

O4 : Evaluation de la géométrie de quelques complexes de métaux, et évaluation de la force du ligand complexant

Amel NASRI¹, Segni LADJEL¹, Fatiha DJAFRI², ayada DJAFRI³

1. Laboratoire de génie des procédés, université KASDI Merbah de Ouargla
2. Laboratoire de chimie des matériaux, université d'Oran
3. Laboratoire de chimie organique appliquée, université d'Oran.
mmeamelsalem@yahoo.com

Résumé :

L'enjeu majeur pour l'industrie et l'environnement est l'amélioration des procédés d'extraction et de décontamination. De nombreux procédés de séparation pour la dépollution et le traitement des déchets utilisent l'extraction sélective d'espèces chargées.

Quel exploit est celui de dépolluer en synthétisant une molécule utile, c'est le cas de la complexation. L'extraction du cuivre et du nickel par complexation par deux molécules organiques, deux bases de Schiff bidentates, l'une issue d'une diamine aromatique, et l'autre d'une diamine cycloalkyle, les produits obtenus (complexes) analysés par spectroscopie infrarouge sont colorés, ce qui mène à l'étude de leurs spectres UV-vis. Une étude a été effectuée pour modéliser les géométries des complexes obtenus, ce qui mène à l'évaluation des forces des ligands utilisés, et ainsi la stabilité des complexes. Les complexes obtenus sont utilisés dans de nombreux domaines notamment dans le domaine médical.

Mots clés : Diimine, Base de Schiff, Complexe, Ultraviolet, diagramme d'Orgel, Ligands.

Introduction :

La réaction de complexation, est une réaction de rétention d'un métal, par une molécule organique, donc c'est aussi une réaction d'affinité entre ces deux entités, car le principe est basé sur les doublets qu'offrira la molécule organique aux cases vacantes du métal [1, 2, 3,4]. Il y aura formation de liaisons datives entre les orbitales vides du métal et les doublets non liants de la molécule organique[5, 6,7]. Dans ce travail, la complexation de quelques métaux a été réalisé dans le cadre d'un travail de traitement des déchets afin de comparer le pouvoir complexant de quelques molécules organiques synthétisées, et l'adsorption de quelques matériaux minéraux (montmorillonite purifiée, ZSM5 synthétisée). Puisque les complexes obtenus sont de couleurs différentes et prononcées, donc l'étude de la théorie du champ cristallin ici est indispensable pour évaluer la force des ligands et donc comparer les pouvoirs des deux ligands ici synthétisés et utilisés.

I/ Synthèse des molécules organiques complexantes :

Les réactions en jeu :

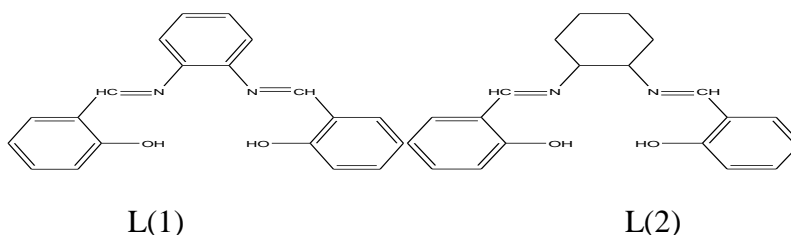


Fig.1: L(1):N,N'-Bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine

L(II) : N,N'-Bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine

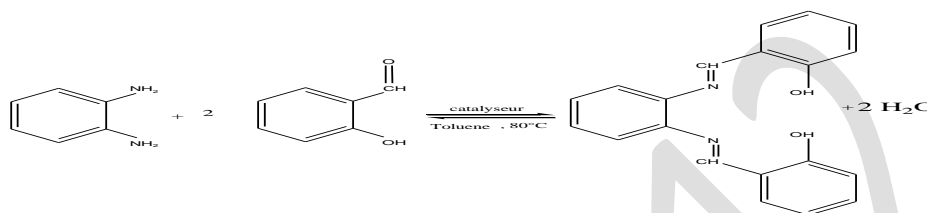


Fig.2 : réaction de formation de L(1)

Pour l'obtention de L(II) il suffit d'utiliser la 1,2-cyclohexane diamine au lieu de la 1,2-phenylenediamine.

