



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences et de la technologie  
Department de chimie industrielle

# MÉMOIRE DE MASTER

**Domaine : Sciences et Techniques**  
**Filière : Génie des procédés**  
**Spécialité : Génie des procédés de l'environnement**

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
**Kouasmia Aicha**

Le : mardi 29 septembre 2020

## **Synthèse et caractérisation des complexes de cobalt(II) avec l'acide caprique en absence et présence de TOPO**

---

### **Jury :**

Dr	Laiadi Djemoui	MCB	Université de Biskra	Président
Dr	Adjel Fatima	MCA	Université de Biskra	encadreur
Dr	Adaika Kaltoum	MCB	Université de Biskra	Examineur
Dr	Bala Saliha	MAA	Université de Batna	Co-encadreur

Année universitaire : 2019 - 2020

# Dédicace

Je dédie

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

A mes amis

# REMERCIEMENT

Je tiens tout d'abord à présenter mes remerciements à **MON DIEU** qui m'a aidé et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon encadreur **M<sup>eme</sup> ADJEL Fatima**, d'avoir bien voulu me encadrer pour avoir suivi avec intérêt la réalisation de ce travail et pour l'aide considérable que me a réservée.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon encadreur **M<sup>eme</sup> Bala Saliha**, d'avoir bien voulu me encadrer pour avoir suivi avec intérêt la réalisation de ce travail et pour l'aide considérable que me a réservée.

Je suis très honoré de la présence de **M<sup>ef</sup> D.Laiadi** pour nous avoir honoré de présider le jury de cette mémoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à **M<sup>eme</sup> Adaika kaltoum** qu'elle a bien voulu accepter de juger ce travail.

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la synthèse et caractérisation des complexes de cobalt avec l'acide caprique en absence et en présence des agents synergique TOPO (l'oxyde tri -n- octylphosphine) et MIBK (la méthyl isobutyl cétone) afin clarifier le mécanisme de l'extraction synergique du cobalt par l'acide caprique en présence de ces agents de synergique. La synthèse se réalisée par trois voie (dans l'éthanol, extractive et à reflux). Les techniques utilisées pour la caractérisation des complexes synthétisés sont la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie UV-Visible. Les résultats obtenus ont montré que tous ces complexes ont une géométrie octaédrique autour de cobalt (II) et que l'agent de synergie ne participe pas à la sphère de coordination du cobalt selon le mécanisme de réaction suivante :



**Mots clés** : Synthèse, sulfate de cobalt, acide caprique, TOPO, spectroscopie IR, spectrométrie UV-Visible.

## Liste des tableaux

Liste des tableaux	Numéro de tableau	Page
propriétés chimiques et physiques du cobalt	I.1	6
propriétés physico-chimiques d'acide caprique	I.2	11
Extraction du cobalt et du nickel par l'acide caprique	I.3	12

## Liste de figures

Titre de figure	Numéro de figure	Page
formule semi – développée d'acide caprique	I.1	11
Complexe d'un ligand chélate	I.2	13
Complexe avec un ligand pontant	I.3	14
Complexe avec ligand ambidenté	I.4	14
Structure d'une base de Schiff	I.5	16
Structures bases de Schiff symétriques	I.6	16
Structure dimérique du RCO <sub>2</sub> H	II.1	21
synthèse à reflux du cobalt	III.1	29
synthèse du cobalt par voie extractive	III.2	20
Les complexes synthétisés du Caprate de Cobalt	III.3	30
Spectres infrarouge de caprate du cobalt synthétisée à reflux en absence (complexe II) et en présence de TOPO (complexe III)	III.4	32
Spectre infrarouge de l'acide caprique et de caprate du cobalt Co (complexe I : cobalt + acide caprique synthèse dans l'éthanol).	III.5	33
Spectre d'absorption du complexe caprate de cobalt (II), m Co=5.62g, mHL=13.76g synthèse à reflux.	III.6	33
Spectre d'absorption du complexe caprate de cobalt (II), m Co=11.24g, mHL=27.52g, m Topo=15.46g, synthèse à reflux	III.7	34
structure proposé de caprate de cobalt	III.8	35

# **SOMMAIRE**

# SOMMAIRE

## CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES

<b>I.1 LES COMPLEXES</b>	
I.1.1 Introduction	<b>1</b>
I.1.2 Définition d'un complexe	<b>4</b>
I.1.3 Classifications des complexes	<b>4</b>
I.1.3.1 Complexes simple	<b>4</b>
I.1.3.2 Complexes mixtes	<b>4</b>
I.1.3.3 Complexes mononucléaires	<b>4</b>
I.1.3.4 Complexes polynucléaires	<b>5</b>
<b>I.2 GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION</b>	<b>5</b>
I.2.1 Le métal de transition étudié dans ce travail	<b>5</b>
I.2.2 Caractéristiques du cobalt	<b>6</b>
I.2.3 Aptitude des métaux à former des complexes	<b>6</b>
<b>I.3 STABILITE DES COMPLEXES</b>	<b>7</b>
<b>I.4 APPLICATIONS DES COMPLEXES</b>	<b>8</b>
<b>I.5 LES LIGANDS</b>	<b>10</b>
I.5.1 définition	<b>10</b>
I.5.2 caractéristiques de l'acide caprique	<b>10</b>
I.5.3 Les différents types des ligands	<b>12</b>
I.5.4 Les Amines	<b>15</b>
I.5.5 ligands bases de schiff	<b>15</b>

