

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention
Du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie chimique

Titre

**Synthèse et étude structurale des complexes nickel(II)
et cobalt(II) dodécanoate**

Présenté par

Benrahmani Asma

Devant le jury composé de

Président : M^{eme} Adjel Fatima

Encadreur : M^{eme} Rehali Hanane

Examineur : M^{eme} Aidi Amel

Promotion Juin 2017

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents.

Mon frère et ma sœur.

Toute ma famille.

Tous ceux qui me sont chers.

Remerciement

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier mon encadreur M^{me} REHALI HANANE pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Je grandement remercie spécialement de présider le jury de la soutenance.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de chimie industrielle, qui ont contribué à ma formation.

Enfin je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous mes amis et collègues, pour le soutien moral et matériel.

Résumé

Le cobalt et nickel sont des métaux de transition. La formule du complexe laurate de type $[M(HL)_2L_2] \cdot 2H_2O$ (HL: acide laurique) ont été préparés par voie extractive et caractérisés par des études physico-chimiques. Les deux complexes ont été caractérisés à l'aide de l'analyse spectrale, mesures de conductance. Les spectres IR confirment la présence de bidentée anion carboxylate ($\Delta\nu = \nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-) \leq 200 \text{ cm}^{-1}$) dans les deux complexes.

Mots clés: acide laurique, cobalt (II), nickel(II), spectroscopie UV-VIS.

Abstract

Cobalt and nickel are transition metals. The formula of the complexes are the type $[M(HL)_2L_2] \cdot 2H_2O$ (HL: lauric acid) has been extractively method prepared and characterized by physicochemical studies. The two complexes were characterized using spectral analysis, conductance measurements. The IR spectra confirm the bidentate presence of carboxylate anion ($\Delta\nu = \nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-) \leq 200 \text{ cm}^{-1}$) in two complexes.

Key words: lauric acid, cobalt (II), nickel (II), UV-VIS spectroscopy.

Liste de figure

et

Des tableaux

Listes des figures

Figure I.1: Sulfate du nickel hydraté.	5
Figure I.2: Sulfate du cobalt hydraté.	8
Figure I.3: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.	13
Figure I.4: Exemples de différents ligands.	18
Figure I.5: La liaison coordinative.	20
Figure I.6: L'éthylènediamine- tétraacétate (EDTA).	20
Figure I.7: a- Complexe EDTA-fer. B- Ligand EDTA.	20
Figure I.8: Nombre de coordination.	21
Figure I.9: Exemple des complexes polyatomiques.	22
Figure I.10: Classification de quelques métaux selon Pearson.	24
Figure I.11: Spectroscopie électronique UV-VIS.	26
Figure I.12: Chromatographie de couche CCM.	27
Figure I.13: La conductimètre.	28
Figure I.14: Banc Kofler.	29
Figure I.15: Appareil de diffractomètre (DRX).	30
Figure I.16: Rayonnement infrarouge.	31
Figure I.17: Granulométrie laser.	32
Figure II.1: Structure de l'acide laurique.	34
Figure II.2: Plaque de CCM (chromatographie sur couche mince).	36
Figure II.3: Plaque de CCM (complexe cobalt lurate).	37
Figure II.4: Plaque de CCM (complexe nickel lurate).	38

Figure II.5: La spectroscopie UV-visible du complexe cobalt laurate.	39
Figure II.6: La spectroscopie UV-visible de le complexe nickel laurate.	39
Figure II.7: Spectre Infrarouge de l'acide laurique (dodécanoïque).	40
Figure II.8: Spectre Infrarouge de complexe cobalt laurate.	41
Figure II.9: Spectre Infrarouge de complexe nickel laurate.	42
Figure II.10: Distribution de la taille des particules du complexe nickel dodécanoate.	43
Figure II.11: Distribution de la taille des particules du complexe cobalt dodécanoate.	44

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés physico-chimiques du nickel.	5
Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques du cobalt.	8
Tableau I.3: Pourcentage de caractère ionique des liaisons M-C.	15
Tableau I.4: Différents types de ligands.	18
Tableau I.5: Ligands ambivalents.	19
Tableau I.6: les acides et les bases durs.	22
Tableau I.7: Exemple des complexes mononucléaires.	22
Tableau II.1: Propriétés chimiques et physiques de l'acide laurique.	35
Tableau II.2: Les caractéristiques du produit obtenu.	37
Tableau II.3: les principaux résultats de UV-Visible de cobalt.	38
Tableau II.4: principaux résultats de l'infrarouge des complexes.	42
Tableau II.5: Les principales caractéristiques qui peuvent être extraites des complexes de taille de particule analysée.	44

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale	2

Chapitre I

Généralité sur les complexes organométalliques

I.1-Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux.....	4
I.1.1- Aspects théoriques sur le nickel.....	4
I.1.1.1-Aperçu global.....	4
I.1.1.2-Applications.....	6
I.1.1.3-Toxicité.....	7
I.1.2-Aspects théoriques sur le cobalt	7
I.1.2.1-Aperçu global.....	7
I.1.2.2-Applications.....	9
I.1.2.3-Toxicité.....	9
I.1.3-principe de base de l'extraction liquide – liquide.....	10
I.1.3.1-Expression du partage.....	11
I.2-Généralités sur les complexes organométalliques.....	14
I.2.1-Définitions	14
I.2.2-Propriétés générales des composés organométalliques.....	15
I.2.3-Définition d'un complexe de coordination.....	16
I.2.3.1-La coordinance (C).....	16
I.2.3.2-Propriétés des complexes de coordination.....	16

I.2.4-Les ligands	17
I.2.4.1 Classification des ligands.....	17
I.2.5-Type de complexes	19
I.2.5.1-Formation des complexes de coordination.....	19
I.2.5.2-Nombre de coordination (ou coordinence) et structure des complexes.....	21
I.2.5.3-Nature acide (dur-mou) du métal & base (dure-molle) du ligand.....	21
I.2.5.4-Interprétations de la dureté.....	23
I.2.6-classification acide dur	23
I.2.6.1-Les acides durs.....	23
I.2.6.2-Les bases dures.....	23
I.2.6.3-Les acides mous.....	23
I.2.6.4-Les bases molles.....	24
I.2.6.5-Les bases limitent.....	24
I.2.7-Utilisation	24
I.2.8-Applications des complexes	25
I.3-Différents techniques des analyses	26
I.3.1-Spectroscopie électronique UV-VIS.....	26
I.3.2-Chromatographie.....	26
I.3.3-La conductimètre.....	27
I.3.4-Point de fusion.....	29
a- Présentation du banc Kofler.....	29
I.3.5-Principe de fonctionnement de DRX.....	30
I.3.6-Rayonnement infrarouge.....	30
I.3.7-Granulométrie.....	32

Chapitre II

Synthèses et études spectrales des complexes cobalts(II) et nickels (II) laurate

II.1-But de travail.....	34
II.2- les produits utilisent.....	34
II.3-Les solvants.....	35
II.4-Appareillage	35
II.5- Synthèse et caractéristique	36
II.6- Résultats et discussion.....	37
II.6.1-Conductivité molaire.....	37
II.6.2-Chromatographie sur couche mince CCM du complexe cobalt et nickel laurate	37
➤ Cobalt laurate.....	37
➤ Nickel laurate.....	38
II. 6.3- La spectroscopie visible.....	38
➤ UV-Visible du complexe cobalt laurate.....	38
➤ UV-Visible du Complexe nickel laurate.....	39
II.6.4- La spectroscopie infrarouge.....	40
❖ Spectre infrarouge de l'acide laurique.....	40
❖ Spectre Infrarouge de complexe cobalt laurate.....	40
❖ spectre Infrarouge de complexe nickel laurate.....	41
II.6.5- La Granulométrie des particules.....	42
• Complexe nickel dodécanoate.....	43
• Complexe cobalt dodécanoat.....	43

Références bibliographique

Conclusion

Introduction générale

Introduction générale

La propriété d'aider à faire la chimie organométallique est l'étude des transformations de composés organique à l'aide de composés possédant un centre métallique. Les complexes peuvent intervenir aussi bien en tant que réactif, qu'en tant que catalyseur... Elle est encore aujourd'hui un champ d'investigation très actif, que ce soit sur le plan académique ou industriel. Les complexes sont couramment utilisés en phase homogène à l'échelle industrielle. Pour ce cours, nous nous intéresserons principalement aux réactions catalytiques impliquant des complexes (organo) métalliques et leur application en synthèse organique.

Les acides carboxyliques possèdent le groupement fonctionnel COOH. Ce sont des acides faibles au sens de Bronsted. Ils peuvent être transformés en produits dérivés tels que : esters, anhydrides d'acides, halogénures d'acides, amides. Ces dérivés sont plus réactifs que les acides eux-mêmes. Comme pour les cétones et aldéhydes en alpha du groupe COOH est légèrement mobile. L'acide N-dodécanoïque, aussi connu sous le nom d'acide laurique, est un acide gras saturé qui se trouve notamment dans l'huile de coco. Il a notamment baisser le taux sanguin de mauvais cholestérol, possède des vertus antimicrobiennes et est très efficace pour prendre soin de sa peau et de ses cheveux. Plusieurs études ont récemment comparé les effets positifs de l'acide laurique avec ceux de tous les autres acides gras saturés, et sont arrivés à la conclusion que l'acide laurique a un impact nettement plus favorable sur le rapport entre le cholestérol total et le cholestérol HDL, ce qui fait baisser le risque d'accident cardiovasculaire. Il est utilisé industriellement dans les émulsions cosmétiques, les savons et les shampooings pour en améliorer la texture, le pouvoir lavant et pour son action antimicrobienne.

Dans un savon, il apporte donc de la dureté, permet un nettoyage efficace et donne une belle mousse abondante.

Ce travail a réalisé par l'introduction générale et divise en deux chapitres dont le premier chapitre : concerne les généralités sur les complexes organométalliques et représenter quelque les méthodes des analyses du ces complexes.

Dans le deuxième chapitre : nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de synthèse et l'étude spectrale des complexes cobalts et nickel on milieu sulfate avec l'acide dodécanoïque.

Nous terminons enfin cette présente mémoire par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre 7

Généralité sur les complexes organométalliques

I.1- Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux

I.1.1-Aspects théoriques sur le nickel

I.1.1.1-Aperçu global

Le nickel est un élément métallique de symbole Ni ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Il fait parti des éléments du bloc « d » appelés couramment les éléments de transition. Il a été découvert par le chimiste Alex Cronstedt en 1751. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfures. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

Il possède 5 isotopes stables : ^{58}Ni (68,25 %), ^{60}Ni (26,10 %), ^{61}Ni (1,15 %), ^{62}Ni (3,60 %), ^{64}Ni (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés [1]. Le nickel est le 22^{ème} élément le plus courant dans la croûte terrestre. C'est un métal de couleur blanche argentée, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome. Quelques propriétés physico-chimiques du nickel sont données dans le tableau (I.1).

C'est un composé qui n'est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux. Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Il est le cofacteur de quelques enzymes et intervient entre autre dans la formation de la structure membranaire. En outre, le nickel est un métal fortement allergisant, responsable de nombreuses dermatoses chez les sujets exposés [2].

Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie. Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés : les procédés d'hydrométallurgies (lixiviations acides ou basiques).

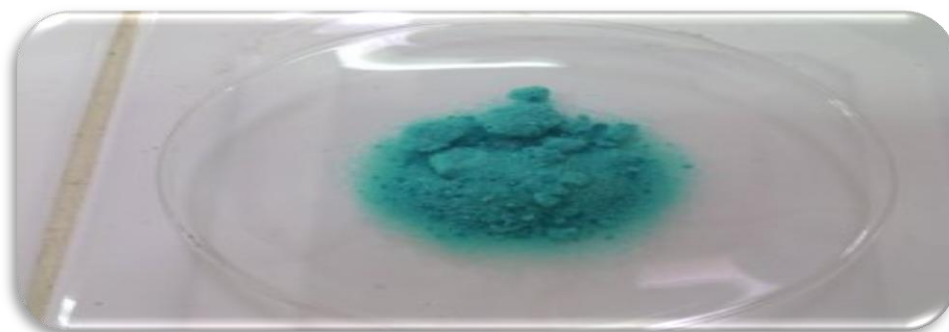


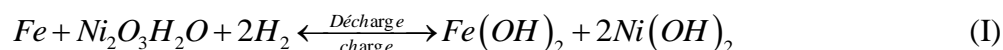
Figure I.1 : sulfate du nickel hydraté.