Synthèse par chimie verte (synthèse sans solvant) :

Faire réagir pour 2 équivalents d'aldéhyde un équivalent de diamine correspondante à l'imine voulue. La solution obtenue est mélangée à l'aide du bras du mortier en présence d'un catalyseur (ZSM 5) à 10% molaire. On collecte la quantité d'eau à l'aide d'une seringue, lorsqu'elle s'approche de sa valeur théorique on arrête la réaction. La synthèse est suivie par chromatographie sur couche mince (la révélation est faite par une lampe UV à 254µm), qui révèle l'homogénéité du produit obtenu. Les produits obtenus solidifient à température ambiante, ils sont recristallisés dans un solvant approprié.

Le catalyseur utilisé ici est la ZSM-5 qui est une zéolithe microporeuse que nous avons synthétisé en milieu fluorure alcalin, et que nous avons recristallisé par voie hydrothermale.

La figure donne le spectre FTIR de la ZSM-5 et son diffractogramme des rayons X.

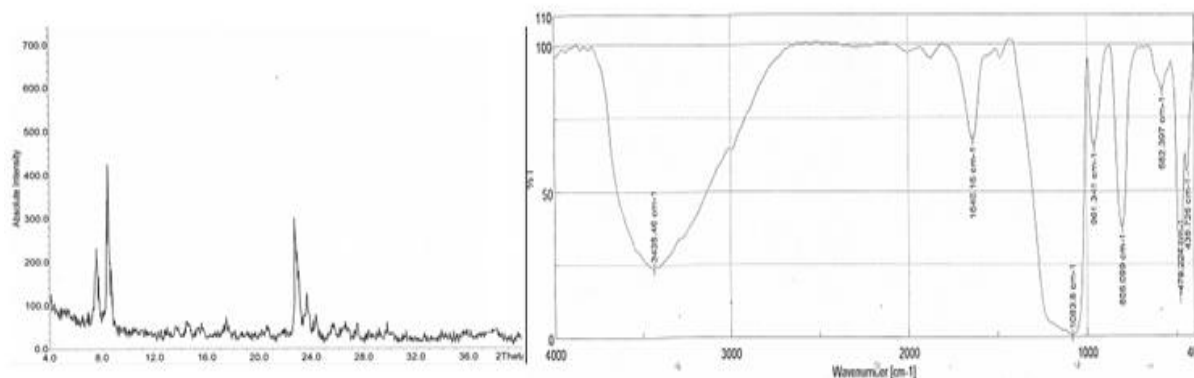


Fig.3 : DRX et FTIR de la ZSM-5 synthétisée et utilisée comme catalyseur.

Le chemin réactionnel:

Il s'agit de la synthèse d'une diimine, à partir du salysaldehyde et d'une diamine : 1,2-phenylenediamine (pour L(I)) (le même chemin réactionnel est suivi pour la synthèse de L(II)). Cette réaction se déroule en deux étapes la première une addition nucléophile, et la seconde est l'élimination d'une molécule d'eau.

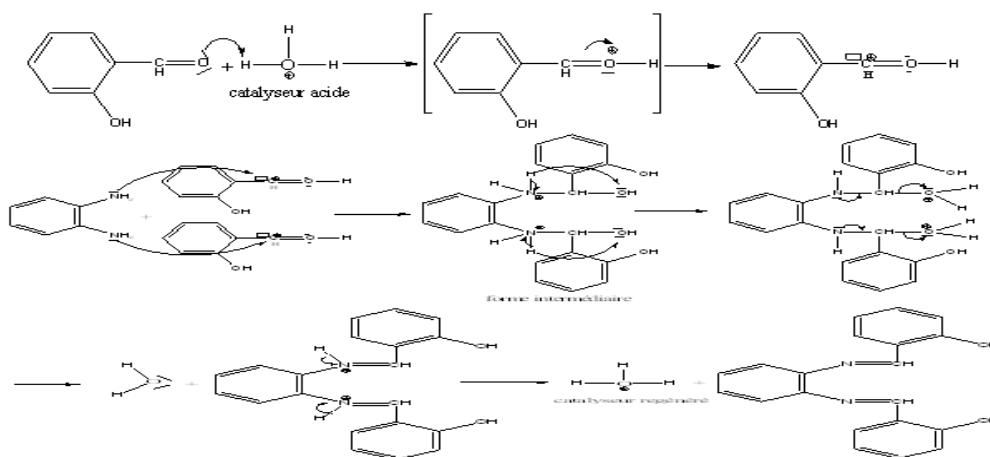


Fig.4 : chemin réactionnel pour la formation de L (1).

