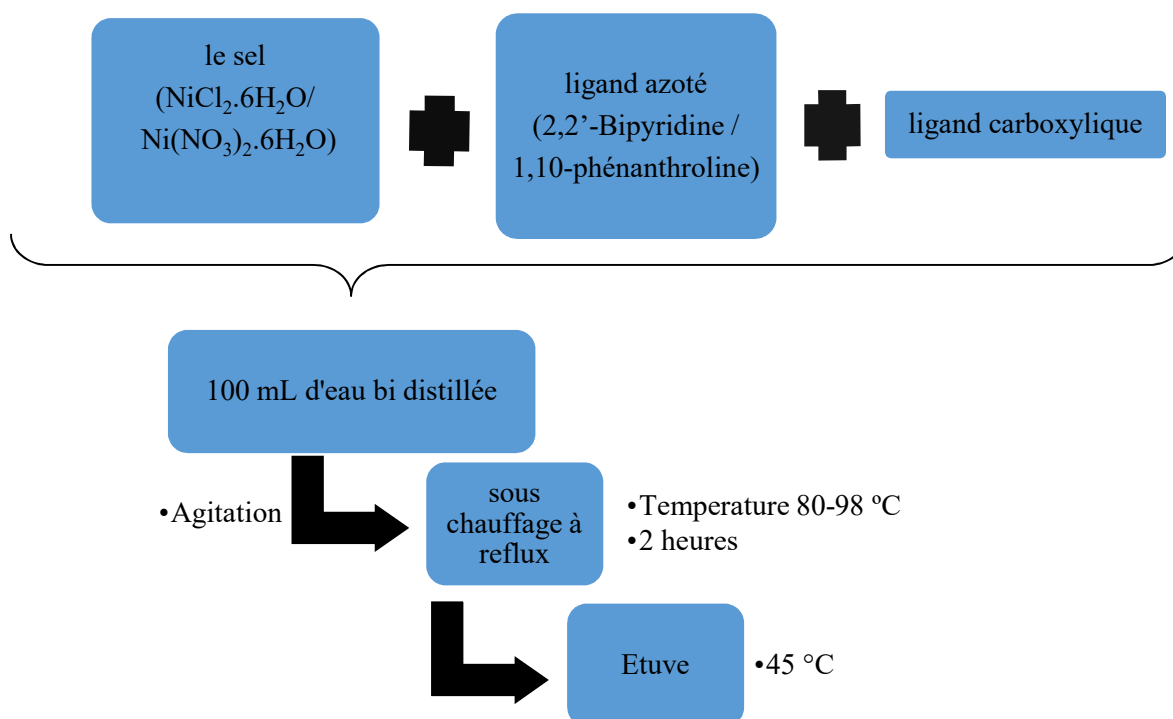


Figure II.8 : Différentes étapes du protocole de la méthode sous reflux.

Tableau II.2 : Les masses des réactifs (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)/2,2'-bipyridine)

N° de la manip	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Acide	2,2'-bipyridine
BO1	0,5g	A. succinique (0,247g)	0,327g
BO2	0,5g	A. glutamique (0,300g)	0,327g
BO3	0,5g	A. citrique (0,403g)	0,327g
BO4	0,5g	A. adipique (0,306g)	0,327g

Tableau II.3 : Les masses des réactifs (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)/1,10-phénanthroline)

N° de la manip	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Acide	1,10-phénanthroline
BO6	0,5g	A. glutamique (0,245g)	0,401g
BO7	0,5g	A. citrique (0,328g)	0,401g
BO8	0,5g	A. adipique (0,249g)	0,401g
BO9	0,5g	A. succinique (0,202g)	0,401g
BO24	0,5g	A. glutarique (0,225g)	0,401g

**Tableau II.4 :** Les masses des réactifs ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /1,10-phénanthroline)

N° de la manip	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acide	1,10-phénanthroline
<b>BO10</b>	0,5g	A. succinique (0,247g)	0,492g
<b>BO11</b>	0,5g	A. citrique (0,403g)	0,492g
<b>BO12</b>	0,5g	A. adipique (0,306g)	0,492g
<b>BO13</b>	0,5g	A. glutamique (0,300g)	0,492g

**Tableau II.5 :** Les masses des réactifs ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /2,2'-bipyridine).

N° de la manip	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acide	2,2'-bipyridine
<b>BO5</b>	0,5g	A. succinique (0,201g)	0,266g
<b>BO25</b>	0,5g	A. glutarique (0,225g)	0,266g
<b>BO26</b>	0,5g	A. glutamique (0,245g)	0,266g
<b>BO27</b>	0,5g	A. adipique (0,249g)	0,266g



Figure II.9 : Montage de la méthode sous reflux.



Figure II.10 : Les solutions de départ.

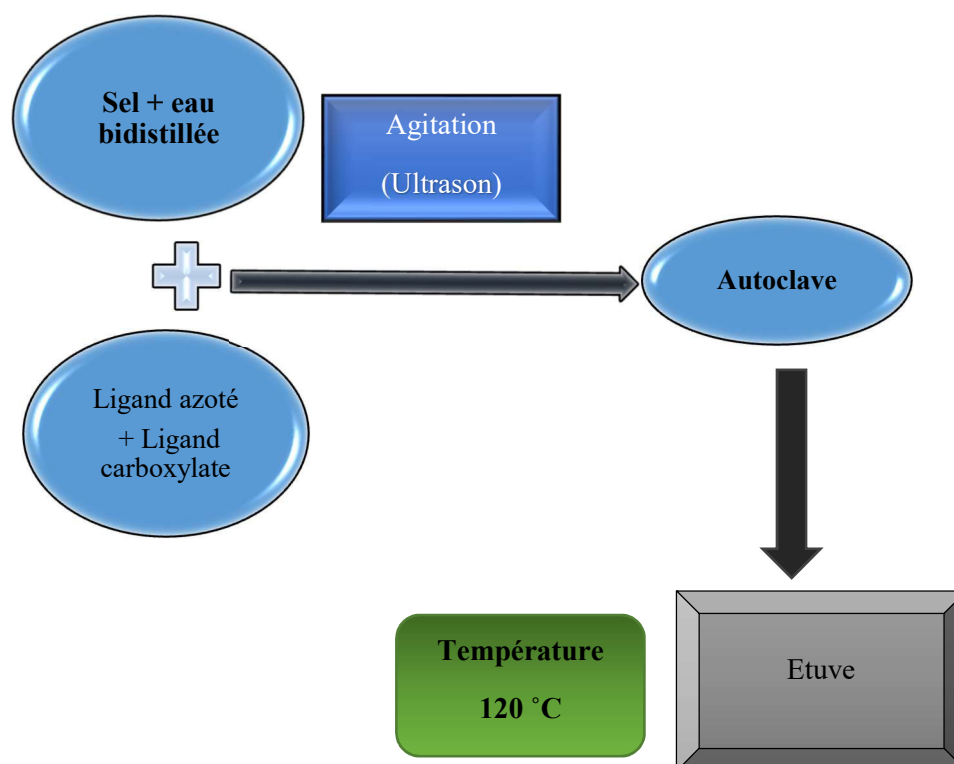


Figure II.11 : Les précipités récupérés.

## II.4.2- Synthèse hydrothermale

### Mode opératoire

1. Dans un bécher de 50 mL, on dissout 0,2 mmol de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 0,2 mmol d'acide carboxylique dans un volume de 10 mL d'eau bidistillée.
2. Puis on rajoute 0,15 mmol du ligand azoté (2,2'-Bipyridine ou 1,10-phénanthroline).
3. Le bécher contenant le mélange réactionnel est placé dans un bain à ultrasons pendant 15 min.
4. Le mélange réactionnel est versé dans un bécher en téflon de 25 mL et on complète avec de l'eau bidistillée (8 mL).
5. Ensuite le bécher en téflon est introduit dans l'autoclave en acier et puis l'ensemble est placé dans l'étuve.
6. Dès que la température de 120 °C est atteinte, on laisse la réaction se produire durant 3 jours.



**Figure II.12** : Différentes étapes du protocole de la méthode hydrothermale.

## II.4.2.1- En présence de la 1,10-phénanthroline

Tableau II.6 : Les masses des réactifs ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /1,10-phénanthroline).

N° de la manip	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acide	1,10-phénanthroline
BO14	0,0513 g	A. succinique (0,0221g)	0,0363 g
BO15	0,0536 g	A. glutarique (0,0258g)	0,0371 g
BO16	0,0594 g	A. glutamique (0,0302g)	0,0368 g
BO17	0,0539 g	A. adipique (0,0302g)	0,0350 g
BO18	0,0567 g	A. citrique (0,0377g)	0,0354 g

**Remarque**

Nous remarquons que les solutions récupérées dans l'étuve (BO14, BO15, BO16 et BO17) sont homogènes de couleur bleu ciel presque comme la couleur de départ, par contre la solution (BO18) la couleur a changé du bleu ciel au jaune citron.

En moyenne, il y a eu formation d'un précipité au bout d'un séjour de 8 jours dans l'étuve.



Figure II.13 : Les solutions récupérées.

## II.4.2.2- En présence de la 2,2'-bipyridine

Tableau II.7 : Les masses des réactifs ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /2,2'-bipyridine).

N° de la manip	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acide	2,2'-bipyridine
BO19	0,0583 g	A. succinique (0,0233g)	0,0234 g
BO20	0,0581 g	A. glutarique (0,0236g)	0,0234 g
BO21	0,0581 g	A. glutamique (0,0294g)	0,0234 g
BO22	0,0581 g	A. adipique (0,0292g)	0,0235 g
BO23	0,0581 g	A. citrique (0,0385g)	0,0235 g

**Remarque :**

Des cristaux de bonne qualité ont été récupérés dans le cas de la manipulation BO21.