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du nickel :

Métal	Ni
Nombre atomique	28
Configuration électronique	[Ar] 4s ² 3d ⁸
Masse atomique (g/mole)	58.71
Point de fusion (°c)	1453
Point d'ébullition à 1atm (°c)	2732
Electronégativité (v)	1.8
Potentiel normal M ⁿ⁺ /M(v)	-0.25
Rayon atomique (Å)	1.24
Rayon ionique (Å)	0.69/0.6
Masse volumique à 20°C (g.cm ⁻³)	8.9
Energie de 1 ^{ère} ionisation (kJ.mol ⁻¹)	735
Energie de 2 ^{ème} ionisation (kJ.mol ⁻¹)	1753
Energie de 3 ^{ème} ionisation (kJ.mol ⁻¹)	3387

La chimie divalente du nickel est la plus prédominante de toutes. Jusqu'à un certain degré, le nickel est ferromagnétique [2]. Le nickel est un excellent catalyseur de réduction, d'hydrogénation en milieu liquide ou gazeux (à température inférieure à 300°C), de déshydrogénation et de déshydratation (au-dessus de 300 °C).

Son seul état d'oxydation important en solution aqueuse est (+2), il forme de nombreux ions complexes. Il ne présente pas de propriétés amphotères. L'oxyde NiO, comme FeO et CoO, a la structure du sel gemme, le Ni₂O₃ obtenu après oxydation de Ni(OH)₂ sert dans la pile d'Edison [3], qui fonctionne suivant la réaction (I).



Et donne environ 1.3 Volt.

Tandis que les états (+3) et (+4) n'apparaissent que dans quelques composés. Le nickel (+2) est dans un état de haut spin « d⁸ », qui est fortement stabilisé dans un champ octaédrique [4]. On peut contraindre l'ion Ni⁺² dans une géométrie tétraédrique en l'entourant de coordinats assez volumineux, comme dans [NiEt₄]⁺², [NiCl₄]⁻² et [Ni(PPh₃)₂Cl₂] mais ici pour les champs tétraédrique et le plan carré, la stabilité est moindre. En solution aqueuse, l'ion hydraté Ni⁺² est vert et ses sels sont verts ou bleus. Les complexes tétraédriques sont le plus souvent, fortement colorés, bleu ou vert. Pour des ligands Halogènes tels que Cl⁻ et Br⁻...

I.1.1.2-Applications

Le nickel est utilisé dans la fabrication de beaucoup respectivement situées à 4090, 3790 et 3820 cm⁻¹. Les complexes de géométrie plane carrée sont, quant à eux, généralement de couleur jaune, rouge ou marron. La coordinence 5 se rencontre souvent avec des ligands de type donneur tel que N⁻ ou P⁻, formant ainsi des polychélates. La coordinence 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation (II). La valeur de l'énergie, entre les orbitales t_{2g} et e_g, due à la dégénérescence des orbitales « d » varie en fonction du type de ligand associé. Pour Ni(H₂O)₆⁺² la fréquence correspondant à la transition « d-d » est de 8500 cm⁻¹ et passe à 10750 cm⁻¹ pour Ni(NH₃)₆⁺². de produits répartis entre les secteurs industriels, militaires, des transports, de la marine, de l'architecture et des produits destinés au publique. Le nickel est l'un des métaux de transition le plus étudié actuellement et ceci grâce à ses propriétés spécifiques (catalytiques). Il forme avec les ligands organiques des centres actifs, très utilisés en synthèse organique. Il sert souvent dans la fabrication de creusets ou d'électrodes, destinés à venir en contact avec des solutions basiques. Le nickel entre également dans la composition de nombreux alliages en raison de ses caractéristiques de dureté et de résistance à la corrosion. Les autres formes d'utilisation sont les traitements de surfaces. Pour cela, on l'utilise dans les revêtements protecteurs: nickelage, plaquage [5].

I.1.1.3-Toxicité

L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer des poumons, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles [6;7]. Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc.). Pour cette raison, le nickel a été exclu de l'alliage utilisé pour les nouvelles pièces de monnaie européennes. Il y a des polémiques sur l'utilisation du nickel dans les amalgames dentaires.

I.1.2-Aspects théoriques sur le cobalt

I.1.2. 1-Aperçu global

Le cobalt est un élément métallique de symbole Co ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Il a été découvert par Georg Brandt vers 1735. C'est un métal gris qui cristallise dans un système cubique ou hexagonal.

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement dans : l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Il présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12. Il est utilisé aussi pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production des globules rouges. Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. La respiration de concentrations trop importantes de cobalt peut provoquer des problèmes pulmonaires, tels l'asthme ou la pneumonie.

La chimie de coordination est née des travaux du chimiste Alfred Werner portant sur l'étude de complexes de cobalt. C'est à leur sujet que la célèbre compétition avec Jorgensen intervint, aux dépens de ce dernier. Bien qu'il existe des composés de coordination du cobalt à tous les degrés d'oxydation entre (-I) et (+V), la plupart des complexes sont aux degrés (II) et (III). De par son nombre impair d'électrons, les complexes mononucléaires au degré (II) sont forcément paramagnétiques. Les états d'oxydation communs du Co incluent (+2) et (+3), l'état (+1) est aussi observé. Dû à ces états d'oxydation, il possède un nombre abondant de composés. Les oxydes sont antiferromagnétiques à basse température (CoO; 291 K, Co₃O₄ ; 40 K). De nombreux ligands donnent des complexes octaédriques (eau, ammoniac, éthylène-diamine, cyanure ...).

Les isotopes radioactifs du cobalt ne sont pas présents naturellement dans l'environnement, mais ils sont rejetés lors d'opérations dans les centrales nucléaires et lors d'accidents nucléaires. Etant donné qu'ils ont des temps de demi-vie relativement court, ils ne sont pas particulièrement dangereux, mais leurs effets sur la santé peuvent entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort. Ces radiations sont parfois utilisées chez les patients souffrant d'un cancer pour détruire la tumeur. Il possède 35 isotopes, parmi eux il y a un qui est stable, c'est le ^{59}Co . Quelques propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau (I.2) [8].

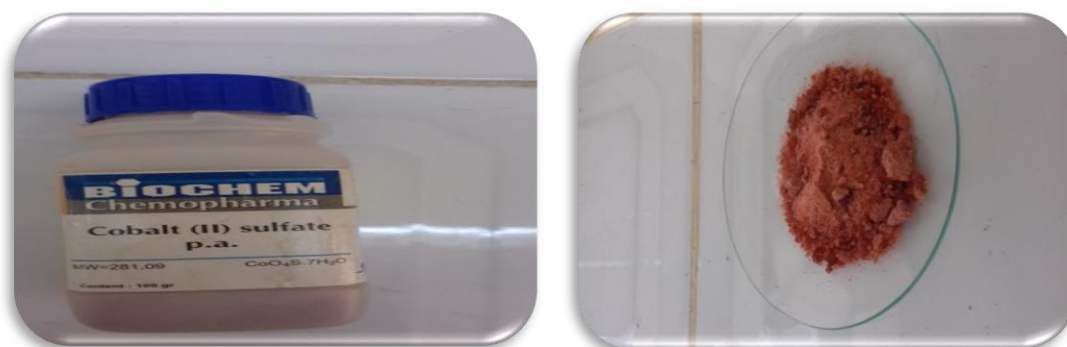


Figure I.2 : sulfate du cobalt hydraté.

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du cobalt :

Métal	Co
Nombre atomique	27
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$
Masse atomique (g/mole)	58.93
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1495
Point d'ébullition à 1atm ($^{\circ}\text{C}$)	2900
Electronégativité (v)	1.8
Potentiel normal $\text{M}^{\text{n}+}/\text{M}(\text{v})$	-0.28/1.84
Rayon atomique (\AA)	1.25
Rayon ionique (\AA)	0.78/0.63
Masse volumique à 20°C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	8.9
Energie de 1 ^{ère} ionisation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	757
Energie de 2 ^{ème} ionisation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1666.3
Energie de 3 ^{ème} ionisation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	3326

I.1.2.2-Applications

- La principale utilisation du cobalt à l'heure actuelle est dans les accumulateurs du type accumulateur lithium-ion, une des deux électrodes est constituée de LiCoO_2 . Cette utilisation représente environ 30 % de l'utilisation du cobalt Dans les alliages, tels que :
- Les superalliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
- Les alliages résistants à la corrosion.
- Les carbures.
- Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe).
- Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple).
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique.
- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière.
- Comme agent séchant dans les peintures et les encres.
- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants. (Bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de vitamine B12.
- Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B12 destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine.
- En radiothérapie (Le cobalt 60 a de nombreuses utilisations comme source de rayons gamma, en raison de sa demi-vie relativement courte (5,27 ans), donc plus facile à éliminer en comparaison d'autres isotopes émetteurs de telles particules) [8].

I.1.2.3-Toxicité

Sa toxicité est supposée depuis longtemps ; le mot cobalt provenant d'ailleurs de l'allemand kobalt ou kobold ; un esprit maléfique qui hantait les mines dans la tradition germanique. Le métal aurait été ainsi nommé par les mineurs qui en éprouvaient la toxicité (de plus, il dévalorisait ou dégradait les autres éléments minés comme le nickel). Cette toxicité peut être triple, due :

- 1) à ses propriétés chimiques.
- 2) à la radiotoxicité de certains de ses isotopes radioactifs dont le cobalt 60, utilisés pour la recherche et en médecine nucléaire, par exemple sous forme d'aiguilles pour tuer des cellules cancéreuses.
- 3) à des actions synergie avec d'autres métaux qui l'accompagnent souvent dans la nature (arsenic, et moindrement cuivre, nickel et manganèse).
- 4) Génotoxicité : principalement en raison des dommages oxydatifs de l'ADN par des espèces réactives de l'oxygène [9].
- 5) Cancérogénicité : il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau.
- 6) Métabolisme : il est encore incomplètement cerné, mais on comprend mieux ses liens avec la carence en oxygène (hypoxie) dans les cellules animales.

I.1.3-principe de base de l'extraction liquide – liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. Le processus de complexations a lieu à l'interface entre les deux liquides mis-en. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [10;11].

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue. L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la Proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [12].

On peut donc écrire:

$$\mu_M = \mu_M^-$$

$$\mu_M = \mu_M^\circ + RT \ln a_M$$

$$\mu_{\overline{M}} = \mu_{\overline{M}}^{\circ} + RT \ln a_{\overline{M}}$$

$$\frac{a_{\overline{M}}}{a_M} = \exp\left[\frac{\Delta\mu^{\circ}}{RT}\right] = P$$

a: activité chimique de M.

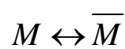
$\Delta\mu^{\circ}M$: enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

P: constante de partition.

I.1.3.1-Expression du partage

Généralement, une solution peut contenir plusieurs solutés. La présence de chacun d'entre eux peut influencer sur l'extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M.

Nous supposerons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon :



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K :

$$K = \frac{a_{\overline{M}}}{a_M} \quad (\text{I-1})$$

Avec

$a_{\overline{M}}$ Et a_M respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

On définit les activités dans l'échelle des molarités. L'expression de l'activité de M devient alors:

$$a_M = \frac{[M]\gamma_M}{C_0} \quad (\text{I-2})$$

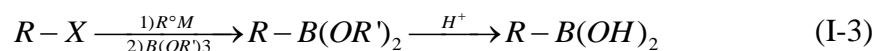
Avec

γ_M : coefficient d'activité de M.

[M] : concentration molaire de M.

C_0 : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (I-2) devient alors :



$$K = \frac{[M^-] \gamma_{M^-}}{[M] \gamma_M}$$

Trois cas peuvent se présenter :

1) Les solutions sont très diluées-concentrations très inférieures à 1 mol.L⁻¹, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[M^-]}{[M]}$$

2) La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants.

L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{[M^-]}{[M]} = cte$$

On définit dans ce cas une constante apparente K' (sans unité) qui s'écrit :

$$K' = \frac{[M^-]}{[M]}$$

3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'équation (I-2). Dans la pratique, pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution D , qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase. Son expression est la suivante :

$$D = \frac{[M]}{[M]} \quad (\text{I-4})$$

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1. Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$).