## **CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX**

<b>II.1 INTRODUCTION</b>	<b>18</b>
<b>II.2 DEFINITIONS</b>	<b>18</b>
II.2.1 Extraction	<b>18</b>
II.2.2 Extractant	<b>18</b>
II.2.3 Diluant	<b>18</b>
<b>II.3 PRINCIPE DE PASE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b>	<b>19</b>
<b>II.4 PARAMETRES DE L'EXTRACTION</b>	<b>19</b>
II.4.1 Coefficient de partition	<b>19</b>
II.4.2 Coefficient de distribution	<b>20</b>
II.4.3 Rendement	<b>20</b>
II.4.4 Dimérisation de la molécule extractante en phase organique	<b>21</b>
<b>II.5 DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDES-LIQUIDES</b>	<b>22</b>
II.5.1 simple équilibre	<b>22</b>
II.5.2 Extraction multiple	<b>22</b>
<b>II.6 CLASSIFICATION DES DIFFERENTES SYSTEMES D'EXTRACTION</b>	<b>23</b>
II.6.1 Extraction par solvatation	<b>23</b>
II.6.2 Extraction par échange d'anions	<b>23</b>
II.6.3 Extraction par échange de cations	<b>24</b>
II.6.4 Extraction par chélation	<b>24</b>
<b>II.7 LES EXTRACTANTS</b>	<b>25</b>
<b>II.8 APPLICATION INDUSTRIELLES</b>	<b>25</b>

## **CHAPITRE III :**

<b>III PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>27</b>
<b>III.1 Technique et appareillage utilises</b>	<b>27</b>
III.1.1 Appareillage	<b>27</b>
III.1.2 Les produits utilisent	<b>28</b>
<b>III.2 MODE OPERATOIRE</b>	<b>28</b>
<b>III.3 DISCUSSION DES RESULTATS</b>	<b>30</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

# Introduction générale

Il y a longtemps que les chimistes de coordination sont conscients de certaines tendances concernant la stabilité des complexes. L'une des corrélations les plus anciennes est la série de stabilité d'Irving Williams [1] pour un ligand donné, la stabilité des complexes avec les ions métalliques dissout suit l'ordre  $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{3+} < Co^{2+} < Cu^{2+} > Zn$ .

L'extraction liquide-liquide constitue une des techniques les plus importantes et les plus utilisées permettant l'exploitation de minerais pauvres et la récupération d'éléments métalliques divers. Le nombre sans cesse grandissant d'ouvrages et de publications dont elle fait l'objet atteste de cela et met en relief l'ampleur de son efficacité et l'importance qu'elle revêt aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique qu'au niveau industriel.

C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à des très nombreuses substances, en outre ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement des quantités importantes de substances, que pour celui de traces infimes.

Le choix d'un solvant est l'un des sujets importants dans l'extraction par solvant. Le facteur le plus important dans le choix d'un solvant est l'extrahibilité des éléments concernés [2].

Sur la base de ces données, la présentation de notre travail est scindée en trois chapitres principaux.

- Le premier chapitre, concerne les généralités sur les complexes organométalliques.
- Le deuxième chapitre, concerne les généralités sur l'extraction liquide -liquide des métaux.
- Le troisième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la synthèse du cobalt par l'acide caprique.

**PARTIE**  
**THEORIQUE**

# **CHPITRE I**

**GENERALITES SUR LES**

**COMPLEXES**

**ORGANOMETTALIQUES**

## **I.1 LES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES**

### **I.1.1 Introduction**

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, il est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation [3].

### **I.1.2 Définition d'un complexe organométallique**

Un complexe peut être défini comme une entité formée d'un centre métallique entouré de groupes donneurs appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement, donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination.

Un complexe peut être aussi défini comme une association entre un acide et une base de Lewis [4].

### **I.1.3 Classifications des complexes**

#### **I.1.3.1 Complexes simple**

Sont ceux dans lesquels, chaque coordinat n'est lié à l'ion central que par une liaison de coordinance. La géométrie est essentiellement fixée par la nature de l'ion central.

#### **I.1.3.2 Complexes mixtes**

Lorsqu'on fixe sur le même ion métallique plusieurs coordinats de nature différente, on obtient un complexe mixte (appelé complexes mixte ternaire s'il possède seulement deux types de coordinats différents A et B). Les études effectuées sur ces espèces ont démontré la stabilité des complexes mixtes par rapport aux complexes simples binaires.

#### **I.1.3.3 Complexes mononucléaires**

Il s'agit des complexes contenant un seul ion métallique central, si ces complexes comportent un seul coordinat, on obtient des complexes simples binaires.