Le précipité obtenu sous forme de cristaux bleu, vus sous microscope optique.

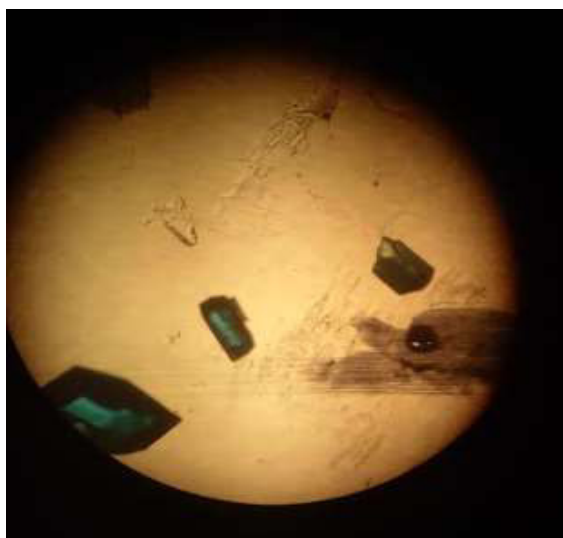


Figure II.14 : Les cristaux de BO21 sous microscope optique.

# **Chapitre III : Résultats et discussion**



### III.1-Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de l'étude par spectroscopie IR des composés de coordination obtenus uniquement en présence du ligand azoté, la 1,10-phénanthroline.

Les résultats de l'étude par spectroscopie IR des composés obtenus avec la 2,2'-bipyridine ne seront pas présentés dans ce mémoire afin de ne pas trop le surcharger. Cependant, ils sont tout autant intéressants que ceux obtenus avec la 1,10-phénanthroline.

Les ions dicarboxylates  ${}^{-}\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^{-}$  peuvent se lier à un cation métallique de différentes façons :

- ✓ Mode de coordination monodentate.
- ✓ Mode de coordination bidentate (chélatant) par la même fonction carboxylate.
- ✓ Mode de coordination pontant.

L'écart  $\Delta\nu$  entre les fréquences asymétrique et symétrique du groupement ( $\text{COO}^{-}$ ), [ $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^{-}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^{-})$ ], indique la nature de la coordination dans ces complexes.

En tenant compte de la valeur de  $\Delta\nu$  qui correspond au complexe ionique et en le comparant avec les valeurs obtenues, il est possible de prévoir le mode de coordination. En effet si :

- La valeur de  $\Delta\nu$  est plus élevée que celle qui correspond au complexe ionique alors le mode de coordination est monodentate.
- La valeur de  $\Delta\nu$  est inférieure à celle qui correspond au complexe ionique alors le mode de coordination est chélatant (bidentate).
- La valeur de  $\Delta\nu$  est proche de celle qui correspond au complexe ionique alors le mode de coordination est pontant.

Dans le cas des dicarboxylate de nickel, la valeur de la fréquence correspondant au complexe ionique est de  $185 \text{ cm}^{-1}$ , cette valeur est la valeur référence pour nos calculs [5, 6].

## III.2- Composés obtenus par chauffage sous reflux

### III.2.1- Le glutamate de nickel (BO6)

Réactifs de départ :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide glutamique ; 1,10-phénanthroline

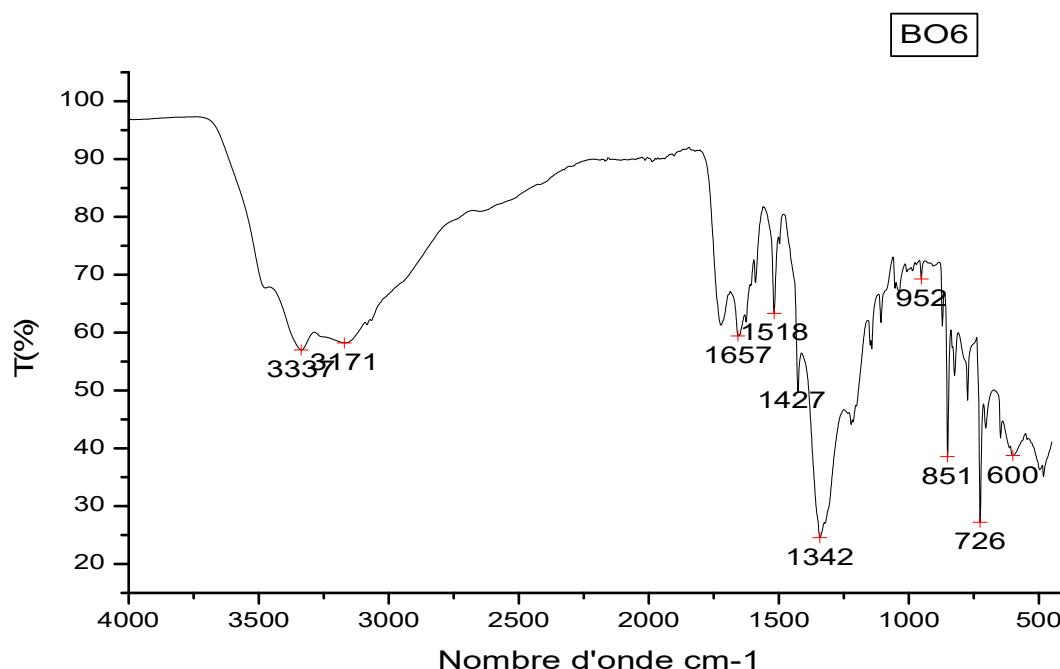


Figure III.1 : Spectre IR du composé BO6

D'après l'analyse du spectre IR du composé BO6 (Figure III.1) : on observe une large bande d'absorption d'intensité moyenne centrée vers  $3337 \text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration d'élongation du groupement (O-H), ce qui indique la présence de molécules d'eau d'hydratation ou de coordination. Les bandes d'absorption du groupement ( $\text{COO}^-$ ) apparaissent à  $1657 \text{ cm}^{-1}$  pour la vibration d'élongation asymétrique et  $1427 \text{ cm}^{-1}$  et  $1342 \text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations d'élongation symétrique.

Les bandes d'absorption intenses vers  $851 \text{ cm}^{-1}$  et  $726 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements (C-H) hors du plan du ligand 1,10-phénanthroline.

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.1) montrent qu'il présente le mode de coordination monodentate.

**Tableau III.1** : Mode de coordination du composé BO6

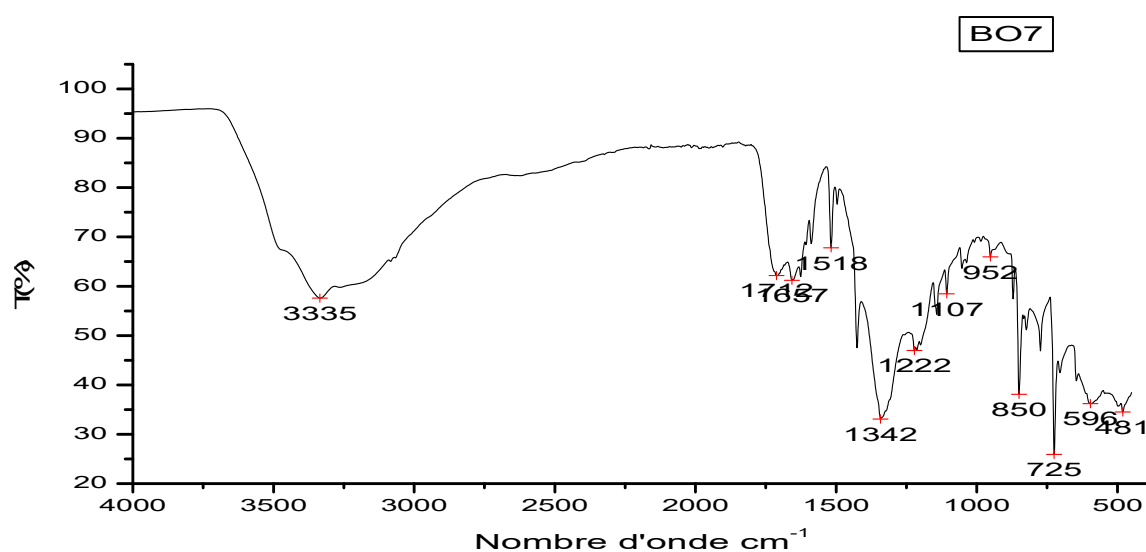
$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
1657 $\text{cm}^{-1}$	1427 $\text{cm}^{-1}$	185 $\text{cm}^{-1}$	230 $\text{cm}^{-1}$	Monodentate
1657 $\text{cm}^{-1}$	1342 $\text{cm}^{-1}$		315 $\text{cm}^{-1}$	

**Tableau III.2** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO6

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3337	$\nu(\text{O-H})$	$\text{H}_2\text{O}$	Moyenne, large
1657	$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$	Glutamate	Faible, fine
1427	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	Glutamate	Faible, fine
1342	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	Glutamate	Forte, fine
851	$\delta(\text{C-H})$	1,10-phénanthroline	Forte, fine
726	$\delta(\text{C-H})$	1,10-phénanthroline	Moyenne, fine

### III.2.2- Le citrate de nickel (BO7)

Réactifs de départ :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide citrique ; 1,10-phénanthroline

**Figure III.2** : Spectre IR du composé BO7

Le spectre IR du composé BO7 (Figure III.2) présente une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3335\text{ cm}^{-1}$ , quatre principales bandes de vibration d'élongation qui sont caractéristiques du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$ . Deux bandes vers  $1657\text{ cm}^{-1}$  et  $1518\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation asymétrique, ainsi que deux bandes vers  $1426\text{ cm}^{-1}$  et  $1342\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique. Des bandes fines de forte intensité sont observées à  $850\text{ cm}^{-1}$  et à  $725\text{ cm}^{-1}$ , elles sont attribuées à la vibration de déformation hors du plan du groupement (C–H) de la 1,10-phénanthroline.