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant E qui réagit chimiquement avec M selon $M + E \rightarrow ME$, on peut établir de la même façon l'expression de D , c'est ce que nous verrons ci-dessous.

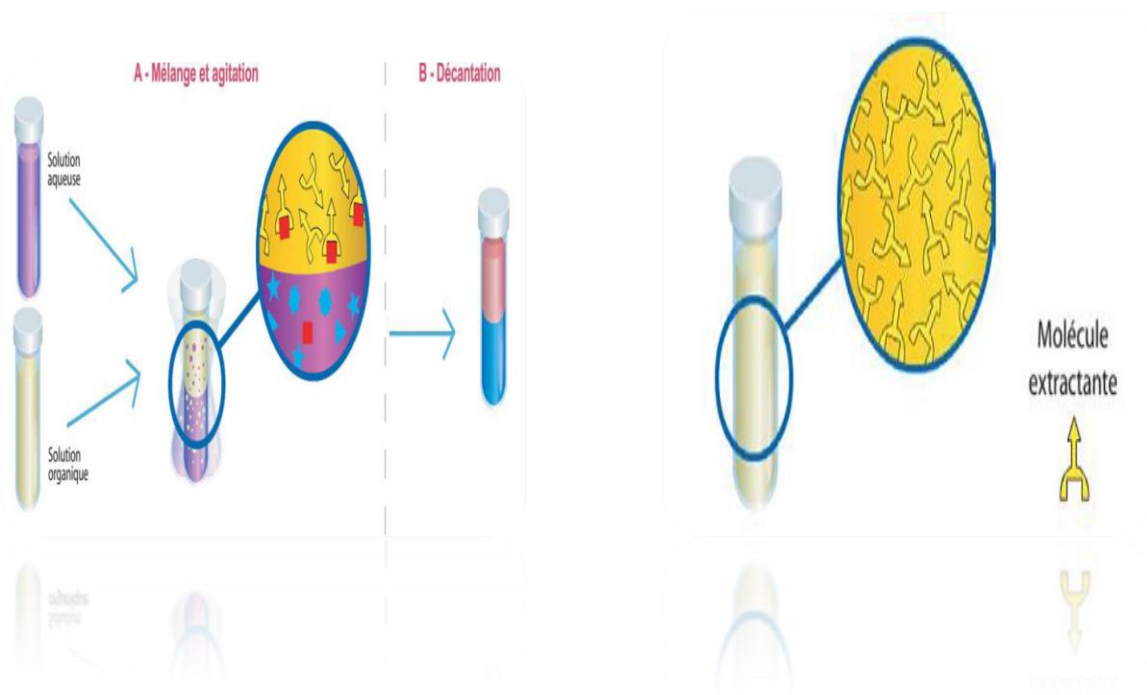


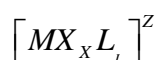
Figure I.3 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.

I.2-Généralités sur les complexes organométalliques

I.2.1-Définitions

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires.

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal).

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal).

Z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle).

l : nombre de ligands de type L coordonnés.

x : nombre de ligands de type X coordonnés.

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement. La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Mais pour un très grand nombre d'entre eux les règles suivantes suffisent.

Pour écrire le nom d'un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne change pas mais on peut citer quatre exceptions : H₂O : aqua ; NH₃ : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de 0 (Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son

caractère formel), pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « ate » au nom du métal [13].

Les ligands pontant sont indiqués par le symbole \acute{G} - .

On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

Nous citons quelques complexes comme exemple :

- ✓ $[\text{CoCl}_2 (\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$: chlorure de tétra-amminedichlorocobalt(III).
- ✓ $\text{Na} [\text{PtBrCl} (\text{H}_2\text{O})]$: aquabromo-chloroiodoplatinate(II) de sodium.
- ✓ $[\text{CuBr}_2 \{ \text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2 \}]$: dibromo-bis(urée)cuivre(II).
- ✓ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$: chlorure d'hexaaqua-chrome(III).
- ✓ $\text{CoCl}(\text{NO}_2) (\text{NH}_3)_4 \text{Cl}$: chlorure de tétra-amminechloronitritocobalt(III).

I.2.2-Propriétés générales des composés organométalliques [14]

Les propriétés physiques et chimiques des composés organométalliques varient en fonction de caractère ionique de leur liaison carbone-métal, la liaison est pratiquement ionique dans le cas de l'acétylure de sodium $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Na}^+$, alors qu'elle est essentiellement covalente dans tétraéthyle de plomb $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$, plus le métal est électropositif, plus la liaison est ionique où le carbone porte une charge négative.

Tableau I.3 : Pourcentage de caractère ionique des liaisons M-C :

Type de liaison	Pourcentage	Type de liaison	Pourcentage
C-K	51	C-Zn	18
C-Ni	47	C-Cd	15
C-Li	43	C-Sn	12
C-Ca	43	C-Pb	12
C-Mg	35	C-Hg	9
C-Al	22		

I.2.3-Définition d'un complexe de coordination

Un complexe de coordination contient un ou plusieurs atomes métalliques centraux entourés au moins par deux ligands. En générale, ce centre est un élément dont les sous couches « d » est incomplètes. L'aspect magnétique des métaux de transition est une propriété intéressante dans la caractérisation des complexes. Les complexes qui sont formés d'un seul atome central, sont dits mononucléaires. Ceux possédant deux atomes ou plusieurs centraux de même espèces ou d'espèces différentes sont appelés polynucléaires. Les complexes peuvent exister sous deux formes : chargés et non chargés [15].

I.2.3.1-La coordinance (C)

C'est le nombre de sites de coordination occupés par les ligands dans le métal.

Un ligand L ou X occupe un site.

Un ligand L_2 ou L_X occupe deux sites.

Un ligand L_3 ou L_2X occupe trois sites....

Pour un complexe sous la forme ML_nX_pq , la coordinance est donner par : $nL^+ pX$ [14].

I.2.3.2-Propriétés des complexes de coordination [16 ; 17]

Il existe trois théories qui sont complémentaires et qui correspondent à des étapes successives de la compréhension des propriétés des complexes :

- a- théorie de la liaison de valence.
- b- théorie du champ cristallin.
- c- théorie des orbitales moléculaires.

a- Théorie de la liaison de valence

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre des ligands qui apportent des doublets à un métal ou à un ion métallique qui possède des orbitaux vides. Il y a formation de liaisons covalentes de coordination. Ce modèle utilise la formation des orbitales « nd », $[(n+1) s, (n+1) p, (n+1) d]$ du noyau. Cette théorie rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie des molécules mais elle ne permet pas d'expliquer les propriétés optiques des complexes, c'est à dire leur couleur.

b- Théorie du champ cristallin

Ce modèle est fondé sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est à dire une interaction ionique.

c- Théorie des orbitales moléculaires (OM)

La théorie des orbitales moléculaires (OM) permet d'expliquer la couleur des complexes des éléments de transition et la modification des propriétés magnétiques en relation avec la différence d'énergie « E » entre les niveaux des OM.

I.2.4-Les ligands

Il existe essentiellement deux types des ligands: Ce qui apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal. Les ligands paires notés L_n . Ce qui apporte un électron ou un nombre impair d'électrons au métal (ligand radicalaire), sont notés L_nX .

Pour les carbènes, oxo (oxène) et nitrène, nous adoptons a priori la formulation de ligand X_2 , mais dans certains cas, les carbènes sont mieux représentés par la formulation de ligand L [14].

I.2.4.1 Classification des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes telles que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec le centre métallique. On distingue les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac (NH_3)) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le cation métallique. Ils sont classés en plusieurs catégories :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique).
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique).
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique).
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique).
- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique).
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs [18].

Tableau I.4 : Différents types de ligands :

Ligand	Type	Nombre d'électrons apportés au métal
H ₂ , CH ₃ , Ph	X	1
C ₂ H ₄ , CO ₂ , PPh ₃ , O ₂ , N ₂	L	2
π -allyle, π -ényle, ... ex	LX	3
Dioléfine, diphosphine, diamine	L ₂	4
Cp, diényle	L ₂ X	5
Porphyrimato	L ₂ X ₂	6
Aréne, trioléfine	L ₃	6
Cycloheptatrién	L ₃ X	7
Cyclooctatétraiène	L ₄	8

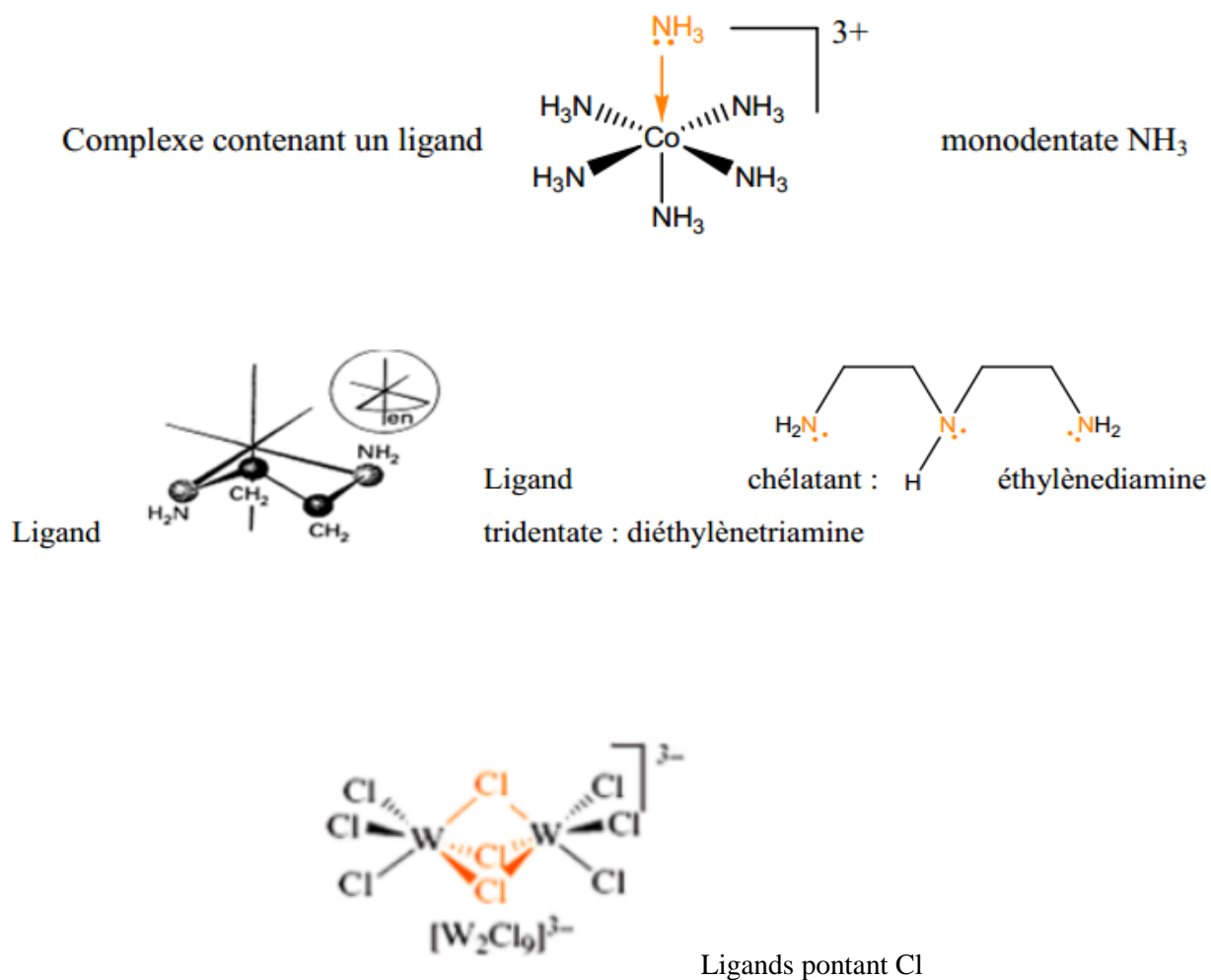


Figure I.4 : Exemples des différents ligands.