Résultats des synthèses organiques et caractérisation des ligands:

Les résultats obtenus sont données par le tableau 1, on remarque que L(II) donne le meilleur temps de synthèse et le meilleur rendement et c'est certainement dû à la non aromaticité de son diamine formatrice.

Tableau 1 : résultats des synthèses de L(1) et de L(2).

	Temps de réaction	Rendement	Aspect	T°fusion
L (I)	2H	51.2%	Solide jaune	168°C
L (II)	1H30mn	57.6%	Solide jaune	180°C

La figure 5 donne les spectres FTIR des deux diimine L(1) et L(2).

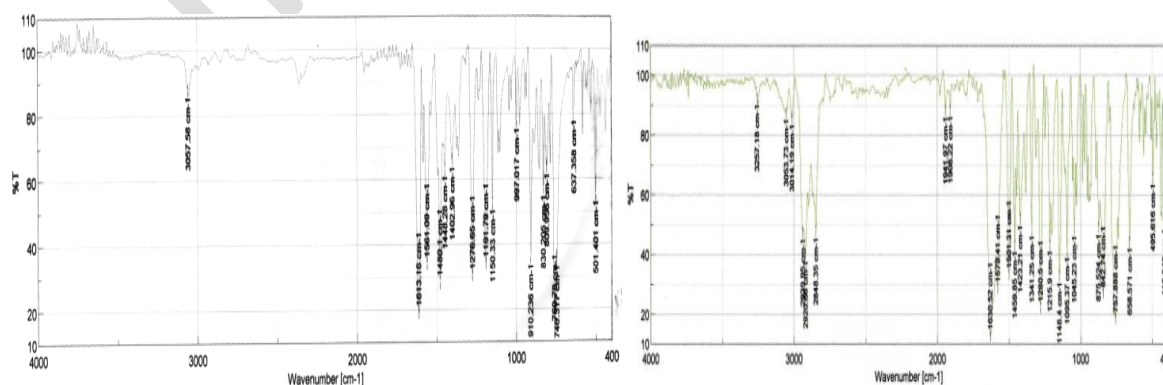


Fig.5 : spectres FTIR de L(1) et L(2).

II/ Complexation :

Sels utilisés :

Cation Cu⁺⁺ : CuCl₂, Cu(CH₃COO)₂ ,

Cation Ni⁺⁺ : Ni (NO₃).

Mode opératoire :

Faire réagir des quantités équimolaires de la molécule organique et du sel de métal dans le méthanol à température de 60°C (pour faire dissoudre la molécule organique). Cette réaction se déroulera sans utilisation de catalyseur. La réaction prendra fin après changement de couleur de la solution. Après refroidissement de la solution, et l'apparition d'un précipité coloré, on procède par la filtration du produit, puis le séchage. La recristallisation n'a pas eu lieu à cause de l'obtention de parfaits cristaux colorés bien homogènes, visibles à l'œil nu, aussi démontré par la chromatographie sur couche mince pour toutes les manipulations faites lors de cette étude de complexation.

Résultats des complexations :

Les produits obtenus ont été caractérisé par spectroscopie infrarouge (Fig.6) et par spectroscopie ultraviolette.