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.3) montrent qu'il présente les trois modes de coordination possibles : monodentate, bidentate (chélatant) et pontant.

**Tableau III.3** : Mode de coordination du composé BO7

$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1657\text{ cm}^{-1}$	$1426\text{ cm}^{-1}$	$185\text{ cm}^{-1}$	$231\text{ cm}^{-1}$	Monodentate
$1518\text{ cm}^{-1}$			$92\text{ cm}^{-1}$	Bidentate (chélatant)
$1657\text{ cm}^{-1}$	$1342\text{ cm}^{-1}$		$315\text{ cm}^{-1}$	Monodentate
$1518\text{ cm}^{-1}$			$176\text{ cm}^{-1}$	Pontant

**Tableau III.4** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO7

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3335	$\nu(\text{O-H})$	$\text{H}_2\text{O}$	Moyenne large
1657	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Faible fine
1518	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Faible fine
1426	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Moyenne fine
1342	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Faible fine
850	$\delta(\text{C-H})$	1,10-phénanthroline	Forte fine
725	$\delta(\text{C-H})$	1,10-phénanthroline	Moyenne fine

### III.2.3- L'adipate de nickel (BO8)

Réactifs de départ :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide adipique ; 1,10-phénanthroline

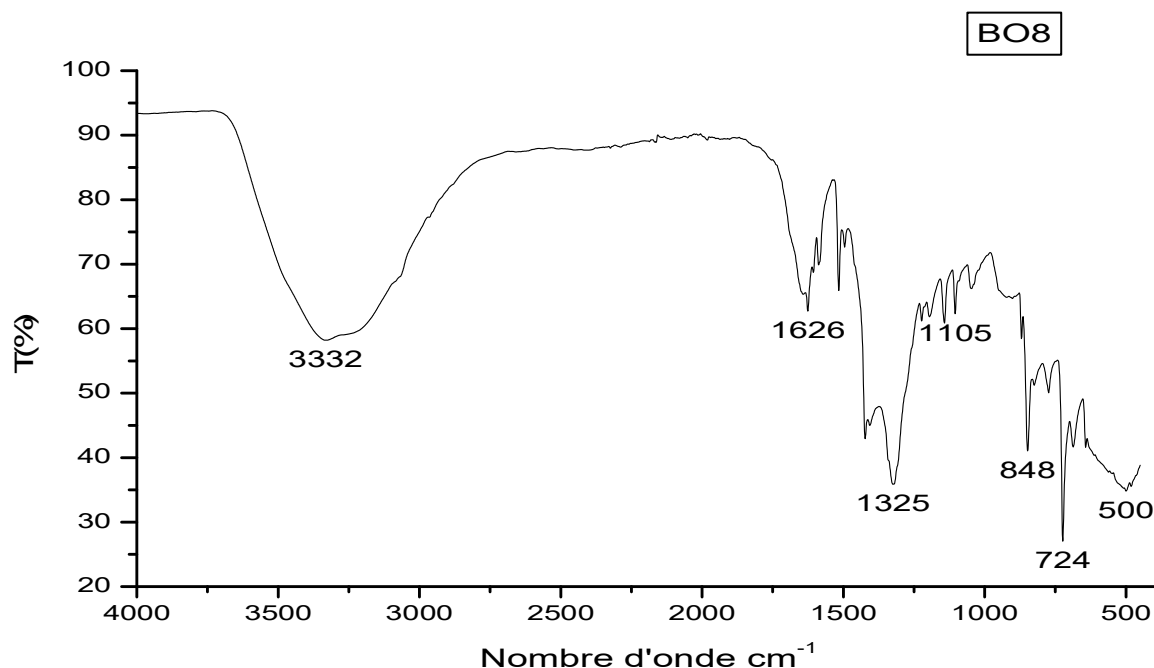


Figure III.3 : Spectre IR du composé BO8

L'exploitation du spectre IR du composé BO8 (Figure III.3) montre la présence d'une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3332\text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration du groupement (O–H). La présence d'une bande asymétrique et une bande symétrique correspondantes à la vibration d'élongation du groupe (C=O), la première est située vers  $1626\text{ cm}^{-1}$ . Celle qui correspond à vibration symétrique apparaît vers  $1325\text{ cm}^{-1}$ . Une bande est observée à  $848\text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'une bande à  $724\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées à la vibration de déformation hors du plan caractéristique du groupement (C–H).

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.5) montrent qu'il présente un mode de coordination monodentate.

Tableau III.5 : Mode de coordination du composé BO8

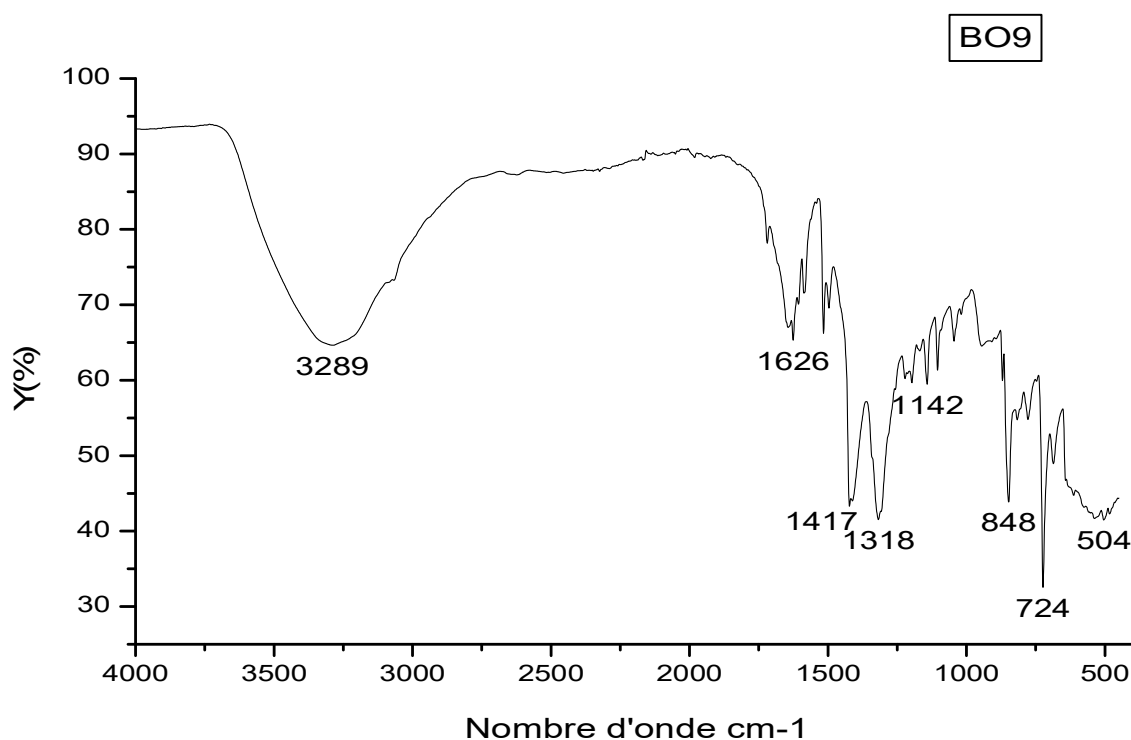
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1626\text{ cm}^{-1}$	$1325\text{ cm}^{-1}$	$185\text{ cm}^{-1}$	$301\text{ cm}^{-1}$	Monodentate

**Tableau III.6** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO8

Nombre d'onde cm <sup>-1</sup>	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3332	$\nu$ (O-H)	H <sub>2</sub> O	Moyenne large
1626	$\nu_{as}$ (C=O)	Adipate	Faible fine
1325	$\nu_s$ (C=O)	Adipate	Moyenne fine
848	$\delta$ (C-H)	1,10-phénanthroline	Moyenne fine
724	$\delta$ (C-H)	1,10-phénanthroline	Moyenne fine

**III.2.4- Le succinate de nickel (BO9)**

Réactifs de départ : Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ; acide succinique ; 1,10-phénanthroline

**Figure III.4** : Spectre IR du composé BO9

Le spectre IR de composé BO9 (Figure III.4.) montre une bande d'absorption associée à la vibration d'élongation asymétriques  $\nu_{as}(C=O)$  vers  $1626\text{ cm}^{-1}$ , deux bandes symétriques  $\nu_s(C=O)$  vers  $1417\text{ cm}^{-1}$  et  $1318\text{ cm}^{-1}$ . La présence des deux pics d'absorption vers  $848\text{ cm}^{-1}$  et  $724\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de déformation du ligand (1,10-phénanthroline).

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.7) montrent qu'il présente un mode de coordination monodentate.