Tableau I.5 : Ligands ambivalents :

Ligand	Type	Nombre d'électrons apportés au métal	Condition
F, Cl, Br, I, OR, NR, PR ₃ , NO, Allyle	X LX	1 3	Suivant besoin du métal
Carbéne \leftarrow CR ₂ =CR ₂	L X ₂	2 2	Carbéne électrophile carbéne nucléophile
Oxo (O), nitréne (NR), Phosphonidéne (PR)	X ₂ LX ₂	2 4	Suivant besoin du métal
Carbyne =CH	LX X ₃	3 3	Carbéne électrophile carbéne nucléophile
Nitrure =N	X ₃ LX ₃	3 5	Suivant besoin du métal
Alcyne RC=CR	L L ₂	2 4	Suivant besoin du métal

I.2.5-Type de complexes

I.2.5.1-Formation des complexes de coordination

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence [19].

La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance de la couche « 2S » du ligand, avec des orbitaux vides du métal.

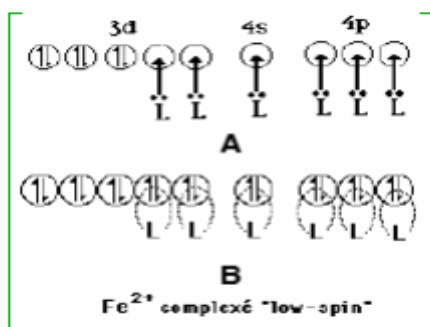


Figure I.5 : la liaison coordinative

La liaison coordinative : est considérée comme une donation de paires d'électron en provenance de la molécule ligand L (A).

On peut aussi la définir comme une mise en commun de ces paires d'é (B).

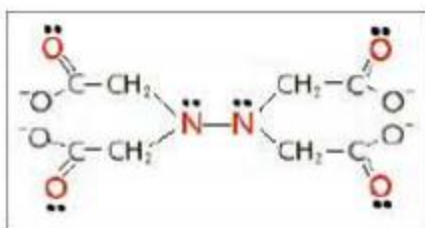


Figure I.6 : L'éthylènediamine- tétraacétate (EDTA). En rouge : Les atomes porteurs de paires d'électrons susceptibles d'être mise en commun avec les atomes de fer.

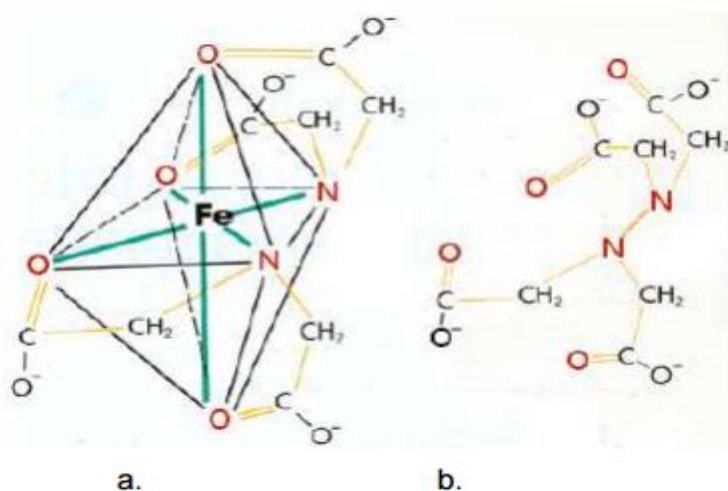


Figure I.7 : a- Complexe EDTA-fer. B- Ligand EDTA.

a- gauche le complexe EDTA-fer. Le fer possède 6 sites de coordination (traits verts), tous occupés ici par les atomes « loueurs » de paires d'électron, colorés en rouge. Noter que l'étage d'oxydation du fer n'est pas indiqué, car il peut être (2 ou 3) ; pour être complexé, le métal doit évidemment être ionisé. a- droite : la molécule d'EDTA est figurée décolorée.

I.2.5.2-Nombre de coordination (ou coordinnence) et structure des complexes

Une vaste gamme de coordinnence est possible (généralement de 2 à 9), Les valeurs les plus fréquentes sont (4 et 6), Trois facteurs déterminent la coordinnence d'un complexe :

- 1) - La taille de l'atome ou de l'ion central.
- 2) - Les interactions stériques entre les ligands.
- 3) - Les interactions électroniques [20]. Grande variété des géométries de coordination (richesse structurale).

Déformations importantes de ces géométries dans le cas des systèmes biologiques.

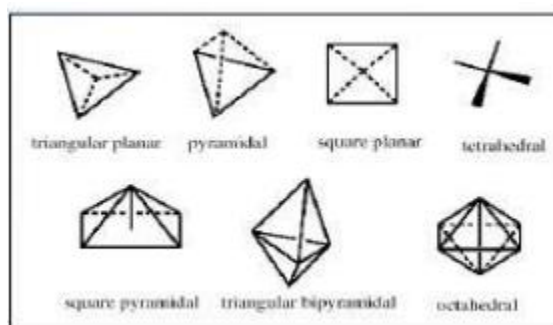


Figure I.8 : Nombre de coordination.

Facteurs qui influencent la préférence métal-ligand :

Les facteurs qui influencent les interactions acide-base de Lewis théorie HSAB.

I.2.5.3-Nature acide (dur-mou) du métal et base (dur-molle) du ligand

Les acides et les bases durs et mous sont identifiés de façon empirique par la Variation de la stabilité des complexes (i. e. constante de formation K_f) qu'ils forment.

- Les métaux durs sont peu polarisables (plus le métal est petit et chargé plus il est dur).
- Les métaux mous sont polarisables (i. e, leur nuage d' électrons est déformable).
- Ligands durs : petit, peu polarisable et petite charge négative.

- Ligands mous : grand et polarisable ; Les acides durs ont tendance à se lier aux bases dures, les acides mous aux bases molles.

Tableau I.6 : les acides et les bases durs :

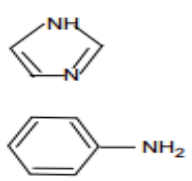
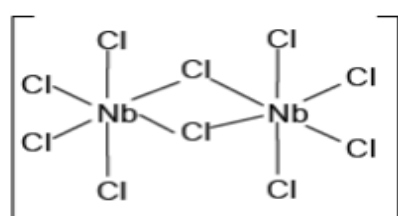
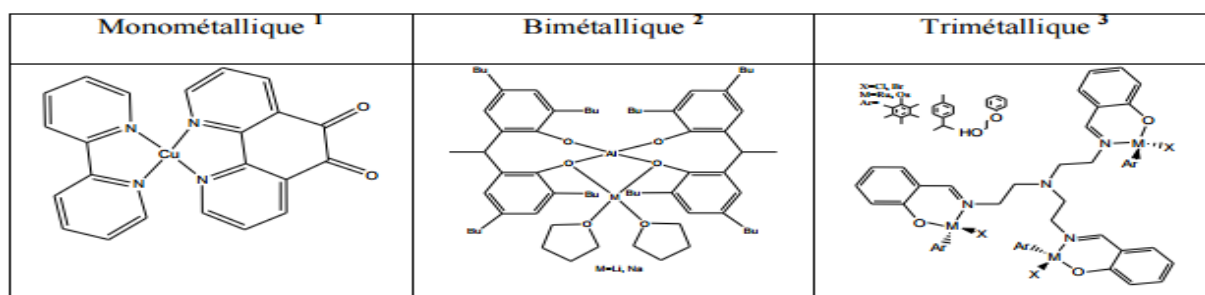
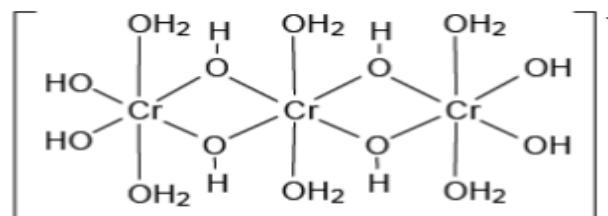
Metals, ions, molecules				ligands
HARD				HARD
H ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	SO ₃	Oxygen ligands in H ₂ O, CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ ROPO ₃ ²⁻ , (RO) ₂ PO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , OH ⁻ RO ⁻ , R ₂ O, and crown ethers nitrogen ligands in NH ₃ , N ₂ H ₄ , RNH ₂ , Cl ⁻
Na ⁺	Ca ²⁺	Co ³⁺	CO ₂	
K ⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺		
	VO ₂ ⁺	Ga ³⁺		
		Fe ³⁺		
		Tl ³⁺		
		Ln ³⁺		
		MoO ³⁺		
INTERMEDIATE				INTERMEDIATE
Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ Sn ²⁺ , Ru ²⁺ , Au ³⁺ , SO ₂ , NO ⁺				Br ⁻ , SO ₃ ²⁻ , nitrogen ligands in NO ₂ N ₃ ⁻ , N ₂
				
SOFT				SOFT
Cu ⁺	Pt ²⁺	Pt ⁴⁺		Sulfur ligands in RSH, RS, R ₂ S, R ₃ P RNC, CN ⁻ , CO, R ⁻ , I ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ (RS) ₂ PO ₂ ⁻ , (RO) ₂ p(O)S ⁻
Au ⁺	Pb ²⁺			
Tl ⁺	Hg ²⁺			
Ag ⁺	Cd ²⁺			
Hg ²⁺ ₂	Pd ⁺			

Tableau I.7 : Exemple des complexes mononucléaires :



Bimétallique, Nb^V



trimétallique, Cr^{III}

Figure I.9 : Exemple des complexes polyatomiques.

I.2.5.4-Interprétations de la dureté

- ✓ Les interactions acides dures.
- ✓ base dure sont essentiellement électrostatiques.
- ✓ Les interactions acides mous.
- ✓ base molle sont essentiellement covalentes ; Autres contributions à l'enthalpie libre de formation du complexe (donc à K_f).

1) - Le réarrangement des substituants de l'acide et de la base qui peut être nécessaire pour permettre la formation du complexe.

2) - La répulsion stérique entre les substituants de l'acide et de la base.

3) - La compétition avec le solvant (H_2O).

I.2.6-classification acide dur [21 ; 22]

D'après la définition de Lewis des acides et des bases qui sont respectivement des accepteurs et des donneurs d'électrons, les cations sont des acides durs ou mous, tandis que les ligands sont des bases dures ou molles. L'expérience montre, d'une manière générale, que les complexes les plus stables sont ceux qui contiennent des acides durs avec des bases dures et des acides mous avec des bases molles.

I.2.6.1-Les acides durs : sont caractérisés par une faible électronégativité (x) de l'atome donneur, une valeur entre (0.7 et 1.6) est caractéristique des acides durs, ils sont relativement petits, relativement chargé ($>3+$). Les ions les plus chargés du côté gauche du bloc « d », Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} sont des exemples d'acides durs.

I.6.2-Les bases dures : sont caractérisées par un atome donneur petit, ayant une électronégativité (x) très élevée entre (3.4 et 4) ces deux facteurs implique un nuage électronique non polarisable de l'atome donneur. Les deux seuls atomes donneurs avec des électronégativités dans l'éventail spécifié sont l'oxygène et le fluor. Donc les bases dures sont ceux dont l'atome donneur est soit O ou F. Des exemples de bases durs sont : O_2^- , F^- , OH_2 , CO_3^{2-} et PO_4^{3-} .

I.2.6.3-Les acides mous : sont caractérisés par un atome donneur : Gros, ayant une électronégativité (y) intermédiaire jusqu'à élever entre (1.9 et 2.5) et faiblement chargé (+1,

+2). Des exemples d'acides doux incluent Cu^+ , Hg^{2+} , Au^+ , Ag^+ , et Pb^{2+} , ces métaux sont tous rassemblés dans la même région du tableau périodique.

I.2.6.4-Les bases moles : Sont caractérisées par un atome donneur dont l'électronégativité est intermédiaire à élever (2.1-3.0), le volume est grand menant à la polarisabilité. Les exemples de bases molles sont S^{2-} , PEt^3 , RSe^- , I^- et Br^- , ceux-ci se trouve dans les groupes (15-17) dans les périodes avec $n > 3$.