**I.1.3.4 Complexes polynucléaires**

Ces composés peuvent contenir deux ou plusieurs ions centraux, comme  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . Il peut y avoir une ou des liaisons (s) métal-métal ou un pontage des ions métalliques par les coordinats. Ces deux derniers types prennent en considération le nombre de centres métalliques [5].

**I.2 GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION**

Dans le tableau périodique des éléments, les éléments de transition se situent entre les colonnes 2 et 10. Ils correspondent aux groupes IB à VIIB et comprenant les lanthanides et les actinides [6]. Leur configuration externe reste en principe la même, avec une orbitale S saturée ; il y a cependant quelques exceptions (chrome, cuivre...) pour lesquelles l'orbitale S n'est pas occupée que par un seul électron. Les couches externes sont remplies peu à peu par le remplissage des orbitales d par 10 électrons et des orbitales f par 14 électrons [7].

Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc S et P grâce à la présence de la couche d'orbitales d incomplète [3]. En effet ces éléments possèdent de petits ions, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinats.

**I.2.1 Le métal de transition étudié dans ce travail****• Le cobalt**

Le cobalt (symbole : Co, masse molaire : 59g/mol, structure électronique:  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ , métal de couleur blanc-argenté) est classé en 30ème position dans l'échelle d'abondance des éléments terrestres, il est resté à l'oubli jusqu'à son isolement en 1735, par le chimiste suédois Georg Brandt. Le nom cobalt vient de l'allemand Kobold [6]. C'est l'élément central de ce qu'on appelle la triade du fer (groupe VIII B) Fer, Cobalt, Nickel. Ces derniers sont tous ferromagnétiques c'est-à-dire qu'ils sont susceptibles de prendre une forte aimantation [8].

## I.2.2 Caractéristiques du cobalt

Les propriétés chimiques et physiques du cobalt sont indiquées dans le tableau I.1

**Tableau I.1** : propriétés chimiques et physiques du cobalt.

Elément	Nécessaire
Symbole chimique	<b>Co</b>
Numéro atomique	27
Masse atomique g.mol <sup>-1</sup>	58,9332
Masse volumique g.cm <sup>-3</sup> à 20°C	8.9
Température de Fusion°C	1495
Température d'ébullition°C	2927
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Conductivité électrique (S/m)	17.2*10 <sup>6</sup>
Conductivité thermique à 0-100°C W/(m.K)	100

## II.2.3 Aptitude des métaux à former des complexes

Les cations métalliques sont classés en trois groupes suivant leur tendance à se complexer [9].

•**Groupe A** : cation à configuration de gaz noble :

Les métaux alcalins et alcalinoterreux ainsi que l'aluminium appartiennent à ce groupe.

Ces derniers forment des complexes très stables grâce à la force de petits ions de fortes charges, cette force décroît avec l'augmentation de la dimension de l'ion. Le fluor et l'oxygène sont plus fortement liés à ces cations métalliques que les autres donneurs.

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

La tendance à la formation des complexes est entièrement différente de celle des ions du groupe A. Ce ne sont pas la charge et le rayon de l'ion métallique qui sont les facteurs prédominants, mais la différence d'électronégativité de l'ion métallique et de l'ion donneur.

Les complexes sont d'autant plus stables que le métal est plus noble et que l'atome donneur du coordinat est moins électronégatif.

• **Métaux de transition à sous couche d incomplète :**

On peut observer pour ces métaux les tendances caractéristiques des groupes A et B. la prédominance de l'une ou l'autre dépend essentiellement de ces trois facteurs : la charge, la dimension, et le potentiel d'ionisation de l'ion. A partir de ces trois caractéristiques, il est possible de prévoir qualitativement l'aptitude de ces différents ions à se complexer.

La série des métaux divalents Mn, Fe, Co, Ni, Cu a été la plus étudiée ; ici le rayon atomique décroît et le potentiel d'ionisation croît jusqu'au cuivre, il en résulte que la stabilité augmente progressivement et atteint un maximum pour le cuivre. Cette règle a été proposée par Irving et Williams.

### I.3 STABILITE DES COMPLEXES

**I.3.1 Aspects thermodynamiques :** A température et pression constantes, la constante  $K$  d'un équilibre chimique est reliée à l'enthalpie libre (enthalpie de Gibbs) de la réaction de gauche à droite par la relation  $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$  (1),  $R =$  constante des gaz parfaits =  $8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  Or la variation d'enthalpie de Gibbs comporte deux termes, la variation d'enthalpie et la variation d'entropie :  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$  (2).

Pour qu'un complexe ML soit stable, il faut que  $K > 1$ , donc  $\Delta G^\circ < 0$ . La formation d'un complexe sera donc favorisée :

- Parce que  $\Delta H^\circ \ll 0$  : si la liaison M-L est plus stable que la liaison M-solvant ; on parle de **stabilisation enthalpique**,
- Parce que  $\Delta S^\circ \gg 0$  : si la formation de la liaison M-L génère plus de degrés de liberté ; on parle de **stabilisation entropique**,
- Parce que  $\Delta H^\circ < 0$  et  $\Delta S^\circ > 0$ .