**Tableau III.7 :** Mode de coordination du composé BO9

$\nu_{as}(C=O)$	$\nu_s(C=O)$	$\Delta\nu_{référence}$	$\Delta\nu_{expérimental}$	Mode de coordination
$1626\text{ cm}^{-1}$	$1417\text{ cm}^{-1}$	$185\text{ cm}^{-1}$	$209\text{ cm}^{-1}$	Monodentate
$1626\text{ cm}^{-1}$	$1318\text{ cm}^{-1}$		$308\text{ cm}^{-1}$	

**Tableau III.8 :** Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO9

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3289	$\nu(O-H)$	$H_2O$	Moyenne large
1626	$\nu_{as}(C=O)$	Succinate	Faible fine
1417	$\nu_s(C=O)$	Succinate	Moyenne fine
1318	$\nu_s(C=O)$	Succinate	Faible fine
848	$\delta(C-H)$	1,10-phénanthroline	Moyenne fine
724	$\delta(C-H)$	1,10-phénanthroline	Forte fine

### III.2.5- Le succinate de nickel (BO10)

Réactifs de départ :  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide succinique ; 1,10-phénanthroline

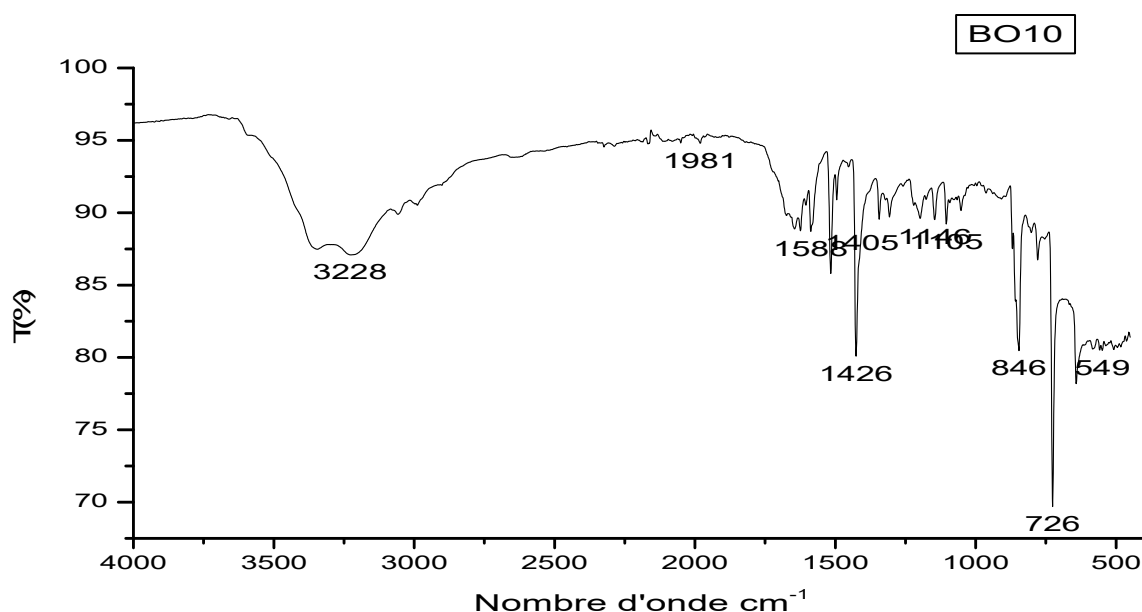


Figure III.5 : Spectre IR du composé BO10

Le spectre IR du composé BO10 est représenté sur la Figure III.5.

D'après l'analyse du spectre IR du composé BO10, on observe l'apparition d'une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3228\text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration du groupement (O-H). Les bandes de vibration d'élongation de la double liaison (C=O) asymétrique et symétrique apparaissent respectivement à  $1588\text{ cm}^{-1}$  et à  $1426\text{ cm}^{-1}$ .

Les deux pics d'absorption vers  $846\text{ cm}^{-1}$  et  $726\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de déformation hors du plan du ligand azoté.

Les calculs montrent (tableau III.9) qu'il présente un mode de coordination bidentate.

Tableau III.9 : Mode de coordination du composé BO10

$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1588\text{ cm}^{-1}$	$1426\text{ cm}^{-1}$	$185\text{ cm}^{-1}$	$162\text{ cm}^{-1}$	Bidentate (chélatant)

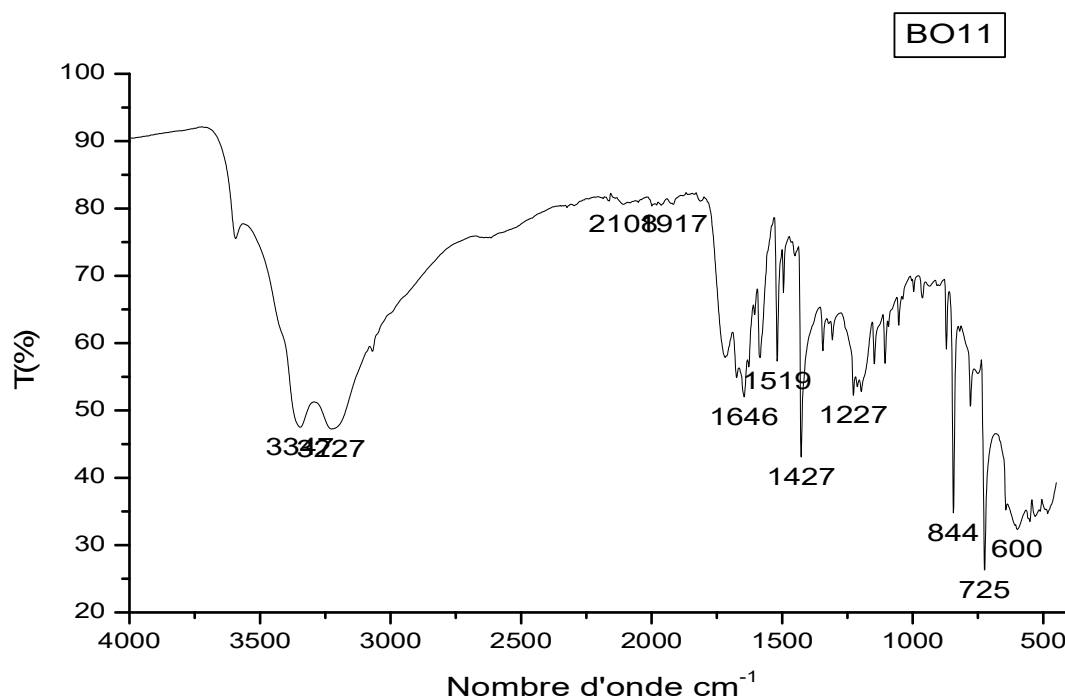


**Tableau III.10** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO10

Nombre d'onde cm <sup>-1</sup>	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3228	$\nu$ (O-H)	H <sub>2</sub> O	Moyenne large
1588	$\nu_{as}$ (C=O)	Succinate	Faible fine
1426	$\nu_s$ (C=O)	Succinate	Forte fine
846	$\delta$ (C-H)	1,10-phénanthroline	Moyenne fine
726	$\delta$ (C-H)	1,10-phénanthroline	Forte fine

**III.2.6- Le citrate de nickel (BO11)**

Réactifs de départ : NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ; acide citrique ; 1,10-phénanthroline

**Figure III.6** : Spectre IR du composé BO11

Le spectre IR du composé BO11 est représenté sur la Figure III.6.

D'après l'analyse du spectre IR du composé BO11, on remarque l'existence de deux bandes d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3347\text{ cm}^{-1}$  et  $3227\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées respectivement à la vibration du groupement (O–H) de la molécule d'eau et du ligand citrate. Dans l'intervalle compris entre  $1650\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison (C=O), on constate la présence de trois bandes. Deux bandes vers  $1646\text{ cm}^{-1}$  et  $1519\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation asymétrique, et une bande vers  $1427\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation symétrique. Les bandes observées à  $844\text{ cm}^{-1}$  et  $725\text{ cm}^{-1}$ , sont attribuées à la vibration de déformation (C–H) de la 1,10-phénanthroline.

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.11) montrent qu'il présente deux modes de coordination :

- Monodentate
- Bidentate (chélatant).

**Tableau III.11** : Mode de coordination du composé BO11

$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1646\text{ cm}^{-1}$	$1427\text{ cm}^{-1}$	$185\text{ cm}^{-1}$	$219\text{ cm}^{-1}$	Monodentate
$1519\text{ cm}^{-1}$	$1427\text{ cm}^{-1}$		$92\text{ cm}^{-1}$	Bidentate (chélatant)

**Tableau III.12** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO11

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3347	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\text{H}_2\text{O}$	Moyenne large
3227	$\nu(\text{O}-\text{H})$	Citrate	Moyenne large
1646	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Faible fine
1519	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Faible fine
1427	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Forte fine
844	$\delta(\text{C}-\text{H})$	1,10-phénanthroline	Forte fine
725	$\delta(\text{C}-\text{H})$	1,10-phénanthroline	Forte fine

### III.2.7- L'adipate de nickel (BO12)

Réactifs de départ :  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide adipique ; 1,10-phénanthroline