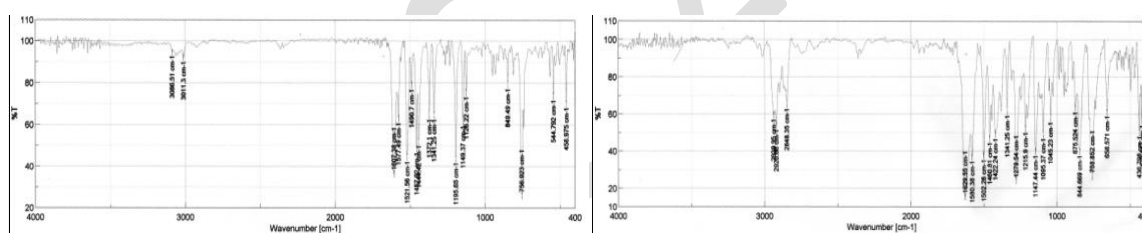


Fig.6 : SpectresFTIR des complexes de L(1) et deL(2) avec le CuCl₂

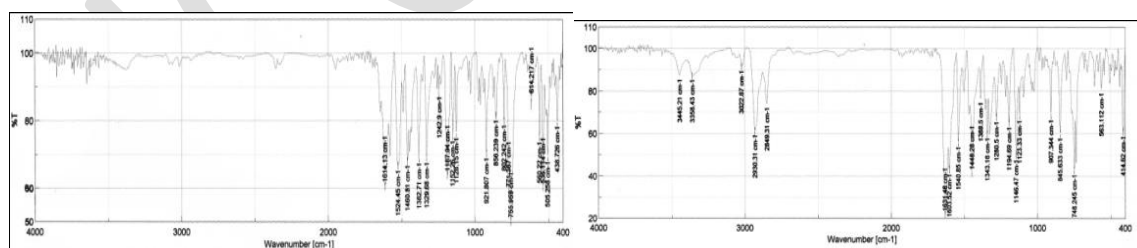


Fig.7: Spectres FTIR des complexes de L(1)et deL(2) avec le Cu(CH₃COO)₂

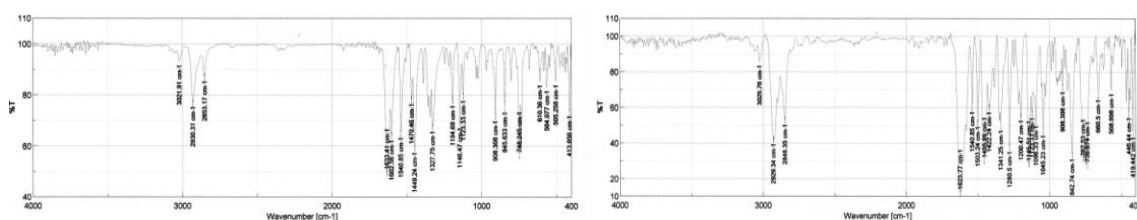


Fig.8: Spectres FTIR des complexes de L(1) et de L(2) avec le Ni(NO₃)₂

D'après les changements des couleurs, les complexations ont eut lieu, et les complexes sont stables, car aucun changement n'a été remarqué. Tous les spectres IR des complexes montrent des références à des liaisons entre le métal et l'atome de l'azote et d'autres références montrant la liaison entre le métal et l'atome de l'oxygène. Donc l'atome de l'azote dans tous les cas étudiés participe à la complexation. Aussi l'atome de l'oxygène dans tous les cas étudiés participe à la complexation. Puisque les atomes de l'oxygène et de l'azote, sont des sites de complexation, donc on conclue que le complexe a une coordinence 6, et donc est de géométrie octaédrique.

Temps des réactions :

On remarque d'après le tableau 2, que les durées des réactions sont très courtes, sauf pour le dernier cas, et que les durées de formation des complexes du ligand L(I), sont plus courtes que celle du ligand L(II), et ceci est certainement dû à l'aromaticité du L(I).

Rendements :

On constate que les rendements (tableau 2) des complexes du ligand L(I) sont plus grands que ceux du L(II), et ceci est certainement dû, à la force du ligand L(I) (calculés précédemment) et aussi à l'aromaticité de celui-ci.

Couleurs des complexes :

Les complexes synthétisés sont de couleurs très prononcées et qui durent dans le temps (inchangables), les couleurs de ces composés sont données par le tableau 2.