Il arrive souvent que les effets enthalpiques et entropiques soient antinomiques. La stabilisation entropique se produit avec des ligands polydentés (chélatants) ou macrocycliques [10].

**I.3.2 Effet chélate :** Certains ligands présentent plusieurs atomes donneurs susceptibles de former des liaisons avec un atome métallique. Ce sont des ligands **polydentés** ou

**chélatants.** Ces ligands, comme les ligands monodentes, sont susceptibles de former des complexes avec les métaux de transition. Ceux-ci présentent une stabilité particulière vis à vis des complexes de ligands monodentes. Cet **effet stabilisateur** est essentiellement un effet **entropique**. Prenons comme exemple la réaction suivante, où un ion  $\text{Ni}^{2+}$  complexé par six ligands  $\text{NH}_3$  voit ceux-ci substitués par ligands bidentes éthylènediamine (en) :

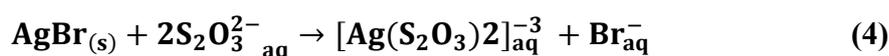


Dans les deux complexes mis en cause, les liaisons métal-ligand sont les mêmes (ce sont des liaisons métal-azote). Nous pouvons donc prévoir que la différence d'enthalpie de réaction sera petite. Notons qu'à la différence des cycles de la chimie organique, les cycles à cinq atomes sont généralement plus stables que les cycles à six atomes. En effet, l'atome métallique est plus gros que l'atome de carbone et les angles  $\text{L} - \text{M} - \text{L}$  sont de  $90^\circ$  dans les complexes plan-carré et octaédrique contre un angle optimum de  $109,5^\circ$  dans le carbone tétraédrique. Pour les cycles présentant des effets de résonance significatifs, les cycles à six atomes sont parfaitement stables [11].

## I.4 APPLICATIONS DES COMPLEXES

Les complexes métalliques ont une importance capitale en chimie et interviennent dans beaucoup de domaines d'avant-garde :

•**En photographie:** l'excès d'halogénures d'argent (non exposés et non révélés) est éliminé par complexation (complexe soluble) c'est la fixation :



•**Pigments de coloration :** Le ferrocyanure ferrique de potassium (K Fe III

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ , bleu de Prusse) est utilisé comme pigment.

•**Bains de galvanoplastie:** Les métaux à déposer de manière électrochimique sont d'abord maintenus en solution concentrée sous forme de complexes :  $\text{Au}(\text{CN})_2^{-}$ ,

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ .

•**En médecine :** Chimie anti-tumorale (cancer) : Utilisation du complexe Cis-

[Pt II (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (Le Trans est inactif). Son activité est liée à un échange possible des ligands Cl<sup>-</sup> (labiles) avec des atomes d'azote de l'ADN responsable de la reproduction cellulaire.

Des complexes de platine sont utilisés dans le traitement de certains cancers (cisplatine, carboplatine, oxaliplatine...).

La capacité complexante de l'EDTA est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux, le plomb en particulier. Saturnisme - (peintures, eau):



Des complexes de gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM).

•**Les composés naturels** : L'hème combiné à la globine et l'eau forme un complexe octaédrique du fer (hémoglobine) qui est un constituant essentiel du sang (échanges O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) :

hemoglobine - H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> → hemoglobine - O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. L'eau et l'oxygène peuvent être remplacés par CN<sup>-</sup> et CO formant des complexes plus stables (rapidement mortels). La chlorophylle est un complexe du magnésium.

•**Chimie analytique** : Formation de complexe coloré (on suit la variation de densité optique à la longueur d'onde d'absorption) Fe<sup>3+</sup> + SCN<sup>-</sup> → Fe SCN<sup>+</sup> (6) Rouge, visible si c > 10<sup>-5.5</sup>.

•**Les complexes métalliques en catalyse** : Dans la catalyse par complexes, le but est le produit de la transformation sélective d'un ou de plusieurs coordinats. Ce but ne peut être atteint que dans la mesure où les réactifs sont susceptibles d'être activés et de réagir dans la sphère de coordination d'un métal. En effet, la coordination à un centre métallique abaisse l'énergie d'activation de réaction par formation d'un ou plusieurs complexes intermédiaires et influe sur la sélectivité de la réaction [12,13].

**I.5 LES LIGANDS****I.5.1 Définition**

Le mot ligand vient du mot grec ligare (avoir l'intention de se lier), les ligands sont des molécules ou atomes qui entourent l'atome central (aussi appelés coordinats). Ces derniers liés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques.

Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), des molécules neutres (comme l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  ou l'ammoniac  $\text{NH}_3$ ) ou des ions moléculaires (organiques: comme l'acétate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ou minéraux comme l'ion phosphate  $\text{PO}_4^{-3}$ ) [14].

Beaucoup de molécules organiques ou inorganiques ont un grand nombre de paires électroniques libres et de nombreux arrangements géométriques possibles, il est tout à fait utile de mettre au point une classification générale des ligands, selon leurs structures et leurs nombres d'atomes donneurs [15].