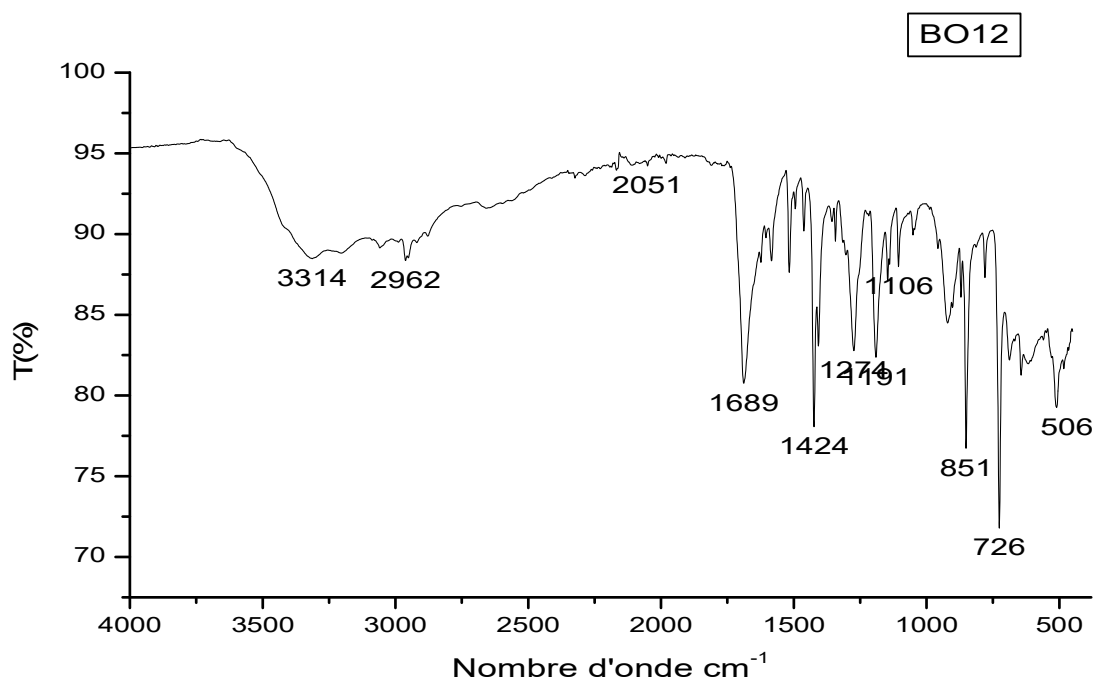


Figure III. 7 : Spectre IR du composé BO12

Le spectre IR du composé BO12 (Figure III.7) est caractérisé par la présence de bandes assez faibles à  $3315\text{ cm}^{-1}$  et à  $2962\text{ cm}^{-1}$ , dues aux vibrations d'élongation de la liaison (C-H) respectivement des ligands 1,10-phénanthroline et adipate. De plus, on remarque un pic fin qui correspond, à notre avis, à la vibration d'élongation asymétrique (C=O) vers  $1689\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un autre pic fin qui vraisemblablement correspond à la vibration d'élongation symétrique (C=O) vers  $1424\text{ cm}^{-1}$ . Les pics intenses et fins vers  $851\text{ cm}^{-1}$  et vers  $726\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de déformation (C-H).

L'analyse de ce spectre montre clairement que les deux ligands azoté et carboxylique sont liés au métal. On constate aussi que contrairement aux autres composés, celui-ci est anhydre.

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.13) montrent qu'il présente le mode de coordination monodentate.

Tableau III.13 : Mode de coordination du composé BO12

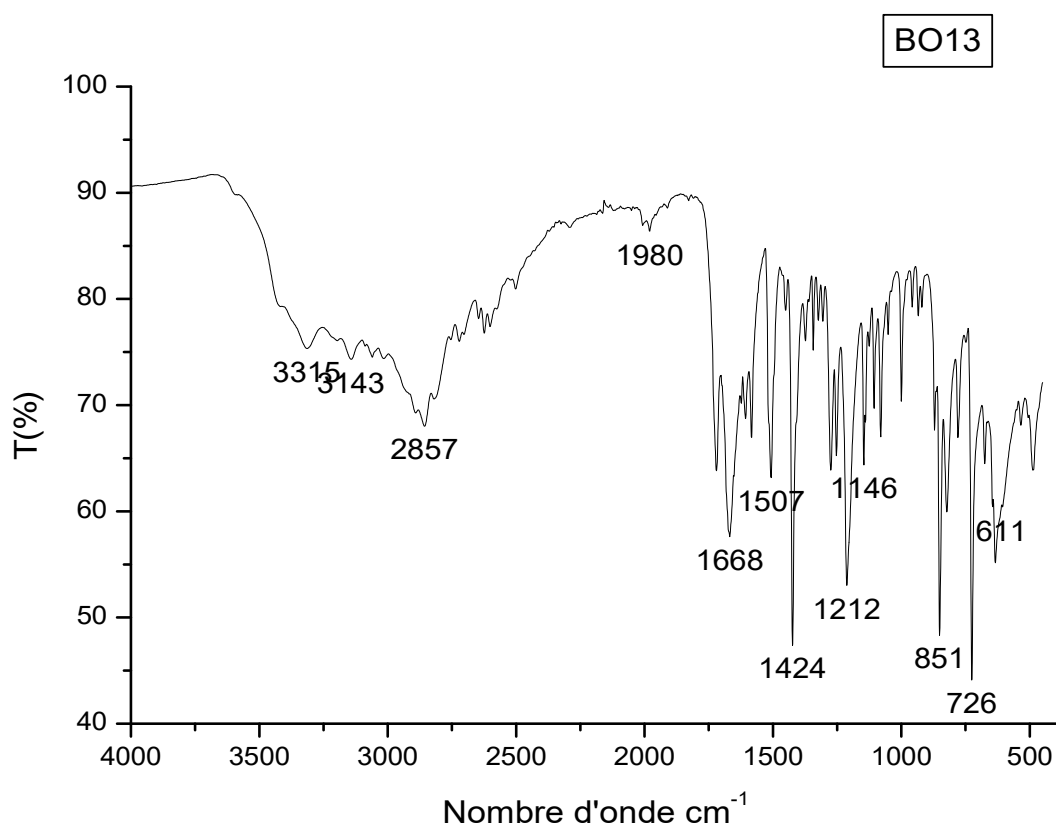
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1689\text{ cm}^{-1}$	$1424\text{ cm}^{-1}$	$185\text{ cm}^{-1}$	$265\text{ cm}^{-1}$	Monodentate

**Tableau III.14** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO12

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3314	$\nu$ (C-H)	1,10-phénantroline	Moyenne large
2962	$\nu$ (C-H)	Adipate	Faible fine
1689	$\nu_{\text{as}}$ (C=O)	Adipate	Forte fine
1424	$\nu_{\text{s}}$ (C=O)	Adipate	Forte fine
851	$\delta$ (C-H)	1,10-phénanthroline	Forte fine
726	$\delta$ (C-H)	1,10-phénanthroline	Forte fine

**III.2.8- Le glutamate de nickel (BO13)**

Réactifs de départ :  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide glutamique ; 1,10-phénanthroline

**Figure III.8** : Spectre IR du composé BO13

Le spectre IR du composé BO13 est représenté sur la Figure III.8.

L'analyse du spectre IR du composé BO13 montre, la présence d'un pic à  $3315\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations (N–H), un autre pic à  $2857\text{ cm}^{-1}$  associée aux vibrations attribuées à la liaison (C–H) des groupements ( $\text{CH}_2$ ). Ces pics d'absorption correspondent au ligand glutamate. De plus, on distingue un pic fin de forte intensité caractéristique à la vibration d'élongation asymétrique (C=O) vers  $1668\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un pic à  $1507\text{ cm}^{-1}$  qui correspond également à la vibration d'élongation asymétrique (C=O). Le pic intense à  $1424\text{ cm}^{-1}$  est typique de la vibration d'élongation symétrique (C=O).

Le pic d'absorption à  $1212\text{ cm}^{-1}$  est certainement dû à la vibration de la liaison simple (C–O) du ligand glutamate.

Les deux pics qui sont situées vers  $851\text{ cm}^{-1}$  et  $726\text{ cm}^{-1}$  correspondent à  $\delta$  (C–H) du ligand 1,10-phénanthroline.

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.15) montrent qu'il présente deux modes de coordination :

- Monodentate
- Bidentate (chélatant).

**Tableau III.15 :** Mode de coordination du composé BO13

$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1668\text{ cm}^{-1}$	$1424\text{ cm}^{-1}$	$185\text{ cm}^{-1}$	$244\text{ cm}^{-1}$	Monodentate
$1507\text{ cm}^{-1}$			$83\text{ cm}^{-1}$	Bidentate (chélatant)

**Tableau III.16 :** Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO13

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3315	$\nu$ (N–H)	Glutamate	Moyenne fine
2857	$\nu$ (C–H)	Glutamate	Moyenne fine
1668	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Glutamate	Forte fine
1507	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Glutamate	Forte fine
1424	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	Glutamate	Forte fine
1212	$\nu$ (C–O)	Glutamate	Forte fine
851	$\delta$ (C–H)	1,10-phénanthroline	Forte fine
726	$\delta$ (C–H)	1,10-phénanthroline	Forte fine

### III.3- Composés obtenus par la synthèse hydrothermale

#### III.3.1- Le succinate de nickel (BO14)

Réactifs de départ :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide succinique ; 1,10-phénanthroline