Tableau 2: résultats obtenus des réactions de complexation.

complexe	couleur	Temps de réaction (mn)	Rendement%
L _(I) CuCl ₂	Marron foncé doré	2	83
L _(II) CuCl ₂	Violet	3	67
L _(I) Cu(CH ₃ COO) ₂	Marron clair doré	2	82
L _(II) Cu(CH ₃ COO) ₂	Violet clair	3	60
L _(I) Ni(NO ₃) ₂	rouge	2	60
L _(II) Ni(NO ₃) ₂	Orange foncée	10	50

III/ Etude des complexes :

Théorie de valence :

-Pour le cation Cu²⁺ :

Donc d'après l'application de cette théorie (tableau 3) , et les spectres IR des complexes, on constate que les complexes $L_{(I)}CuCl_2$ et $L_{(II)}CuCl_2, L_{(I)}Cu(CH_3COO)_2$ et $L_{(II)}Cu(CH_3COO)_2$ sont des complexes à un nombre de coordination 6, les orbitales sont hybridées sp^3d^2 , et donc la géométrie est octaédrique.

Tableau 3 : application de la théorie de valence sur les complexes de L(I) et de L(II) avec les sels du Cu^{2+} .

$Cu^{2+} : [Ar] 3d^9 4s^0 4p^0 4d^0$	
<p>1 e⁻ célibataire</p>	
$Cu^{2+} + 2 Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2$	$Cu^{2+} + 2 CH_3COO^- \rightleftharpoons Cu(CH_3COO)_2$
<p>sp</p>	
<p>Cl^- Cl^- L</p>	<p>CH_3COO^- CH_3COO^- L</p>
Hybridation $sp^3d^2 \Rightarrow$ géométrie octaédrique	

-Pour le cation Ni^{2+} :

D'après le remplissage électronique (tableau 4) on conclue que les liaisons des complexes $L_{(I)}Ni(NO_3)_2$ et $L_{(II)}Ni(NO_3)_2$ sont hybridées sp^3d^2 , et la géométrie est donc octaédrique comme le montre aussi les spectres IR des deux complexes.

Tableau 4 : application de la théorie de valence sur les complexes de L(I) et de L(II) avec le sel du Ni^{2+} .

$Ni^{2+} : [Ar] 3d^8 4s^0 4p^0 4d^0$	
<p>pas e⁻ célibataire</p>	
<p>sp</p>	
<p>2 e⁻ célibataires</p>	
$Ni^{2+} + 2 NO_3^- \rightleftharpoons Ni(NO_3)_2$	
<p>sp</p>	
<p>NO_3^- NO_3^- L</p>	
Hybridation $sp^3d^2 \Rightarrow$ géométrie octaédrique	

Théorie du champ cristallin (Application aux complexes) :

On explique la couleur des complexes des éléments de transition par une transition électronique de type d-d, au cours de laquelle un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique. Ces transitions résultent de l'absorption d'un photon de la lumière visible et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée. Selon bien sûr le cercle chromatique ou aussi appelé cercle de couleurs :

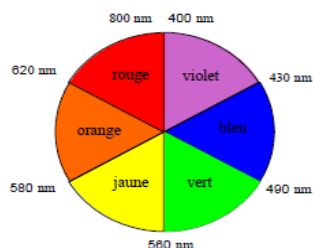


Fig.9 : cercle chromatique (cercle de couleurs).

D'après les transitions électroniques on peut effectuer le diagramme d'Orgel. Qui représente l'énergie en fonction de Δ_0 . Selon le schéma on remarque que si on a un seul état excité donc une seule transition d-d, on aura un seul éclatement du champ cristallin octaédrique.

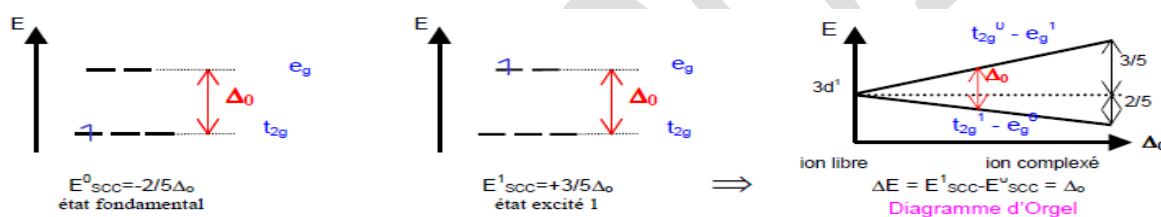


Fig.10: diagramme d'Orgel selon les transitions d-d.