**I.5.2 Les ligands l'acide carboxylique****I.5.2 .1 Caractéristiques de l'acide caprique**

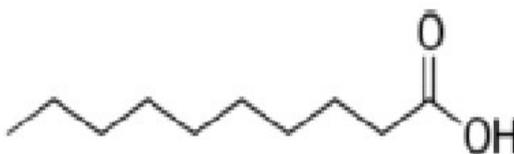
L'acide caprique ou acide décanoïque (déca= 10 atomes de carbone) est un acide carboxylique. Sa formule est  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ . Ses sels sont appelés décanoates.

Cet acide se comporte comme un tensio - active. En effet, la chaîne carbonée est lipophile tandis que la fonction acide présente un caractère hydrophile du fait de sa polarité. Dans un mélange biphasique (huile – eau), cette molécule se disposera donc de sorte à minimiser les interactions négatives : la chaîne carbonée se placera dans l'huile tandis que la fonction carboxylique dans l'eau. Cet acide est donc intéressant notamment dans l'industrie du savon.

Il est employé dans la synthèse organique et industrielle dans la fabrication des parfums, des lubrifiants, des graisses, caoutchou, des colorants, des plastiques, des additifs et des pharmaceutiques [16].

## I.5.2.2 Propriétés physiques :

L'acide caprique, encore appelé plus couramment l'acide décanoïque, dont la formule semi-développée est représentée par la figure I.1:



**Figure I.1 :** formule semi – développée d'acide caprique.

Les propriétés physico-chimiques d'acide caprique sont représentées dans le tableau I.2 .

**Tableau I.2 :** propriétés physico-chimiques d'acide caprique.

Propriétés	Valeur
Poids moléculaire g /mol	172. 26499
Solubilité d'acide caprique dans l'eau	Non miscible
Masse volumique (g /cm <sup>2</sup> ) à 25°C Kg .l <sup>-1</sup>	0.886
Point de fusion (°C)	31 – 33
Point d'inflammation (°C)	147
Point d'ébullition (°C)	269
Pression de vapeur (mm Hg) à 160 °C	15
Point d'éclair (°C)	112

Le tableau résume les compositions et les constantes d'extractions du cobalt et du nickel par l'acide caprique

Tableau I.3 : Extraction du cobalt et du nickel par l'acide caprique

Solvants	Espèce extraite	Log K <sub>ex</sub>	Références
Heptane	CoL <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> CoL(HL)(HL) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	-11.26	[16]
Benzène	CoL <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> L <sub>4</sub> (HL) <sub>4</sub>	-11.2 -19.7	
	CoL <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub> CoL <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub>	-11.21 -19.28	
	NiL <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub>	-11.27 -19.17	
	NiL <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub>	-11.34 -19.15	
	CoL <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub>	-11.26	

### I.5.3. Les différents types des ligands:

Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous pouvons distinguer :

Monodentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac NH<sub>3</sub>) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique.

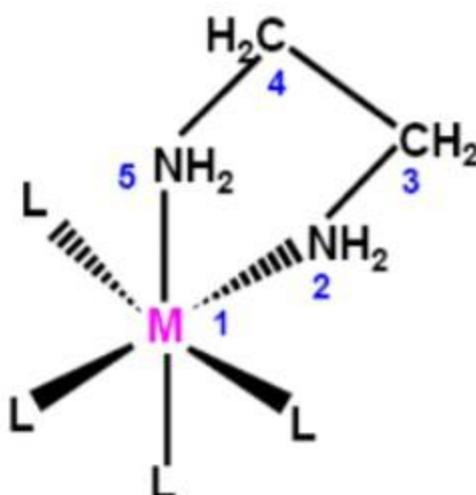
Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- 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 hexasdentés (formant six liaisons avec le centre métallique).
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs [17].

• **Les ligands chélatants:**

Les ligands chélatants sont des ligands qui possèdent plusieurs atomes donneurs, ils ont des géométries telles qu'ils peuvent former plus d'une liaison avec le même ion métallique [11, 17].

Ils doivent former des liaisons sur l'atome métallique de telle sorte que les différents atomes donneurs soient situés suffisamment loin les uns des autres dans le ligand pour former des cycles à cinq ou six chaînons en comptant l'ion métallique [11]. Comme le montre l'exemple ci-dessous :



**Figure I.2 :** Complexe d'un ligand chélate.

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés [17].

• **Les ligands pontants :**

Les ligands pontants ont plus d'une paire libre d'électrons, leurs seconde(troisième) paire d'électron peut être donnée à un deuxième (troisième) ion métallique. Donc un ligand qui donne plus d'une paire d'électrons à plus d'un ion métallique fait un pont entre plusieurs cations (plusieurs ions métalliques) il est appelé ligand pontant [11].

Les ligands pontants les plus courants sont :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{NH}_2^-$  [17]. Dans l'exemple ci-dessous on a utilisé deux ligands hydroxyles pour former un pont entre deux cations de fer.