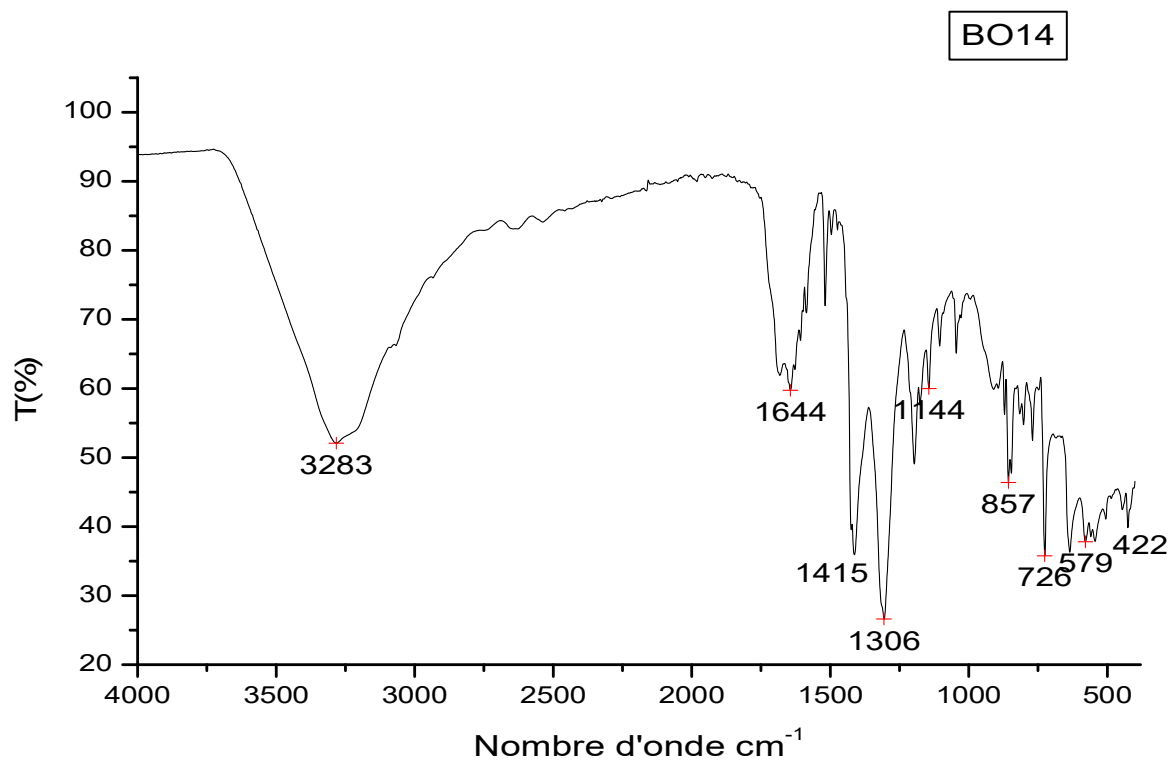


Figure III.9 : Spectre IR du composé BO14

L'analyse du spectre IR du composé BO14 (Figure III.9) montre une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3283 \text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration du groupement (O-H) d'une molécule d'eau. Une bande d'absorption vers  $1644 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique (C=O), deux bandes vers  $1415 \text{ cm}^{-1}$  et vers  $1306 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique du même groupement.

On remarque aussi les pics caractéristiques du ligand 1,10-phénanthroline vers  $857 \text{ cm}^{-1}$  et vers  $726 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.17) montrent qu'il présente un mode de coordination monodentate.

**Tableau III.17:** Mode de coordination du composé BO14

$\nu_{as}(\text{C=O})$	$\nu_s(\text{C=O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
1644 $\text{cm}^{-1}$	1415 $\text{cm}^{-1}$	185 $\text{cm}^{-1}$	229 $\text{cm}^{-1}$	Monodentate
1644 $\text{cm}^{-1}$	1306 $\text{cm}^{-1}$		338 $\text{cm}^{-1}$	

**Tableau III.18 :** Attribution des bandes caractéristique IR du composé BO14

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3283	$\nu(\text{O-H})$	$\text{H}_2\text{O}$	Moyenne large
1644	$\nu_{as}(\text{C=O})$	Succinate	Faible fine
1415	$\nu_s(\text{C=O})$	Succinate	Moyenne fine
1306	$\nu_s(\text{C=O})$	Succinate	Forte fine
1144	$\nu(\text{C-O})$	Succinate	Moyenne fine
857	$\delta(\text{C-H})$	1,10-phénanthroline	Moyenne fine
726	$\delta(\text{C-H})$	1,10-phénanthroline	Moyenne fine

### III.3.2- Le glutarate de nickel (BO15)

Réactifs de départ :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide glutarique ; 1,10-phénanthroline

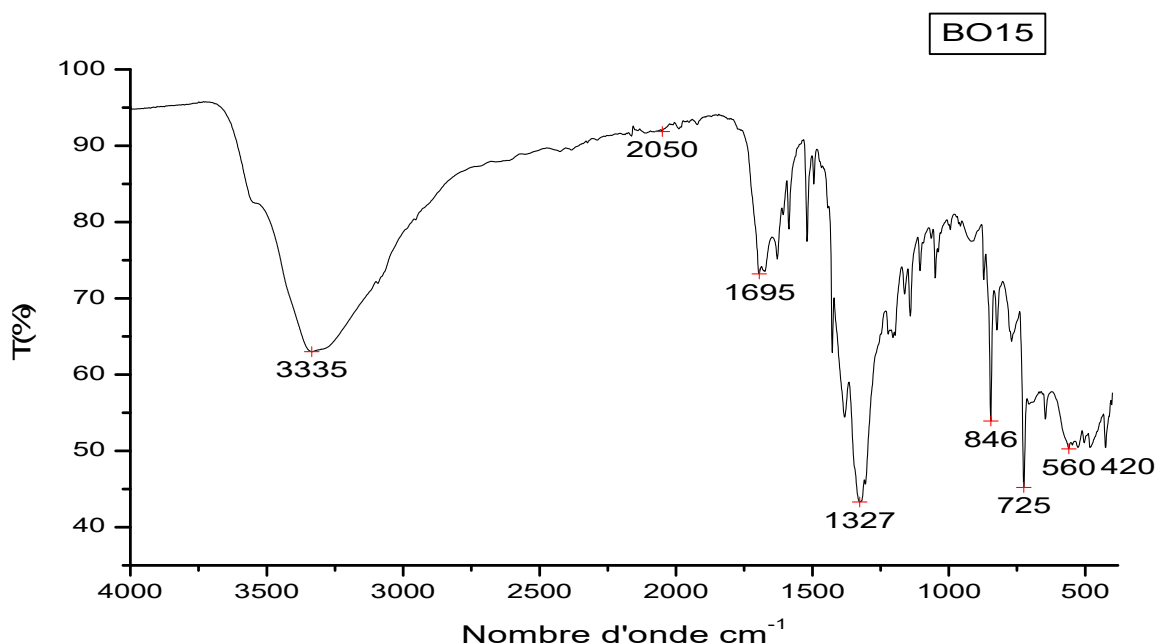


Figure III.10 : Spectre IR du composé BO15

L'exploitation du spectre IR du composé BO15 (Figure III.10) montre la présence d'une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3335 \text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration du groupement (O–H). Les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison (C=O) se situent respectivement à  $1695 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1327 \text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations de déformation hors du plan des groupements (C–H) de la 1,10-phénanthroline sont situées à  $846 \text{ cm}^{-1}$  et  $725 \text{ cm}^{-1}$ . Pour ce complexe, les calculs (tableau III.19) montrent qu'il présente un mode de coordination monodentate.

Tableau III.19 : Mode de coordination du composé BO15

$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1695 \text{ cm}^{-1}$	$1327 \text{ cm}^{-1}$	$185 \text{ cm}^{-1}$	$368 \text{ cm}^{-1}$	Monodentate

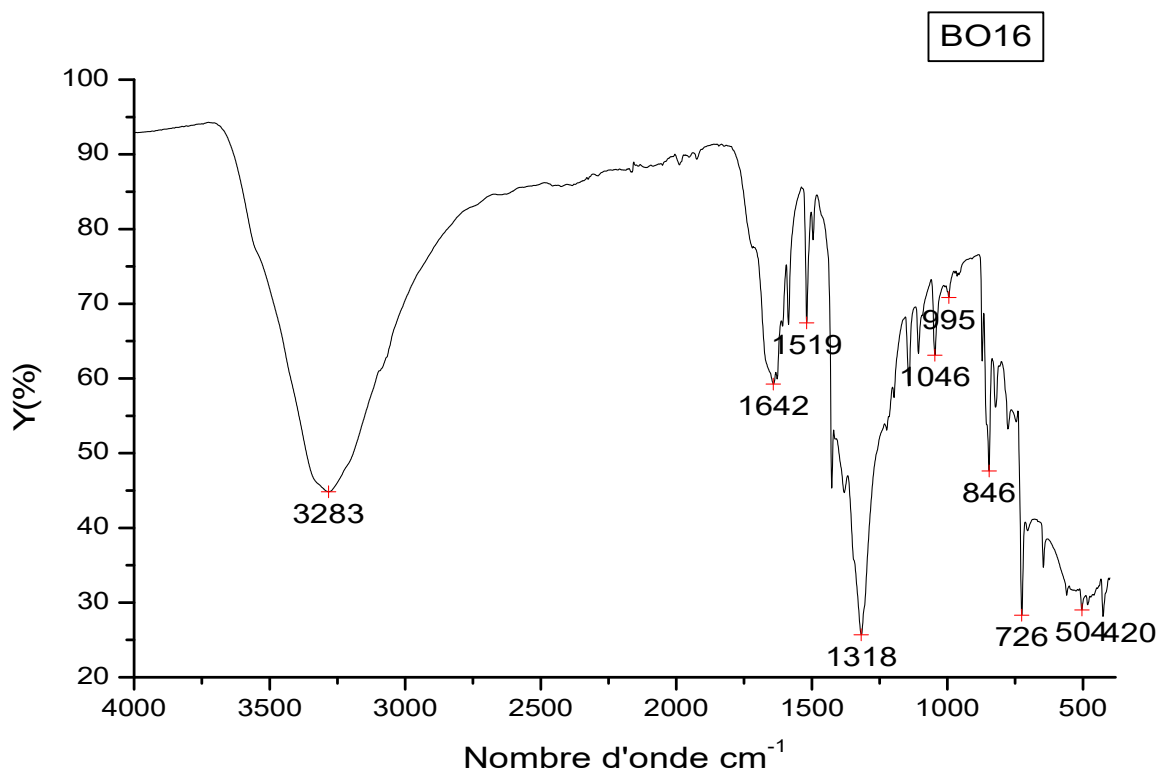


**Tableau III.20** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO15.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3335	$\nu$ (O-H)	$\text{H}_2\text{O}$	Moyenne large
1695	$\nu_{\text{as}}$ (C=O)	Glutarate	Faible fine
1327	$\nu_{\text{s}}$ (C=O)	Glutarate	Moyenne fine
846	$\delta$ (C-H)	1,10-phénanthroline	Forte fine
725	$\delta$ (C-H)	1,10-phénanthroline	Forte fine