Et d'après le nombre d'éclatements du champ cristallin octaédrique on peut prévoir le nombre de bande sur le spectre dans le visible. Et en effectuant les calculs des éclatements du champ cristallin, on peut déduire la valeur de Δ associée à un ligand L : $\Delta(L) = \Delta_0/6$. Et d'après Δ d'un ligand on peut déterminer la force de celui-ci : La force du ligand détermine la couleur du complexe :

- Un ligand à champ fort absorbera un photon de petite (couleur jaune/orange).
- Un ligand à champ faible absorbera un photon de grande (couleur vert/bleu).

Pour un même ligand, on constate que la force du champ cristallin dépend aussi du cation :

- Elle augmente avec la charge du cation.
- Elle augmente avec la période.

Donc on conclue que La couleur des complexes des éléments d est expliquée par des transitions électroniques (d-d) entre niveaux d'énergie. Un complexe paramagnétique est toujours coloré, et un complexe incolore est obligatoirement diamagnétique. Le changement de couleur peut être expliqué par le changement de géométrie d'un complexe, ou bien par changement de ligands donc de champ cristallin.

Cas du Cu²⁺ :

Les configurations selon la théorie du champ cristallin sont les suivantes :

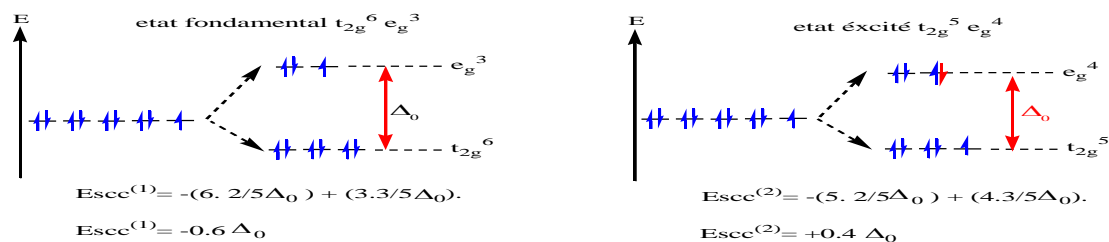


Fig.11 : application de la théorie du champ cristallin dans le cas du Cu²⁺.

En appliquant la théorie du champ cristallin sur le cation Cu²⁺, on constate que ce cation a une seule forme excitée, les valeurs des énergies de stabilisation du champ cristallin (E_{sc}) sont données dans la figure, en fonction de Δ_o (l'éclatement du champ cristallin).

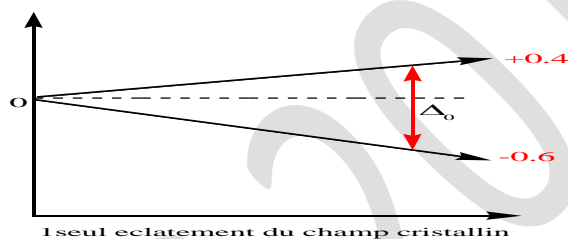


Fig.12 : diagramme d'Orgel dans le cas du Cu²⁺.

En effectuant le diagramme d'Orgel on remarque que le cation Cu²⁺, a une seule différence d'éclatement du champ cristallin, donc théoriquement dans l'UV-vis, il y aura une seule bande d'absorption. Ce qui aussi révèle les spectres UV des complexes de L(I) et L(II) avec les sels du Cu²⁺.

Tableau 5 : analyse de la théorie du champ cristallin et les spectres UV des complexes du Cu²⁺.

	λ _{max}	Couleur absorbée	Couleur complémentaire	Couleur transmise	Δ _o	Δ _L
L(I)CuCl ₂	407	Rouge-violet	Vert-jaune	Marron foncé doré	24570	16380
L(II)CuCl ₂	481	Bleu-vert	Rouge-violet	Violet	20790	13860
L(I) Cu(CH ₃ COO) ₂	427	Violet-bleu	Orange-jaune	Marron clair doré	23419	15613
L(II) Cu(CH ₃ COO) ₂	537	Jaune-vert	Rouge-violet	Violet clair	18622	12415

Cas du Ni²⁺ :

Les configurations selon la théorie du champ cristallin sont les suivantes :