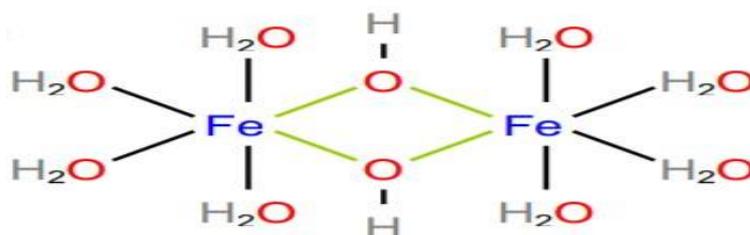


Figure I.3 : Complexe avec un ligand pontant.

•**Les ligands ambidentés:** Beaucoup de ligands pontants sont linéaires, avec des atomes donneurs aux deux extrémités du ligand. Si un ligand possède deux différents types d'atomes donneurs, mais ils utilisent qu'un seul, c'est à dire que ces ligands peuvent se lier avec le centre métallique avec un seul type d'atome donneur sont appelés les ligands ambidentés, leur arrangement géométrique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le cation [11].

Les ligands ambidentés les plus courants sont  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SCN}^-$  et DMSO (diméthylsulfoxyde).

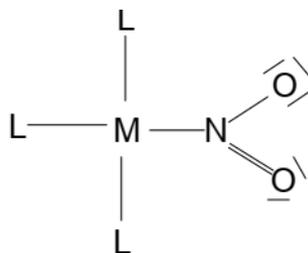


Figure I.4 : Complexe avec ligand ambidenté.

•**Ligands monodentés :**

Les coordinats sont des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central [18] :

<b>F<sup>-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>I<sup>-</sup></b>	<b>H<sup>-</sup></b>	<b>CN<sup>-</sup></b>	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>O<sub>2</sub><sup>2-</sup></b>	<b>OH<sup>-</sup></b>
Fluro	Cloro	Bromo	Iodo	Hydrido	Cyano	Oxo	Peroxo	Hydroxo

<b>NH<sub>2</sub></b>	<b>NH<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>ONO<sup>-</sup></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>CO</b>	<b>NO</b>
Amido	Imido	Nitro	Nitrito	Amino	Carbonyl	Nitrosyl

### I.5.4 Les Amines

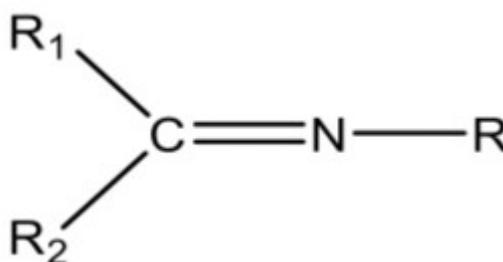
Les amines proviennent de la molécule d'ammoniac, dans laquelle un, deux ou trois atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un, deux ou trois groupes d'alkyles ou aryles.

Les amines aromatiques sont moins basiques et plus stables que les amines aliphatiques à cause du doublet libre porté par l'atome d'azote qui est engagé dans un effet de délocalisation pour former une liaison entre le noyau aromatique et l'atome d'azote porteur d'une charge positive qui fragilise la liaison hydrogène azote en renforçant le caractère acide.

La présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote confère à celui-ci un fort caractère nucléophile, il peut facilement attaquer des centres actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone des groupes carbonyles et les ions des métaux de transition (Cd, Zn, Cu, Ni, Co...) [18-19].

### I.5.5 Ligands bases de schiff

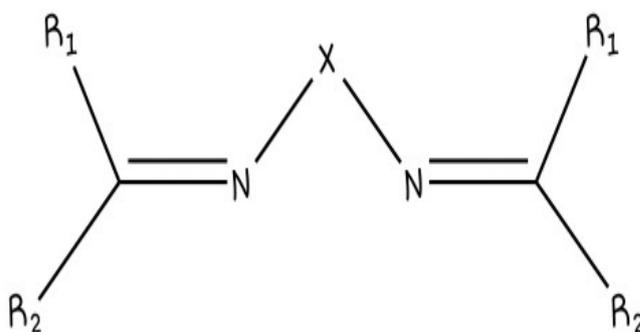
Une base de Schiff est un type de composés chimiques contenant une double liaison carbone-azote en tant que groupe fonctionnel, où l'atome d'azote s'est relié au groupe aryle mais pas à l'hydrogène. La base de Schiff est synonyme d'azomethine. Ces composés ont été nommés par Hugo Schiff et ont la structure générale suivante (Figure):



**Figure I.5 :** Structure d'une base de Schiff

Le R est un groupe alkyle ou phénylique ce qui rend la base de Schiff une imine stable.

Ce genre de ligands peut se coordonner avec des ions métalliques par l'azote de l'imine et un groupe différent, habituellement liés à l'aldéhyde. Les bases de Schiff, plus précisément symétriques, ont la structure suivante (voir Figure 6) qui contient beaucoup de groupes fonctionnels capables de changer selon le but exigé.

**Figure I.6:** Structures bases de Schiff symétriques.

R1 = H ou groupe alkyle, R2 = phényle ou substitué phénylique, X = groupe alkylique ou arylique.