I.2.6.5-Les bases limitent : Qui sont intermédiaires entre les bases dures et molles. Elles ont tendance à être plus grosses et moins électronégatives que les bases dures, plus petites, et plus électronégatives que les bases molles. Les bases dont l'atome donneur est N ou Cl tel que NH_3 , Cl^- , RCl , et la pyridine sont des bases limites. Pour étudier la réactivité des dithiolethiones avec les différents métaux des transitions nous avons choisi d'après la classification de PEARSON un acide mou Hg^{2+} et deux acides limitent Zn^{2+} Cu^{2+} .

Acides durs					Acides limites				
Na^+	K^+	Be^{2+}	Mg^{2+}		Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Ca^{2+}	Mo^{3+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Se^{3+}	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Sb^{3+}	Bi^{3+}	Ir^{3+}
In^{3+}	Cr^{3+}	Co^{3+}	Fe^{3+}	Ti^{4+}	Ru^{2+}				
Zr^{4+}	U^{4+}	Ce^{3+}	Sn^{4+}						
Acides mous									
Cu^+	Ag^+	Au^+	Pt^+	Hg_2^{2+}					
Pd^{2+}	Cd^{2+}	Pt^{2+}	Hg^{2+}	Pt^{3+}					
M_2^{2+}	C_2^{2+}	M_2^{2+}	H^{2+}	H_2^{2+}					
C_2^{2+}	V^{2+}	V^{2+}	H^{2+}	H_2^{2+}					

Figure I.10 : Classification de quelques métaux selon Pearson.

I.2.7-Utilisation [23 ; 24]

Les complexes de platine sont actuellement largement utilisés en cancérologie dans le traitement des tumeurs du testicule, de l'ovaire, de l'utérus et de la sphère ORL (L'oto-rhino-laryngologie).

Ils sont utilisés parfois seuls, mais le plus souvent associés à un ou deux autres antinéoplasiques, dans ce cas il s'agit d'une polychimiothérapie. Les complexes de platine ont plusieurs effets indésirables :

✓ Insuffisance rénale particulièrement importante avec le cis-platine et que l'on essaie de réduire en maintenant une diurèse importante avec, éventuellement, adjonction de chlorure de sodium.

✓ Myélotoxicité avec thrombopénie, leucopénie, anémie, plus importante avec le paraplatine qu'avec le cis-platine.

✓ Troubles neurosensoriels : ototoxicité, bourdonnements d'oreilles, diminution de l'acuité auditive et surtout neuropathies périphériques qui sont fréquentes avec l'oxaliplatine.

✓ Troubles digestifs, vomissements, nausées lors de leur administration.

✓ Diminution de la concentration plasmatique de magnésium, de calcium et de potassium.

Enfin une résistance des tumeurs aux dérivés du platine peut apparaître. On l'explique par une moindre concentration des dérivés du platine dans les cellules néoplasiques.

I.2.8-Applications des complexes

L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la diversité de leurs très nombreuses applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie, débordant même sur la physique, la métallurgie, la chimie bio-inorganique.

L'importance industrielle réside tout d'abord dans la catalyse homogène où l'utilisation de catalyseurs organométalliques (composés à liaison(s) métal-carbone) ou de sels ou de complexes solubles de métaux de transition offre les avantages d'une plus grande efficacité, d'une bonne sélectivité et de conditions de réactions plus douces qu'en catalyse hétérogène. De plus, les mécanismes réactionnels peuvent être analysés (et donc améliorés) au moyen des techniques spectroscopiques et cinétiques modernes.

Lus de vingt procédés industriels utilisent des complexes métalliques solubles comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation et d'oxydation des hydrocarbures, de polymérisation des oléfines, de synthèses d'acides, d'aldéhydes et d'alcools (catalyse homogène).

De nombreux complexes utilisés comme précurseurs conduisent, après pyrolyse dans des atmosphères gazeuses appropriées, à l'obtention de phases solides (oxydes, sulfures, nitrures, carbures, etc.) finement divisées [16 ; 17].

I.3-Différents techniques des analyses

I.3.1-Spectroscopie électronique UV-VIS

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le principe de la méthode de spectromètre d'absorption se base sur l'excitation des atomes sous l'effet d'un faisceau lumineux qui traverse le milieu coloré dans une cuve. Il est traversé sous épaisseur constante par une radiation lumineuse monochromatique d'intensité I et de la longueur d'onde bien définie, donc nous avons pour la zone visible du spectre, la longueur d'onde sélectionnée entre (400 à 1200 nm). Pour l'ultraviolet, elle est de (200 à 400 nm) correspondant à la couleur complémentaire de celle du milieu coloré. L'intensité transmise de la radiation émergente I décroît par rapport à l'intensité du faisceau lumineux I_0 .

L'intensité transmise I de la radiation émergente qui est l'intensité de la sorte décroît par rapport de l'intensité du faisceau lumineux I_0 qui est l'intensité d'entrée ce qui nous explique l'effet de l'absorption [25].



Figure I.11 : Spectroscopie électronique UV-VIS.

I.3.2-Chromatographie

La chromatographie, méthode d'analyse physico-chimique, sépare les constituants d'un mélange (les solutés) par entraînement au moyen d'une phase mobile (liquide ou gaz) le long d'une phase stationnaire (solide ou liquide fixé), grâce à la (ré)partition sélective des solutés entre ces deux phases. Chaque soluté est donc soumis à une force de rétention (exercée par la phase stationnaire) et une force de mobilité (due à la phase mobile). Lorsque les molécules à séparer sont entraînées par une phase mobile gazeuse sur une phase stationnaire (solide ou liquide) : c'est la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Si les molécules à séparer sont éluées par une phase mobile liquide sur une phase stationnaire (solide ou liquide) on l'appelle chromatographie en phase liquide.

Cette méthode a été appliquée le dosage de certains antibiotiques.

Ainsi l'hydrochloride du ciprollaxacine a été analysé quantitativement par cette technique [26;27] du même le sulfate netilmicine [28;29].

Par ailleurs, E. Moro, et al ont pu déterminer le taux plasmatique de 1,4-butanedisulfonate par chromatographie ionique avec détection conductimétrique. Ils ont trouvé que la limite de quantification de 1,4-butanedisulfonate acide dans les échantillons de plasma était de 2,5 mg/ml en utilisant un échantillon de volume 0,2 ml spécimen; cette concentration représente le niveau des graphes d'étalonnage le plus bas. L'écart type relatif (R.S.D.) à cette concentration est de 5,8% (n = 6).

Les courbes d'étalonnage sont linéaires sur la gamme de concentration 2,5-25 ~ g/ml avec coefficients de corrélation $r > 0,998$. La valeur moyenne de la pente était 0.021, le R.S.D (Reflex Sympathetic Dystrophy), étant de 2% (n = 6).



Figure I.12 : Chromatographie de couche CCM.

I.3.3-La conductimètre

Le principe consiste à mesurer la résistance d'une solution située entre 2 plaques recouvertes de noir de platine. En fonction de la concentration des ions en présence, la solution aura une plus ou moins grande conductivité. Ryszard Mkulslo et al ont en effet déterminé le chlorhydrate d'hydroxyzine avec molybdate d'ammonium comme agent titrant [30].

E. Kilic et al ont utilisé de cette méthode pour la détermination de certains antibiotiques à savoir l'ampicilline, l'amoxicilline trihydrate et la rifampicine, le dosage été réalisé dans l'acide acétique avec l'acide perchlorique comme titrant. Toutefois, le Ciprollaxacin chloridrique été titré après avoir été dissous dans l'acide acétique contenant un excès d'acétate de mercure (II). Pour le titrage du sulfate de netilmicin, et du bariutn préparé dans l'acide acétique a été utilisé comme réactif titrant.

Y. M. Issa et al ont utilisé le Tétraphénylborate de sodium et de l'acide phosphotungstique comme réactifs de titrage pour la détermination conductimétrique du chlorhydrate de phénylpropanolamine, et de ranitidine, du bromhydrate d'hyoscyamine, du chlorhydrate de bétaine par la formation de complexes ion-associé. La méthode proposée a été appliquée à la détermination des médicaments mentionnés dans leur état pharmaceutique des préparations pures avec des valeurs de récupération moyenne de 97,71-102,97% et écarts-types relatifs 0,25 à 0,85% [31].

D'autre part **Y.M. Issa** et al, ont été appliqué cette méthode pour la détermination du sulfate de salbutamol et de reprotérol et hydrochlorures du pipazethate, les réactifs titrantétant les acides phosphotungstique et phosphomolybdique [32].



Figure I.13 : La conductimètre.

I.3.4-Point de fusion

a- Présentation du banc Kofler

Le banc Kofler est une plaque constituée d'un alliage métallique recouvert d'un acier anticorrosion. L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C. L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la plaque.



Figure I.14 : Banc Kofler.

Le banc Kofler est avant tout une plaque chauffante, il est donc impératif de respecter les précautions suivantes :

- ✓ Il doit être manipulé sans gants. En effet, un contact, même furtif, des gants en latex avec la partie chaude de la plaque peut les faire fondre sur la peau et provoquer des brûlures importantes.
- ✓ Il doit être placé loin des solvants volatils et inflammables.

De plus, pour assurer la stabilité du gradient de température, il faut le placer à l'abri des courants d'air. Loin des fenêtres et des portes en particulier.

Le banc Kofler doit être allumé 30 à 45 minutes avant la mesure, ceci afin de permettre l'établissement du gradient de température le long de la plaque. Ce temps d'équilibration est une caractéristique du banc indiquée dans la notice du constructeur. Le voyant vert sert de témoin : son clignotement indique que le banc est équilibré [33].

I.3.5-Principe de fonctionnement de DRX

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité de rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. La connaissance des angles Θ et l'intensité des pics nous permet alors d'obtenir une série de valeur « d-d » $\{h,k,l\}$ qui constitue la signature d'un solide cristallisé. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de miller, on peut donc indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein de cristaux. Cependant, cette technique ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes [34].



Figure I.15: Appareil de diffractomètre (DRX).

I.3.6-Rayonnement infrarouge

L'infrarouge est un rayonnement électromagnétique ; il possède toutes les propriétés fondamentales de la lumière : propagation, réflexion, réfraction, interférences, diffraction, diffusion, polarisation, etc. Il est situé dans une région spectralement invisible à l'oeil humain, entre visible et les micro-ondes ; ses longueurs d'onde sont supérieures à celles des radiations rouges ($\lambda \geq 0,72 \mu\text{m}$) et on peut leur fixer une limite supérieure qui est voisine de 0,1 cm.

Le domaine de l'infrarouge est divisé en PIR (proche infrarouge), IRM (infrarouge moyen), IRL (infrarouge lointain) [35].



Figure I.16 : Rayonnement infrarouge.

I.3.7-Granulométrie

L'analyse granulométrique est une étape fondamentale pour la classification d'un complexe. Cela consiste à mesurer la dispersion des grains d'un complexe suivant leurs :

- dimensions, c'est-à-dire leurs diamètres respectifs. Puis, reporter sur une courbe.
- granulométrique les résultats ainsi obtenus [36].



Figure I.17 : granulométrie laser.

Chapitre VII

*Synthèses et études spectrales
des complexes cobalts(VII) et
nickels(VII) laurate*

II.1-But de travail

Le but de ce travail vise l'étude spectrale des complexes laurates (cobalt ou nickel), mesurer les tailles des particules par granulométrie. À cet effet, nos échantillons préparés par la méthode de précipitation (voie extractive) dans solvant. Les résultats seront discutés sur la lumière de ces différentes caractérisations.

II.2- les produits utilisés

- Sulfate de cobalt hydraté ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : $M=281.09 \text{ g/mol}$.
- Sulfate de nickel hydraté ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : $M=154.756 \text{ g/mol}$.
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) : $M=142 \text{ g/mol}$.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) : $M=40 \text{ g/mol}$.
- bromure de potassium (KBr) : $M=119.002 \text{ g/mol}$.
- Acide dodécanoïque (laurique) ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$) : $M=200.32 \text{ g/mol}$.

Acide dodécanoïque (laurique) ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$) [37]

L'acide n-dodécanoïque, plus couramment appelé acide laurique, est un acide gras saturé à 12 atomes de carbone, de formule semi-développée $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$. On le trouve notamment dans l'huile de coco et dans l'huile de palme, deux huiles alimentaires particulièrement riches en acide laurique et en acide myristique, les deux acides gras saturés les plus hypercholestérolémiants connus.