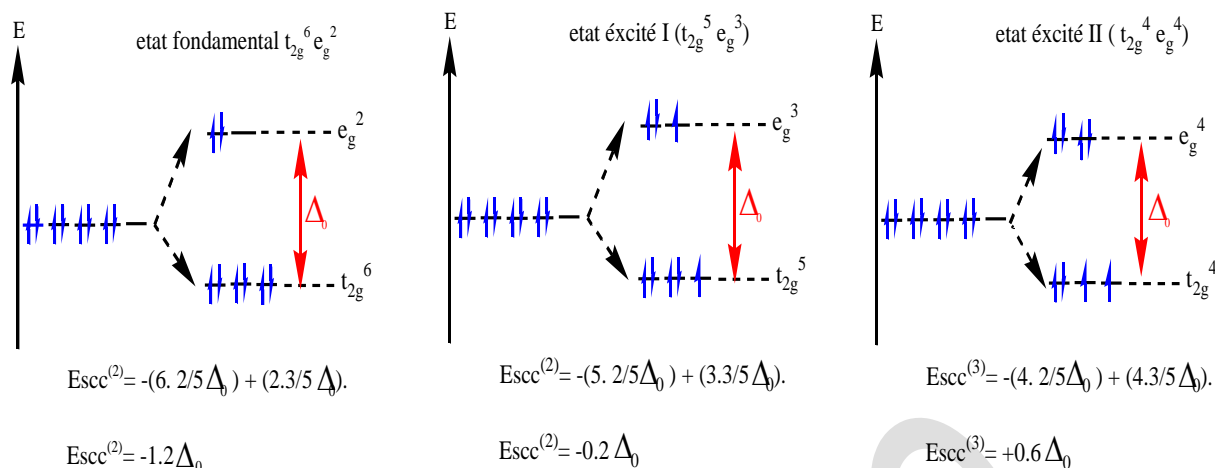


Fig.13: application de la théorie du champ cristallin pour Ni^{2+} .

On remarque que le cation Ni^{2+} a deux formes excitées, d'où deux différences des éclatements de champ cristallin et on constate le diagramme d'Orgel suivant :

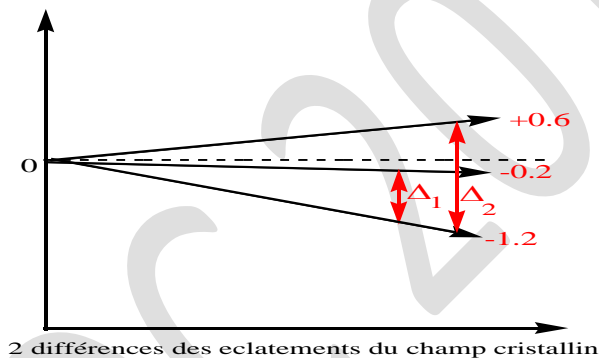


Fig.14: diagramme d'Orgel dans le cas du Ni^{2+} .

Puisque le cation Ni^{2+} est paramagnétique, donc le complexe sera coloré, et d'après le diagramme d'Orgel, il y a en principe deux bande d'absorption dans le spectre du visible.

Expérimentalement le complexe $L_{(I)}Ni(NO_3)_2$ est un composé coloré qui présente effectivement deux bande dans son spectre visible à $\lambda=412nm$ et $\lambda= 537nm$. Le tableau 6 résume les résultats obtenus.

Tableau 6 : analyse de la théorie du champ cristallin et les spectres UV des complexes du Ni^{2+} .

	λ_{max}	Couleur absorbée	Couleur complémentaire	Couleur transmise	Δ_0	Δ_L
$L_{(I)}Ni(NO_3)_2$	412	Jaune-vert	Rouge-violet	rouge	24272	16182
$L_{(II)}Ni(NO_3)_2$	537	Vert-jaune	Rouge-violet	Orange foncée	18622	12414

Géométries proposées des complexes :