# **CHAPITRE II**

**GENERALITES SUR L'EXTRACTION**

**LIQUIDE-LIQUIDE DE**

**METAUX**

### **II. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX**

#### **II.1 INTRODUCTION**

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est un procédé de transfert d'une ou de plusieurs espèces métalliques (soluté) entre deux phases liquides non miscibles :

Une phase aqueuse de cations métallique, et une phase organique appelée solvant, contenant un ou plusieurs extractants, en solution dans un diluant organique.

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages : c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances [20-21].

#### **II.2 DEFINITIONS**

**II.2.1 Extraction :** l'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques.

Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou plusieurs espèces métalliques dites «soluté» entre deux phases liquides non miscibles [22].

**II.2.2 Extractant :** L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique.

**II.2.3 Diluant :** C'est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a un grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique [23-24].

### II.3 PRINCIPE DE PASE 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.

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. À l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases : on peut donc écrire : [25]

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)} \quad (7)$$

$\mu$  : potentiel chimique.

**Org** : Désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

**Aqu** : Désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

### II.4 PARAMETRES DE L'EXTRACTION

#### II.4.1 Coefficient de partition

Le coefficient de partition “ P ” est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{a_{i\,org}}{a_{i\,aq}} = e^{\frac{\Delta\mu_i}{RT}} \quad (8)$$

$\Delta\mu_i$  : représente l'énergie de transfert du soluté “ i ” d'une phase à l'autre.

$A_i$  : l'activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par la relation:

$$a_i = \gamma \times c_i \quad (9)$$

Avec

$\gamma$  : coefficient d'activité.

$C_i$  : concentration de l'espèce i.

## Chapitre II généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux

### II.4.2 Coefficient de distribution

Dans le domaine pratique, on utilise de préférence le coefficient de distribution “ D ” qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément métallique “ M ” dans les deux phases :

$$D = \frac{C_{M_{aq}}}{C_{M_{or}}} = \left( \frac{m_i - m_f}{m_f} \right) \times \left( \frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (10)$$

$$\text{Avec :} \quad C_M = \sum n_j c_j \quad (11)$$

Où “j” représente une des formes chimiques de M, C<sub>j</sub> sa concentration, n<sub>j</sub> coefficient stœchiométrique, m<sub>i</sub> et m<sub>f</sub> étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution « E » dépend de plusieurs facteurs : la température, le rapport des volumes V<sub>aq</sub> / V<sub>org</sub>, la concentration de l'extractant, le pH initial de la phase aqueuse, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

### II.4.3 Rendement

Rendement d'une extraction « R » est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V<sub>aq</sub>) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V<sub>org</sub>) de solution organique [23-26-27].

$$R = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (12)$$

$$R = \frac{C_{M_{org}} \times V_{org}}{C_{M_{aq}} \times V_{aq} + C_{M_{org}} \times V_{org}} \times 100 \quad (13)$$

La relation entre D et R est donnée comme suit :

$$D = \frac{R}{100} \times \left( \frac{m_i}{m_f} \right) \left( \frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (14)$$

L'extraction liquide-liquide peut être représentée par un seul équilibre, ne faisant intervenir que les espèces majoritaires.

On la représente d'une façon générale par l'équilibre :

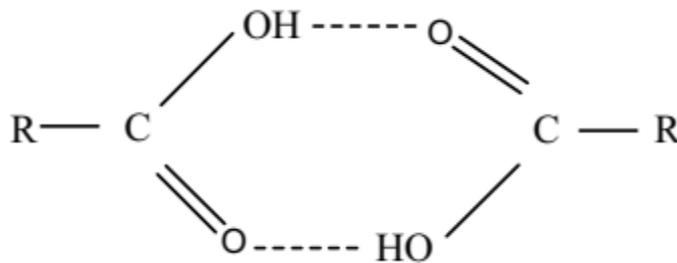


#### II.4.4 Dimérisation de la molécule extractante en phase organique

Certaines molécules peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [28]:



Les acides carboxyliques (RCO<sub>2</sub>H) comme exemple, peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène.



**Figure II.1 :** Structure dimérique du RCO<sub>2</sub>H

En effet, s'il y a par exemple formation de dimères (HL)<sub>2</sub>, caractérisée par la constante d'équilibre (dans le solvant organique):

$$K_1 = \frac{[(HL)_{2,org}]}{[HL_{org}]^2} \quad (17)$$

Où le rapport de distribution *d*, est une forme alternative du coefficient de distribution exprimé par:

$$d = ([HL_{(org)}]_{monomère} + [HL_{(org)}]_{dimère})/[HL] \quad (18)$$

La substitution de *K<sub>d</sub>* et *K<sub>1</sub>* dans l'expression donne:

$$d = K_d (1 + 2K_1 \cdot K_d[HL]) \quad (19)$$

Avec :

$$K_d = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}} \quad (20)$$

$K_d$  : représente la constante de distribution de la molécule [HL].