### III.3.3- Le glutamate de nickel (BO16)

Réactifs de départ :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide glutamique ; 1,10-phénanthroline

**Figure III.11** : Spectre IR du composé BO16

Le spectre IR du composé BO16 est représenté sur la figure III.11.

On remarque une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3283\text{ cm}^{-1}$ , elle est caractéristique de la vibration du groupement (O–H) ce qui nous conduit à supposer que ce composé contient des molécules d'eau. De plus, on note la présence de deux bandes de vibration d'élongation asymétrique à  $1642\text{ cm}^{-1}$  et à  $1519\text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'une bande très forte qui correspond à la vibration d'élongation symétrique vers  $1318\text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes d'absorption intenses vers  $846\text{ cm}^{-1}$  et  $726\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements (C–H) hors du plan du ligand 1,10-phénanthroline.

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.21) montrent qu'il présente un mode de coordination monodentate.

**Tableau III.21** : Mode de coordination du composé BO16

$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1642\text{ cm}^{-1}$	$1318\text{ cm}^{-1}$	$185\text{ cm}^{-1}$	$324\text{ cm}^{-1}$	Monodentate
$1519\text{ cm}^{-1}$			$201\text{ cm}^{-1}$	

**Tableau III.22** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO16

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3283	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\text{H}_2\text{O}$	Moyenne large
1642	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Glutamate	Moyenne fine
1519	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Glutamate	Moyenne fine
1318	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	Glutamate	Forte fine
846	$\delta(\text{C}-\text{H})$	1,10-phénanthroline	Forte fine
726	$\delta(\text{C}-\text{H})$	1,10-phénanthroline	Forte fine

### III.3.4- L'adipate de nickel (BO17)

Réactifs de départ :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide adipique ; 1,10-phénanthroline

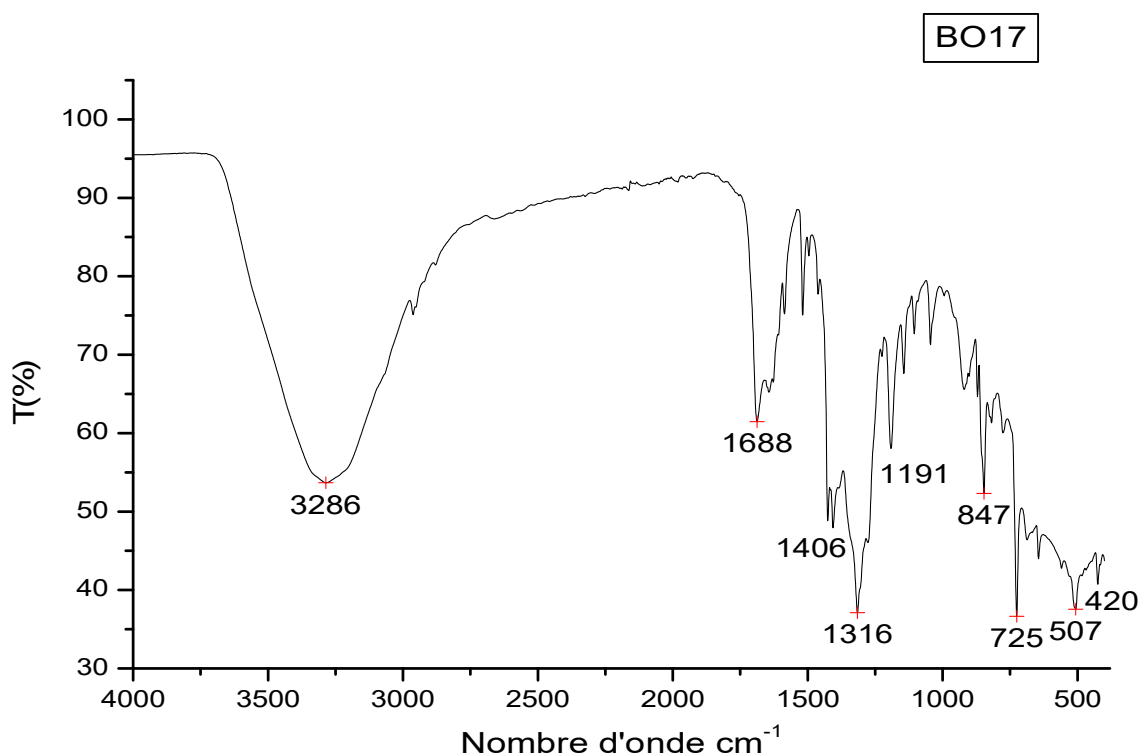


Figure III.12 : Spectre IR du composé BO17

Le spectre IR du composé BO17 est représenté sur la Figure III.12.

L'analyse de ce spectre IR montre la présence d'une bande large d'intensité moyenne vers  $3286 \text{ cm}^{-1}$  due à la vibration (O-H). De plus, on distingue un pic moyen et fin attribué à la vibration d'élongation asymétrique (C=O) à  $1688 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que deux pics intenses qui sont dus à la vibration d'élongation symétrique (C=O) à  $1406 \text{ cm}^{-1}$  et  $1316 \text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes d'absorption intenses vers  $847 \text{ cm}^{-1}$  et  $725 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements (C-H) hors du plan du ligand 1,10-phénanthroline.

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.23) montrent qu'il présente un mode de coordination monodentate.

**Tableau III.23** : Mode de coordination du composé BO17

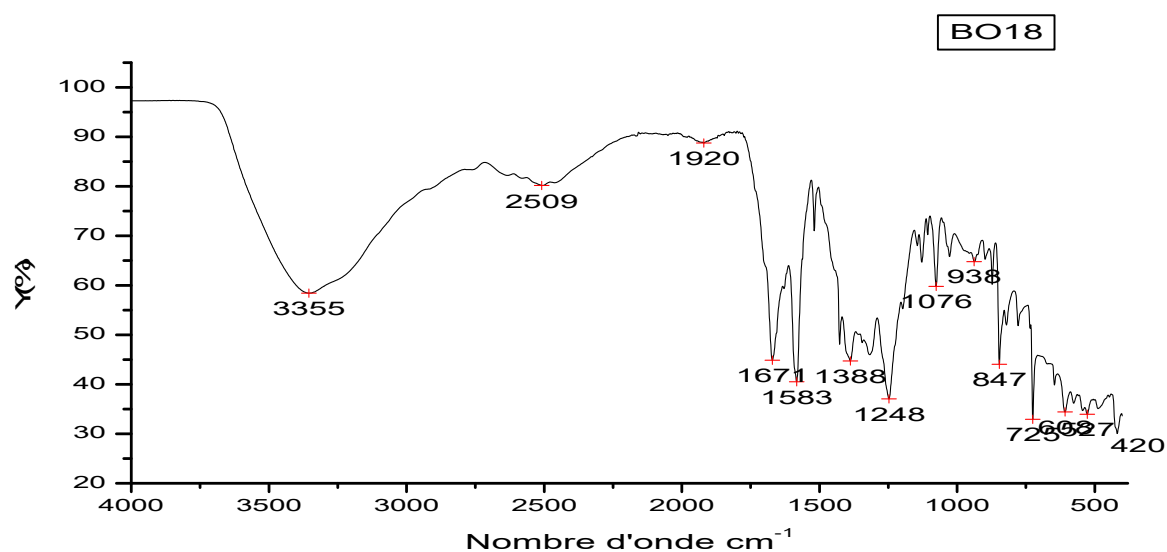
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
1688 $\text{cm}^{-1}$	1406 $\text{cm}^{-1}$	185 $\text{cm}^{-1}$	282 $\text{cm}^{-1}$	Monodentate
1688 $\text{cm}^{-1}$	1316 $\text{cm}^{-1}$		372 $\text{cm}^{-1}$	

**Tableau III.24** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO17

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3286	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\text{H}_2\text{O}$	Moyenne large
1688	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Adipate	Moyenne fine
1406	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	Adipate	Moyenne fine
1316	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	Adipate	Forte fine
1191	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Adipate	Moyenne fine
847	$\delta(\text{C}-\text{H})$	1,10-phénanthroline	Moyenne fine
725	$\delta(\text{C}-\text{H})$	1,10-phénanthroline	Forte fine

### III.3.5- Le citrate de nickel (BO18)

Réactifs de départ :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide citrique ; 1,10-phénanthroline

**Figure III.13** : Spectre IR du composé BO18

Le spectre IR du composé BO18 est représenté sur la Figure III.13, il montre une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3355\text{ cm}^{-1}$ , elle correspond à la vibration du groupement (O–H). Les vibrations d'élongation asymétriques apparaissent vers  $1671\text{ cm}^{-1}$  et vers  $1583\text{ cm}^{-1}$ , par contre les vibrations d'élongation symétriques apparaissent vers  $1388\text{ cm}^{-1}$  et vers  $1248\text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes d'absorption intenses vers  $847\text{ cm}^{-1}$  et  $725\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des groupements (C–H) hors du plan du ligand 1,10-phénanthroline.