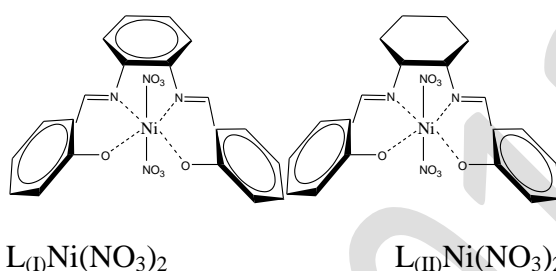
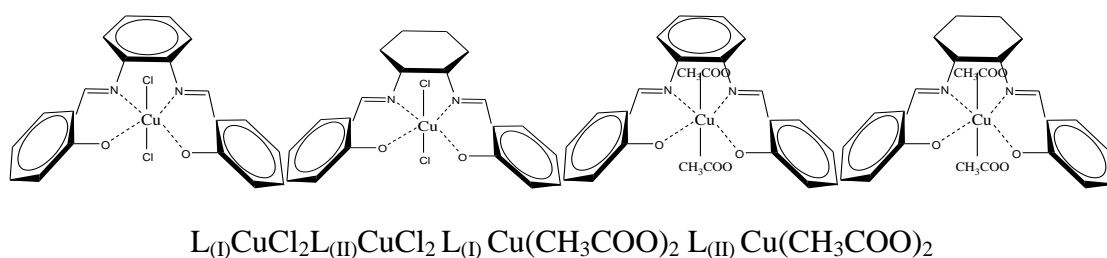


Fig.15 : géométries proposes des complexes synthétisées.

Conclusion :

On remarque que pour le même sel, la force de L(I) est plus grande que L(II) ; et c'est certainement du à l'aromaticité qui fait plus maintenir le doublet des atomes N. Aussi pour le même cation et des anions différents, les composés du chlorés, ont une force plus grande que ceux contenant l'anion acétate, et c'est certainement du à l'effet donneur du Cl. On remarque aussi que les complexes du nickel sont moins fort que ceux du cuivre, et c'est certainement du à la constante de déformation.

Tableau 7: Forces des complexes.

complexe	Δ_L
$L_{(I)}CuCl_2$	16380
$L_{(II)}CuCl_2$	13860
$L_{(I)} Cu(CH_3COO)_2$	15613
$L_{(II)} Cu(CH_3COO)_2$	12415
$L_{(I)}Ni(NO_3)_2$	16182
$L_{(II)}Ni(NO_3)_2$	12414

Par ordre de force:

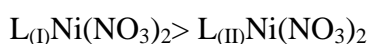
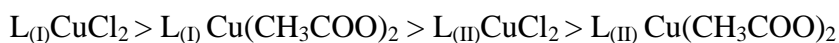


Tableau 8: Influence des différents effets sur la force des complexes.

Effet ligand organique	Effet anion	Effet cation
$\Delta_L(L(I)CuCl_2) > \Delta_L(L(II)CuCl_2)$	$\Delta_L(L(I)CuCl_2) > \Delta_L(L(I)Cu(CH_3COO)_2)$	$\Delta_L(L(I)CuCl_2) >$
$\Delta_L(L(I)Cu(CH_3COO)_2) > \Delta_L(L(II)Cu(CH_3COO)_2)$	$\Delta_L(L(II)CuCl_2) > \Delta_L(L(II)Cu(CH_3COO)_2)$	$\Delta_L(L(I)Cu(CH_3COO)_2)$
$\Delta_L(L(I)Ni(NO_3)_2) > \Delta_L(L(II)Ni(NO_3)_2)$		$\Delta_L(L(II)CuCl_2) >$
		$\Delta_L(L(II)Cu(CH_3COO)_2)$

References:

- [1]- D.F. Shriver, Peter William Atkins, Chimie inorganique, De Boeck Université, Page562, 2001
- [2]- F. G. A Stone, Advances in Organometallic Chemistry, Volume 20, Academic Press, Page41, 1982.
- [3]- Alan R. Katritzky, Otto Meth-Cohn, Charles Wayne Rees, Comprehensive Organic Functional Group Transformations, Elsevier, Page577, 1995.
- [4]- Bernard Delmon, Preparation of catalysts II: scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts :International Union of Pure and Applied Chemistry, Elsevier, Page211,1979.
- [5]- James Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L Keiter, André Pousse, J. Fischer, Chimie inorganique, De Boeck Université, Page502, 1996.
- [6]- G Lefebvre, L Sajus, P Teyssié, Catalyse par complexe de coordination, Editions TECHNIP, page22,23,24, 1972.
- [7]- R. C. Mehrotra, Organometallic Chemistry, New Age International, Page231, 2007.