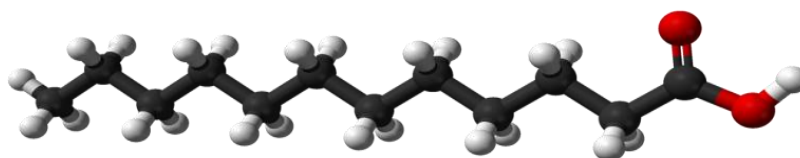


Figure II.1 : structure de l'acide laurique.

Tableaux II.1 : Propriétés chimiques et physiques de l'acide laurique :

Propriétés chimique	
Formule Brute	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ [Isomères]
Masse	200.3178 ± 0.0119g/mol
Molaire g mol ⁻¹	C71.95%, H12.08%, O15.97%,
Propriétés physique	
T° fusion	44 à 46 °C
T° ébullition	225 °C à 100 mmhg
Masse Volumique	6.91 (vapeur), 0.883 à 25 °C (liquide)
Point d'éclair	>113 °C (ou 165 °C)
Pression de vapeur saturante	1mmhg à 121 °C 50mmhg à 210 °C

II.3-Les solvants

- Chloroforme (CHCl₃) nocif par inhalation : M= 199.378 g/mole.
- Diméthyle formamide DMF (C₃H₇NO): M=73.0938 g/mol.
- Hexane (C₆H₁₄): M=86.18 g/mol.
- Ethanol (C₂H₆O): M=46.0684 g/mol.

II.4-Appareillage

❖ LA CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE(CCM)

La chromatographie sur couche mince est une technique d'analyse extrêmement utile. On l'utilise en générale pour suivre l'avancement des réactions, connaître la composition de fraction séparés sur colonne ou contrôler la pureté des produits. Il existe différentes sortes de plaques et d'adsorbants. Parmi les plaques commerciales, certaines sont traitées par substance fluorescente pour la révélation en UV. Les adsorbants peuvent être: les gels de silice, ce sont de loin les plus courants; l'alumine, fréquemment utilisée pour l'analyse de substances basiques. L'adsorbant peut être déposé sur différents supports: plaques d'aluminium, de plastique ou de verre [38]. Les rapports des hauteurs de migration du composé et du front de l'éluant est appelé rapport frontale, noté R_f défini par le rapport suivant:

R_f = d substance/ d solvant.

Dans laquelle:

$d_{\text{substance}}$: Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache).

d_{solvant} : Distance parcourue par le front du solvant.

L'éluant doit être choisi de telle sorte que produits à être actifs aient des R_f différents, afin de pouvoir les distinguer sur plaque.

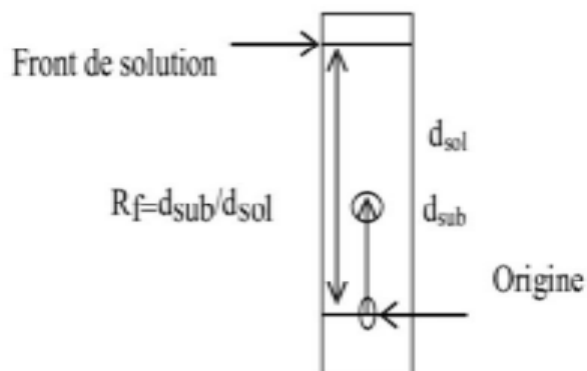


Figure II.2 : plaque de CCM (chromatographie sur couche mince) [39].

- Spectroscopie UV-Visible SHIMADZU de type UV mini 1240.
- Spectroscopie infrarouge SHIMADZU type FTIR-8400S.
- Conductimètre de type DDSJ-308A.
- Granulométrie laser de type MASTERSIER 2000.

II.5- Synthèse et caractéristique

✓ Une solution contenant de l'acide laurique (0,5 g) dissous dans le chloroforme (50 cm³) sous forme d'hydrates ajoutées respectives de sulfate de métal contient ($m=9.52$ g cobalt ou $m=4.54$ g nickel) dans 50 cm³ d'eau distillée à température 25°C. Ensuite, le pH de la solution est varié entre $4 \leq \text{pH} \leq 8.5$ et l'agitation de deux phases est assurée par agitateur magnétique. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout d'hydroxyde de sodium NaOH (0.5 N). Les complexes de poudre ont été séparés par filtration après avoir laissé reposer pendant une semaine.

- ✓ Lavage par (eau + éthanol) pour éliminer l'excès des ligands.
- ✓ Après la filtration on utilise l'étuve pour évaporer les molécules d'eau pendant 7h à 100°C.

Tableau II. 2 : Les caractéristiques du produit obtenu :

Complexe	Aspect	Couleur	Point du fusion	Conductivité molaire (mol ⁻¹ S cm ²)
Nickel laurate	Solide	Vert	210	9,59
cobalt laurate	Solide	Rose	143	11,94

II .6- Résulta et discussion

II.6.1-Conductivité molaire

La très faible conductance molaire des complexes ($\lambda_{Co}=11,94 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ Et $\lambda_{Ni}= 9,59 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) pour le complexe cobalt et nickel respectivement sont mesurée dans une température de $25\pm 0,05^\circ\text{C}$ indiquent ces complexes nom électrolytes dans la solution diméthyl formamide de concentration 10^{-3}M (DMF) [40;41].

II.6.2-Chromatographie sur couche mince CCM du complexe cobalt et nickel laurate

➤ Cobalt laurate

Trois tache concentrer du complexe Cobalt laurate est vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange éthanol / hexane avec un rapport de (0,6/2,5), les taches jaunes concentrée sont observée avec facteur de rétention de 0,24.

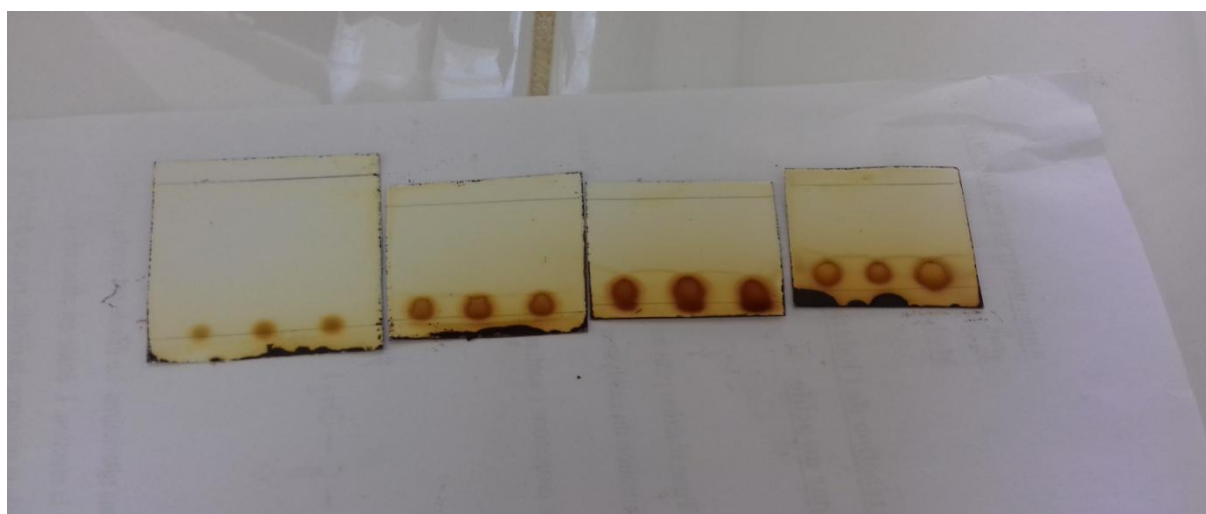


Figure II.3 : plaque de CCM (complexe cobalt lurate).

➤ Nickel laurate

On observe aussi trois tache moins concentrer du complexe nickel laurate est vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant étant un mélange éthanol /hexane avec un rapport de (1/3,5), les taches jaunes concentrée sont observée avec facteur de rétention de 0,28.



Figure II.4 : plaque de CCM (complexe nickel laurate).

II. 6.3- La spectroscopie visible

Les spectres UV-vis de différents produits sont enregistrés dans le domaine 300-1100 nm dans le chloroforme. Les spectres obtenus sont donné ci-dessous :

➤ UV-Visible du complexe cobalt laurate

Tableau II.3 : les principaux résultats de UV-Visible de cobalt :

Complexes	Longueur d'onde maximale (nm)	Absorbance maximale
Cobalt laurate	790	0.369

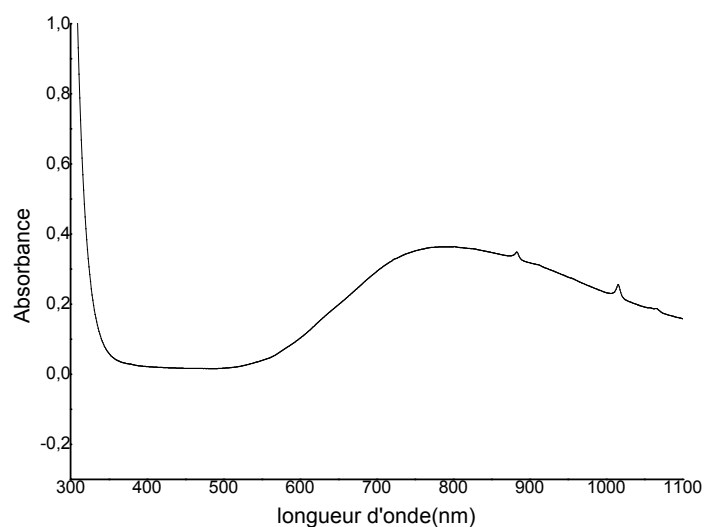


Figure II.5 : La spectroscopie UV-visible du complexe cobalt laurate.

➤ UV-Visible du Complexe nickel laurate

Le spectre de complexe montre deux bandes d'absorption l'une intense située à $\lambda=400\text{nm}$ indique le transfert de charge du ligand et l'autre large située à $\lambda=700\text{nm}$ qui caractérise la transition d-d (géométrie octaédrique) [40].

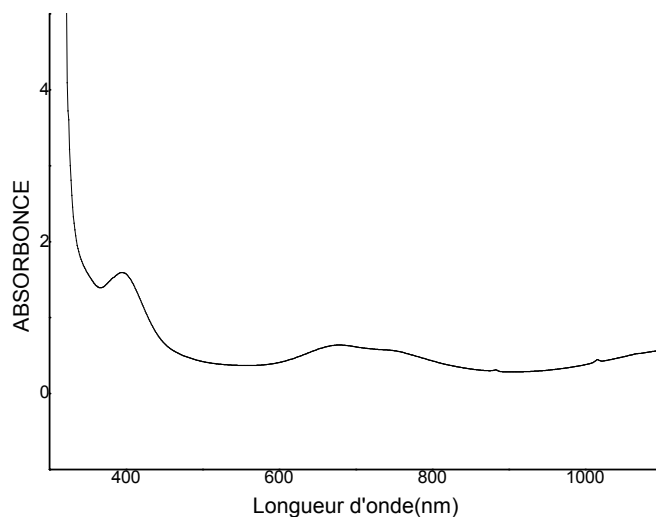


Figure II.6 : La spectroscopie UV-visible de le complexe nickel laurate.

II.6.4- La spectroscopie infrarouge

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

❖ Spectre infrarouge de l'acide laurique [39]

Le spectre infrarouge du ligand présente une bande à 3424cm^{-1} peut être attribuée à la OH group. Cette bande est absente dans les deux complexes (cobalt et nickel) laurate. La forte bande de ligand ($\text{C}=\text{O}$ à 1710cm^{-1}), les bandes attribuées aux vibrations asymétriques et symétriques des groupes OCH_3 survenant à 2919 et 2866cm^{-1} , respectivement Figure (II.7).