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.25) montrent qu'il présente deux modes de coordination :

- Monodentate
- Pontant.

**Tableau III.25** : Mode de coordination du composé BO18

$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1671\text{ cm}^{-1}$	$1388\text{ cm}^{-1}$	$185\text{ cm}^{-1}$	$283\text{ cm}^{-1}$	Monodentate
$1671\text{ cm}^{-1}$	$1248\text{ cm}^{-1}$		$423\text{ cm}^{-1}$	
$1583\text{ cm}^{-1}$	$1388\text{ cm}^{-1}$		$195\text{ cm}^{-1}$	Pontant
$1583\text{ cm}^{-1}$	$1248\text{ cm}^{-1}$		$335\text{ cm}^{-1}$	Monodentate

**Tableau III.26** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO18

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3355	$\nu(\text{O-H})$	$\text{H}_2\text{O}$	Moyenne large
1671	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Moyenne fine
1583	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Forte fine
1388	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Moyenne fine
1248	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	Citrate	Forte fine
847	$\delta(\text{C-H})$	1,10-phénanthroline	Moyenne fine
725	$\delta(\text{C-H})$	1,10-phénanthroline	Forte fine

### III.3.6- Le glutarate de nickel (BO24)

Réactifs de départ :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; acide glutarique ; 1,10-phénanthroline

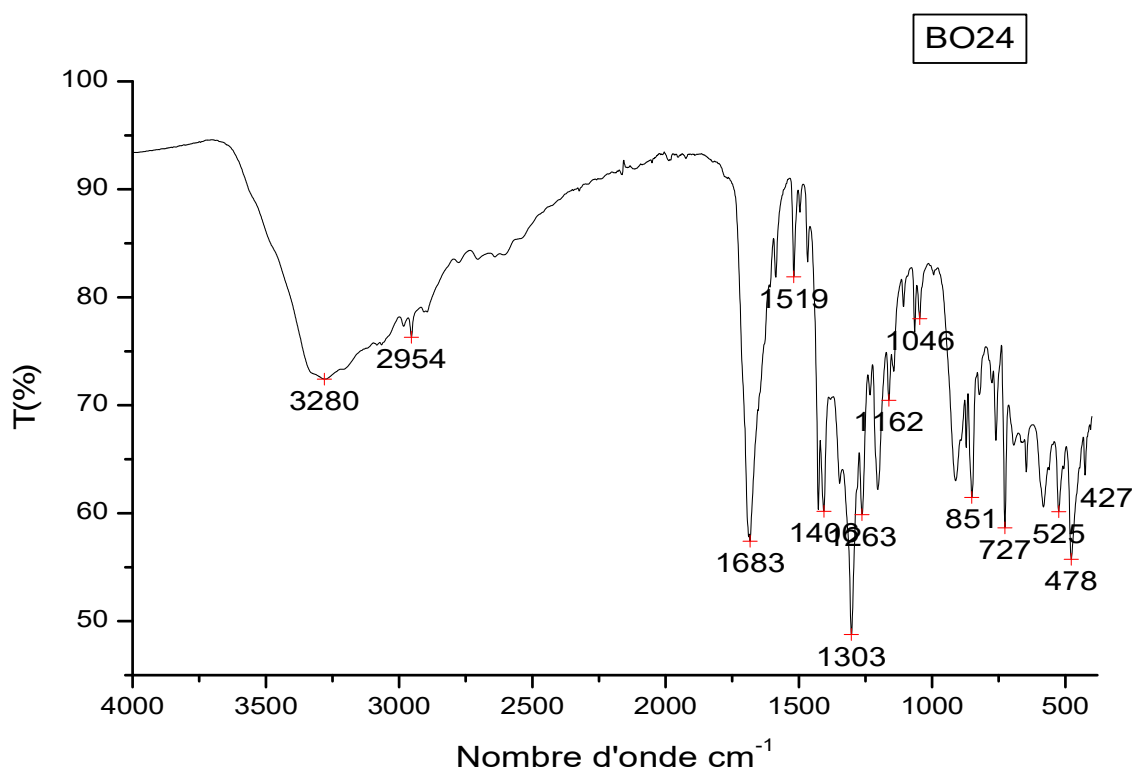


Figure III.14 : Spectre IR du composé BO24

Le spectre IR du composé BO24 (Figure III.14) montre une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3280\text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration du groupement (O–H). Le pic d'absorption fin à  $2954\text{ cm}^{-1}$  est associé à la vibration d'élongation (C–H) du ligand dicarboxylate. La vibration asymétrique du groupement (C=O) apparaît vers  $1683\text{ cm}^{-1}$  et les vibrations symétriques apparaissent vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  et  $1303\text{ cm}^{-1}$ .

Le pic d'absorption à  $1162\text{ cm}^{-1}$  est dû à la vibration de la liaison simple (C–O).

Les deux pics qui sont situées vers  $851\text{ cm}^{-1}$  et  $727\text{ cm}^{-1}$  correspondent à  $\delta$  (C–H) du ligand 1,10-phénanthroline.

Pour ce complexe, les calculs (tableau III.27) montrent qu'il présente un mode de coordination monodentate.

**Tableau III.27** : Mode de coordination du composé BO24

$\nu_{as}(\text{C=O})$	$\nu_s(\text{C=O})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
1683 $\text{cm}^{-1}$	1400 $\text{cm}^{-1}$	185 $\text{cm}^{-1}$	283 $\text{cm}^{-1}$	Monodentate
1683 $\text{cm}^{-1}$	1303 $\text{cm}^{-1}$		380 $\text{cm}^{-1}$	

**Tableau III.28** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du composé BO24

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution	Ligand correspondant	Intensité IR observée
3280	$\nu(\text{O-H})$	$\text{H}_2\text{O}$	Moyenne large
2954	$\nu(\text{C-H})$	Glutarate	Faible fine
1683	$\nu_{as}(\text{C=O})$	Glutarate	Forte fine
1400	$\nu_s(\text{C=O})$	Glutarate	Forte fine
1303	$\nu_s(\text{C=O})$	Glutarate	Forte fine
851	$\delta(\text{C-H})$	1,10-phénanthroline	Moyenne fine
727	$\delta(\text{C-H})$	1,10-phénanthroline	Moyenne fine

# **Conclusion générale**



Dans ce travail, nous rapportons la synthèse de 27 composés de coordination par les méthodes hydrothermale et chauffage à reflux par utilisation comme précurseur métallique le chlorure de nickel et le nitrate de nickel avec des ligands azotés et des ligands carboxylates.

L'étude des spectres IR des composés obtenus montre qu'il s'agit de complexes car on retrouve des bandes IR qui sont caractéristiques de composés de coordination. Nous sommes en mesure d'affirmer qu'il ne s'agit pas des réactifs de départ qui auraient reprécipité.

Dans le chapitre III, nous avons étudié les spectres IR des composés obtenus avec la 1,10-phénanthroline, au nombre de 14 composés de coordination. Ces études par spectroscopie IR et la comparaison des valeurs de  $\Delta\nu_{\text{expérimentaux}}$  à la valeur de  $\Delta\nu_{\text{référence}}$ , nous a permis de donner des hypothèses sur les modes de coordination présents dans nos composés.

Tous les composés de coordination présentent le mode monodentate excepté le succinate de nickel (BO10), qui présente uniquement le mode bidentate.

Il est à noter que les composés de citrate sont ceux qui présentent plusieurs modes de coordination :

- BO7 présente les trois de modes de coordination.
- BO11 présente deux modes de coordination, à savoir les modes monodentate et bidentate.
- BO18 présente deux modes de coordination, il s'agit des modes monodentate et pontant.

Pour confirmer ces résultats, des caractérisations par les techniques de diffraction des rayons X sur poudres ou monocristal sont nécessaires.

Nous constatons que la synthèse hydrothermale est la méthode la plus intéressante car le temps de réaction est plus court, nous avons aussi remarqué que cette méthode donne des monocristaux de qualité satisfaisante.

# Bibliographies

- [1] J.M. Chézeau, Il y a cent ans : Alfred Werner, prix Nobel de chimie, *l'actualité chimique*, 380, décembre 2013, 38.
- [2] J.S. Oh, J.C. Bailar Jr., Some coordination polymers prepared from bis-( $\beta$ -diketones), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, 1225-1234.
- [3] A.Y. Robin, K.M. Fromm, Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made, *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 2006, 2127-2157.
- [4] G. Demazeau, Les réactions solvothermales : implications en recherche de base et dans les procédés industriels, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 2, Série II, 1999, 685-692.
- [5] G.B. Deacon, R.J. Phillips, Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, 33, (1980), 227-250.
- [6] K. Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. Sixth Edition. WILEY, (2009), USA.

Annexe