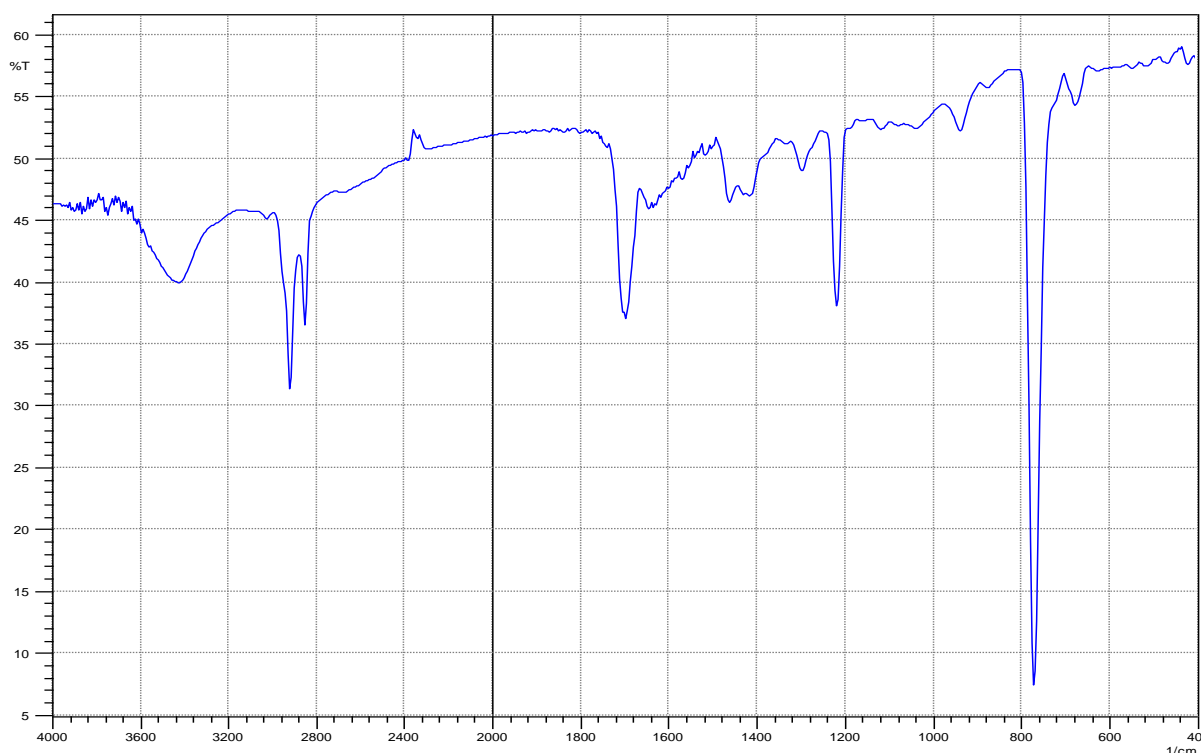


Figure II.7: spectre Infrarouge de l'acide laurique (dodécanoïque).

❖ Spectre Infrarouge de complexe cobalt laurate

Dans le spectre IR de complexe cobalt laurate de la bande à 1710cm^{-1} disparaît, ce qui indique que groupe $\text{C}=\text{O}$ n'est pas présent dans les complexes analysés [42]. Faiblesse bande de vibration aliphatiques C-H étirements sont observées à 2923 et 2846cm^{-1} .

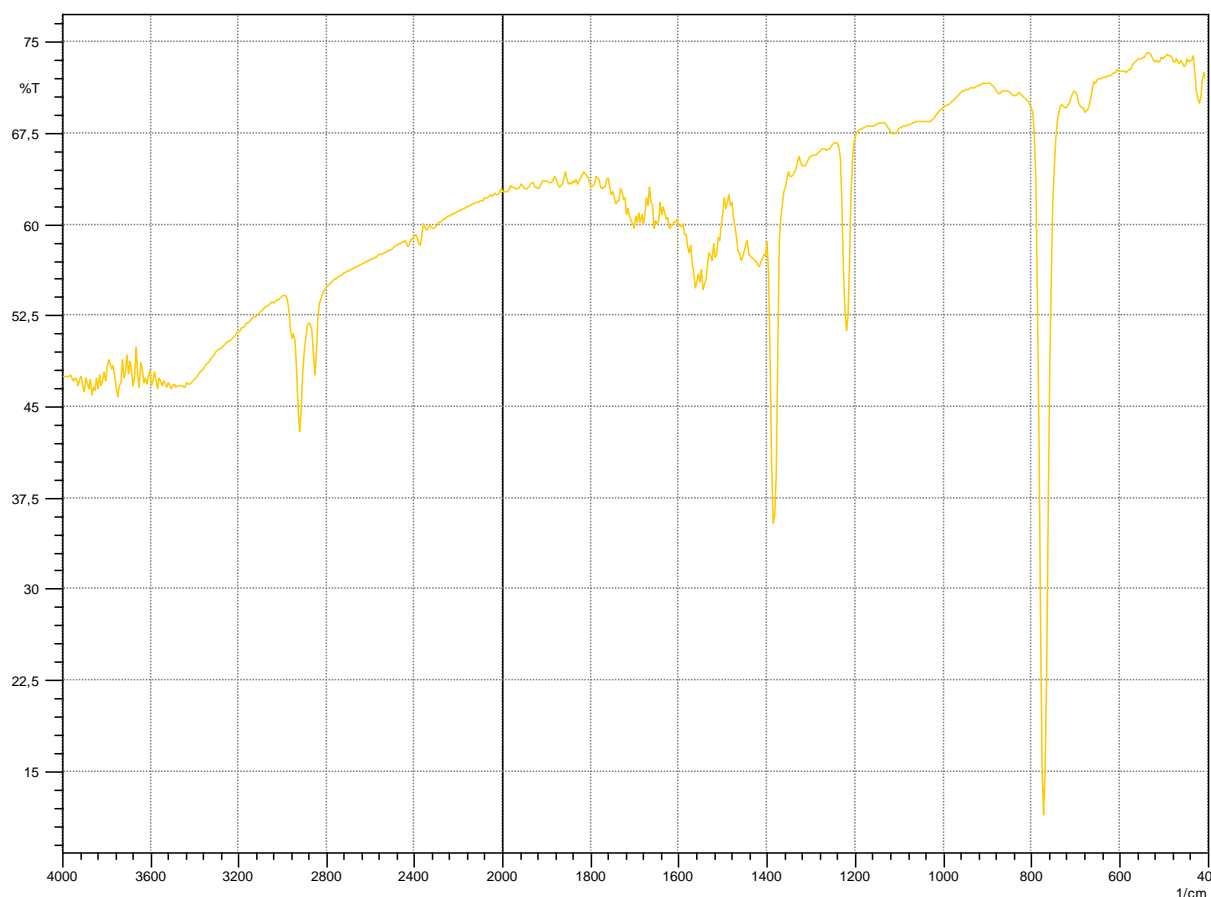


Figure II.8: spectre Infrarouge de complexe cobalt laurate.

❖ spectre Infrarouge de complexe nickel laurate

Le spectre infrarouge du complexe présente une bande à 3410 cm^{-1} , qui peut être attribué au groupe OH. Forte aliphatiques C-H étirements sont observées à 2928 et 2851 cm^{-1} dans le complexe nickel. Ces sont à prévoir en raison de la grande longueur de la chaîne de carbone dans le ligand carboxylate. Les absorptions dans la gamme de $1415\text{-}1388\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux fréquences νCOO^- asymétriques et symétriques des carboxylates de métal lié. La grande différence de fréquences $\Delta\nu\text{COO}^- \leq 200$ est indiquée de coordination bidentée à la fois des groupes carboxylate [43]. Les principaux résultats sont résumés dans tableau (II.4).

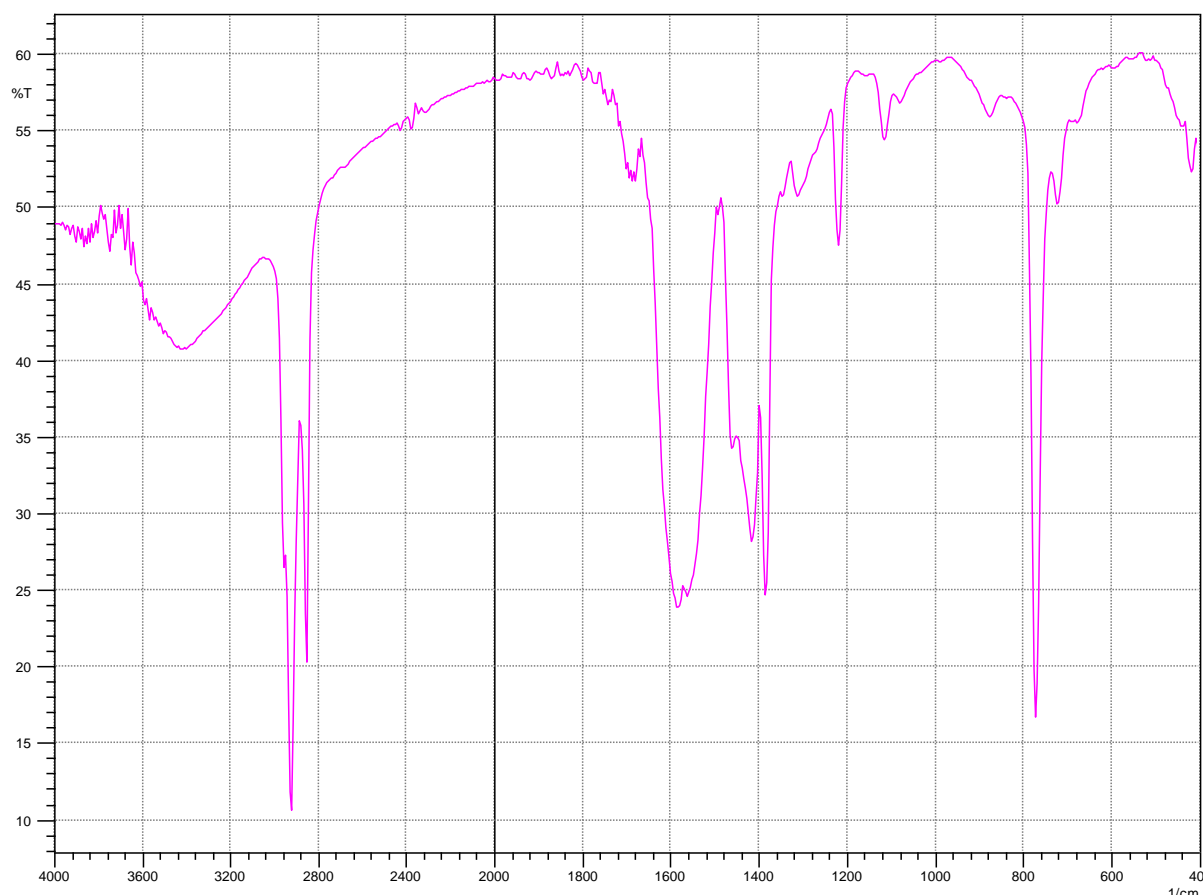


Figure II.9: spectre Infrarouge de complexe nickel laurate.

Tableau II.4 : principaux résultats de l'infrarouge des complexes :

	O-H (cm ⁻¹)	COOsym (cm ⁻¹)	COOasy (cm ⁻¹)	ΔCOO (cm ⁻¹)
Cobalt laurate	3463	1387	1220	167
Nickel laurate	3410	1415	1388	169

II.6.5- La Granulométrie des particules

La représentation de la distribution granulométrique des particules en fonction du diamètre des grains. Ont été choisies dans le but de montrer l'influence de la complexe sur la taille des particules, réalisée par granulométrie laser, montre l'existence de population des tailles moyennes de complexe nickel laurate représentée aux figure (II.10) qui représente la distribution des tailles des grains dans une gamme de tailles comprises entre 0.03 et 3000µm[43].

- **Complexe nickel dodécanoate** : une seule population de volume distribution de 5,93% et de taille de grains 224,45 μm .

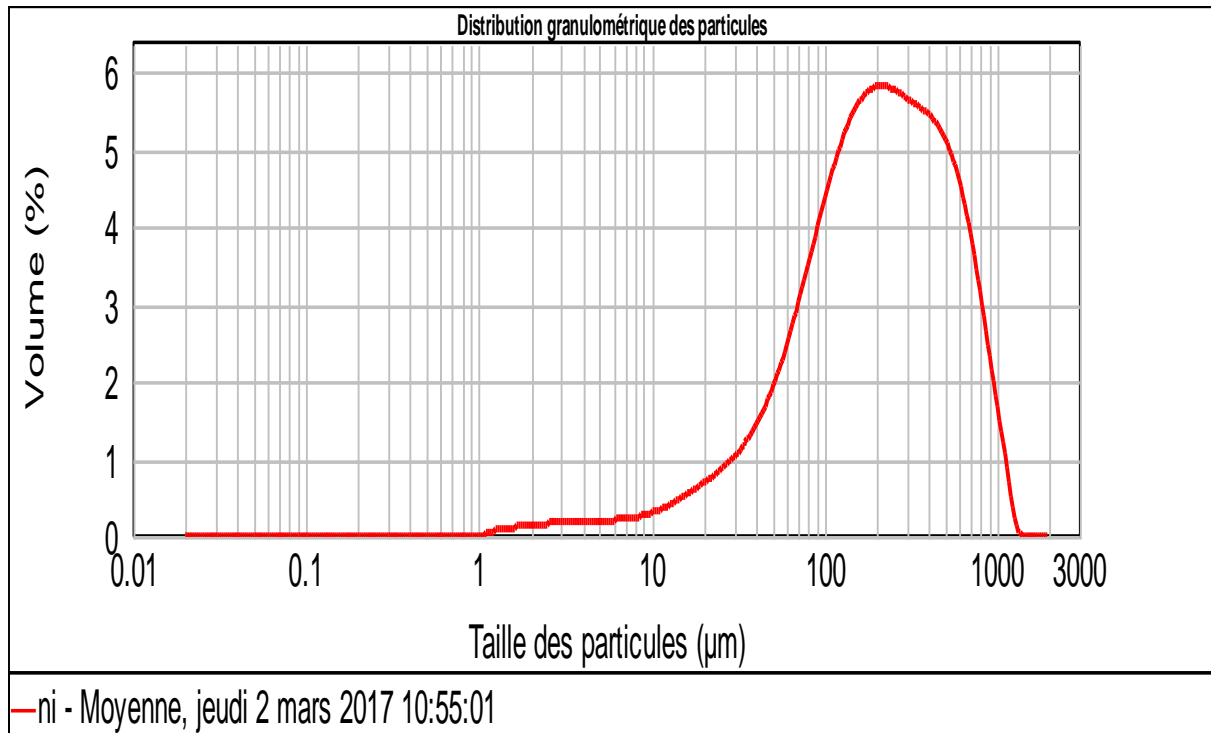


Figure II.10 : Distribution de la taille des particules du complexe nickel dodécanoate.

- **Complexe cobalt dodécanoate** : Le premier mode de 0,34% de la distribution de particules dont le diamètre du complexe de cobalt (d) est de 5,024 μm et le deuxième mode de 6,01% de la distribution de taille de grain est 142 μm qui montre la figure (II.11).

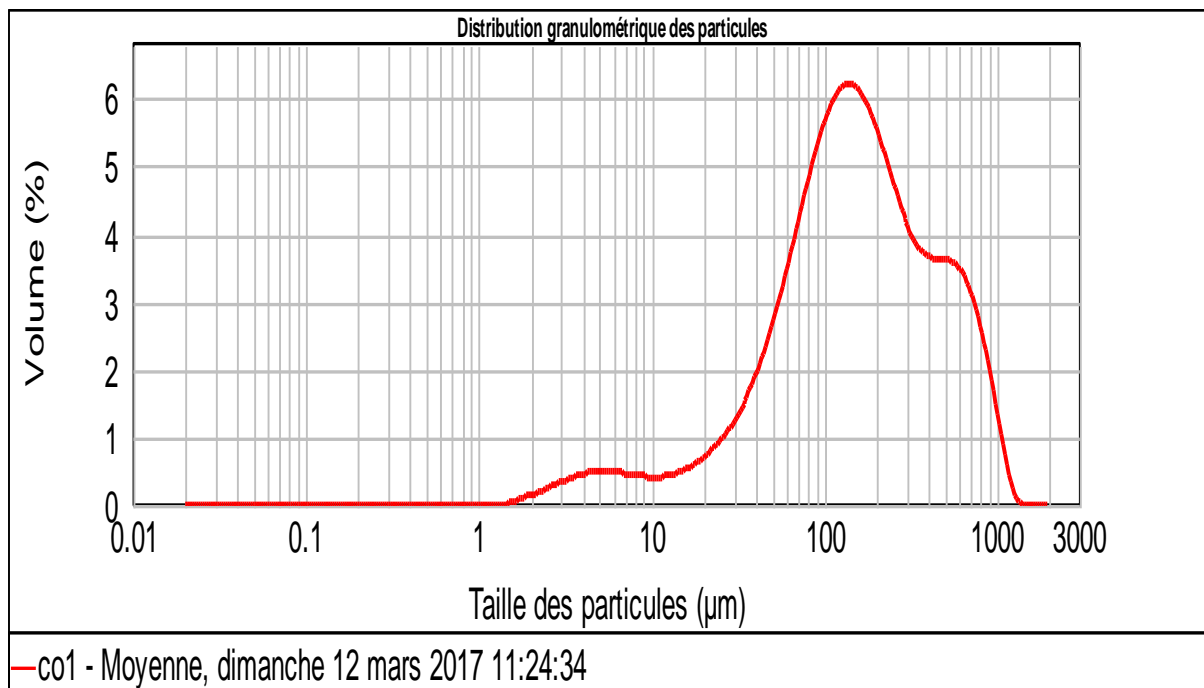


Figure II.11 : Distribution de la taille des particules du complexe cobalt dodécanoate.

Tableau II.5 : Les principales caractéristiques qui peuvent être extraites des complexes de taille de particule analyse :

Complexe	Surface spécifique (m ²)	D (0.1) %	D (0.5) %	D (0.9) %	Moyen en volume (µm ³)
Nickel laurate	0.113	35.101	153.073	602.257	240.115
Cobalt laurate	0.0406	73.709	245.434	602.257	322.09

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons utilisé l'acide laurique pour un ligand du complexe cobalt(II) et nickel(II) d'un milieu sulfate a température $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, les deux complexes sont préparées par voie extractive et sous forme $[\text{M}(\text{HL})_2 \text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ et Ni^{2+} , Le couleur complexe de cobalt est rose et complexe de nickel est vert.

Les résultats sont obtenus dans spectre uv-visible de deux complexes octaédrique Les résultats des études obtenue par granulométrie de complexe cobalt et complexe nickel laurate sont propriétés du distribution des particules deux population différents dans le complexe cobalt laurate, une seule population dans complexe nickel laurate.

Références bibliographique

Références bibliographiques

- [1]: C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams, V. Héroult. Chimie minérale, Tome II, Métaux. Paris, (1971).
- [2]: P. Chappuis. Techniques d'analyse des oligoéléments chez l'homme, Tech et Doc, Lavoisier. pp121, (1995).
- [3]: John R. Dean, extraction techniques in analytical sciences, Wiley & sons Ltd, G.B, (2009).
- [4]: M.A. Didi. Thèse de Magister, Etude Physico-chimique de complexes de nickel (II). Dérivés de Ligands Binaphtyles., (1990).
- [5]: Lowery, T. H. and Richardson, K.S., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper 3rd. (1987).
- [6]: Thyssen JP, Linneberg A, Menné T, Johansen JD "L'épidémiologie de l'allergie de contact dans la population-prédominance générale et les résultats principaux". Dermatite de contact, 57 (5), pp : 287–99, (2007).
- [7]: PICHARD A. (coord.), Nickel et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, pp : 64, (2005).
- [8]: D.R. Lide. Handbook of Chemistry and Physics, pp: 11-62; 11-98, (2002).
- [9]: Simonsen LO, Harbak H, Bennekou P, Cobalt metabolism and toxicology--a brief update. ; Sci Total Environ; pp: 432; 210-5, (2012).
- [10]: W.W. Schulz, J.D. Navratil, Science and technology of tributylphosphate. Ed, CRC Press, Vol. 1, P.3, Florida, USA, (1984).
- [11]: A. Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger, (1983).
- [12]: D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, (2001).
- [13]: Prof. J.-C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination Ch.1, (2005/2006).
- [14]: Polycopié Chimie organométallique (Chimie 102) Cours et Exercices 1^{ère} année Master Chimie Dr. Melkemi Nadjib Maître de conférences B Septembre(2015).

- [15]: J.M. BREGEAULT référence de Y. CHAUVIN, Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition (2001).
- [16]: M. Gerloch et EC. Constable ; Transition metal chemistry, Editions VCH., Weinheim, New York, Tokyo, pp:211, (2000).
- [17]: A. Romieu ; Equipe de Chimie Bio-Organique, IRCOF / LHO (UMR 6014), (2003).
- [18]: F. Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de fribourg département de chimie (1992).
- [19]: E. Wong, C.M. Giandomenico, Chem. Rev. 99, pp: 2451, (1999).
- [20]: Y.P. Ho, K.K.W. To, S.C.F. Au-Yeung, X. Wang, G. Lin, X.Han, J. Med. Chem. 44, pp: 2065–2068, (2001).
- [21]: S.F. A.Kettle, Physico-chimie inorganique. Ed. DeBoek (1999).
- [22]: R.G. Pearson, Chemical Hardness, Wiley-VCH (1997).
- [23]: A.E. MARTELL & R. J. MOTOKAITIS, The Determination and Use of Stability Constants, V.C.H. Publ. Inc., New York, (1988).
- [24]: D. D. PERRIN, « Stability Constants of Metal Ion Complexes », in I.U.P.A.C. Chemical Data Series, no 22, Pergamon Press, Oxford, (1979).
- [25]: R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, pp: 3533-3543, (1963).
- [26]: R. Foster, I. Harman, Chemical Society B 1049, (1996).
- [27]: J.W. Mayhew and S.L. Gorbach. J. Chromatogr, 151, pp: 133-146, (1978).
- [28]: T. Kavamoto. M. Watanabe, Y. Kondo and K , (2009).
- [29]: C.S.P. Sastry, T.E. Diwakar and U.V. Prasad. Indian Drugs, 22, pp: 604-606, (1985).
- [30]: British Pharmacopeia, H.M. Stationery Office, London. (1988).
- [31]: Ryszard Mukulski and Brunon Dembmski Analytica Chimica Acta, 272, pp: 233-235, (1993).
- [32]: Yousry M. Issa, Ahmed F.A. Youssef, Ali A. Mutair, Université d' Egypt 60, pp:541-46, (2005).
- [33]: H. Olmez, F. Arslan and H. Icbudak, J. Therm. Anal. Calorim, 76, pp: 793–800, (2004).
- [34]: MAROTTI. R.E, QUAGLIATA. E and DALCHIELE. E.A, « photoluminescence from

photochemically etched silicon », solar energy materials and solar cells 76(3), pp: 263, (2003).

[35]: Mémoire MAGISTÈRE, Ali AMIAR, Télédétection dans le domaine de l'infrarouge, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH D'OUARGLA, (2013).

[36]: RAPPORT D'IDENTIFICATION DES SOLS, Identification d'un sol – 18 Octobre (2010).

[37]: 2(en) Carl L. Yaws, Handbook of Thermodynamic Diagrams, vol. 3, Huston, Texas, Gulf Pub. Co, (ISBN , pp:(0-88415-859-4), (1996).

[38]: G. Burgot, Jean-Louis Burgot. Introduction instrumentales d'analyse chimique et application, Ed. Médicales internationales (2002).

[39]: K. Randerath, chromatographie sur couche mince, Ed. G. Villars (1971).

[40]: Sova P, Ondrusova D, Jona E, Mojumdar SC , Lalikova S, et al. Chimie, International Edition pp: 44-6067, (2005).

[41]: Sandra SK, Blaga CR, Aleksandra K Thermal behaviour of Co(II), Ni(II),Cu (II), Zn (II), Hg (II) and Pd(II) complexes with isatin- β -thiosemicarbazone. J Therm Anal Cal 90, pp: 525-531, (2007).

[42]: rehali H*,BarkatD, Extractible Synthesis and Characterization of Cu (II) Complex with Capric Acid,journal nanomedecine and nanotechnology , 6:6 ,(2015).

[43]: H.Rehali,D.Barkat ,extraction and spectrothermal studies of copper(ii) decanoate complex, jotcsa3 pp: 117-129,(2016).

Avec l'aide :

<https://www.123phyto.com/complement-alimentaire/acide-laurique-48.php>.

http://www.soapacadabra.fr/archives_03/30/20767300/2011/.html.