### **II.5 DIFFERENTS TYPES D'EXTRACTION LIQUIDES-LIQUIDES**

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [29-30]

#### **II.5.1 Simple équilibre**

On réalise l'équilibre entre deux phases miscible par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre eut être une simple extraction, une désextraction ou un lavage.

#### **II.5.2 Extraction multiple**

La réalisation de ce mode peut être soit continue soit discontinue.

##### **→Extraction discontinu**

On fait subir à la phase aqueuse des extractions successives, on utilise à chaque fois une phase organique neuve.

##### **→Extraction continu**

Elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.

##### **→Extraction chromatographique**

La phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbé par un support hydrophobe et poreux.

### II.6 CLASSIFICATION DES DIFFERENTES SYSTEMES D'EXTRACTION

#### II.6.1 Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvaté sous forme moléculaire électriquement neutre.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante :



où :

Ex: le composé organique extractant.

$M^{+m}$  : l'ion métallique à extraire.

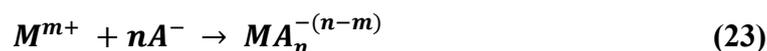
$X^-$  : l'anion qui lui est associé.

L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre. Le coefficient de distribution du métal « M » s'écrit sous la forme:

$$\log E = m \log [X^-] + e \log [Ex] + cte \quad (22)$$

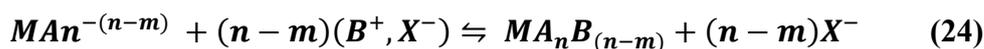
#### II.6.2 Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant : [27].



Avec :  $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit:



### II.6.3 Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosoluble, Ce sont essentiellement des acides carboxyliques et phosphoriques [31].

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse :



La constante d'équilibre s'écrit comme suit:

$$K_{ex} = [(ML_m)_{org}][H^+]^m / [M^{m+}][HL_{org}]^m \quad (26)$$

Et de coefficient de distribution :

$$D = [(ML_m)_{org}] / [M^{m+}] \quad (27)$$

D'où la relation :

$$\log D = \log K_{ex} + m\text{pH} + m\log[(HL)_{org}] \quad (28)$$

### II.6.4 Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination. La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphores, les hydrox oximes et les hydroxy bases de schiff [32].

### **II.7 LES EXTRACTANTS**

#### **II.7.1 critères de choix d'extractant**

Le choix d'un extractant est un élément clé du procédé d'extraction, l'extractant doit assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des aspects technico-économiques : [33]

- Relativement pas cher
- Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace de soluté
- Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10%. Une différence importante favorise la vitesse de décantation
- L'extractant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans l'extrait
- Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation

### **II.8 APPLICATION INDUSTRIELLES DE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

L'essor industriel des procédés d'extraction liquide-liquide en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire en sels de pureté exceptionnelle.

De plus l'extraction liquide-liquide est appliquée à la fabrication de l'acide phosphorique très pur, du brome, du nitrate de potassium, et des acides nitrofluorhydriques [34].

Actuellement fonctionnent 200 unités industrielles hydrométallurgiques, assurant la récupération, la séparation et la purification de très nombreux métaux.

En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).

# **CHPITRE III**

**PARTIE**

**EXPERIMENTALE**

### III PARTIE EXPERIMENTALE

#### III.1. Technique et appareillage utilisés

##### III.1.1 Appareillage

- pH-mètre du type NO. 903 (Nahita)
- Electrode de pH combinée en verre
- Plaque chauffant
- L'agitation a été réalisée grâce à un agitateur magnétique

##### •Spectrophotométrie infrarouge IR

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption que lui est caractéristique [35]. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 660  $\text{cm}^{-1}$ . Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration [36].

L'absorption de l'infrarouge s'observe pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grande longueur d'ondes. Beaucoup d'informations utiles concernant ces complexes ont été réalisées [37].

##### •UV-Visible

La technique de la spectroscopie d'absorption UV-visible est basée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, elle est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Cette technique est la plus utilisée dans les laboratoires d'analyses chimiques ou médicales à travers le monde. Elle joue un rôle important dans l'analyse quantitative, particulièrement dans le domaine des polluants. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui vérifie une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption [38].

**III.1.2 Les produits utilisés**

- éthanol
- chloroforme
- Acide caprique  $M=172.28 \text{ g/mol}$ .
- sulfate de cobalt ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) :  $M=281.10 \text{ g/mol}$ .
- sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) :  $M=40 \text{ g/mol}$ .
- TOPO
- MIBK

**III.2 MODE OPERATOIRE****Synthèse dans l'éthanol**

$\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (2.81 g, 10 mmol) a été dissous dans de l'eau distillée (environ 30 ml) avant qu'une solution du ligand (acide caprique) (6.88 g, 40 mmol) dans l'éthanol (environ 30 ml) a été ajoutée et le mélange agité à température  $54^\circ\text{C}$ , on chauffe et agiter le mélange par un agitateur magnétique de vitesse constante. Le pH du milieu a été ajusté par l'ajoute a goutte a goutte une solution aqueuse de soude ( $\text{NaOH}$ ) une fois l'addition terminée, il a été agité pendant encore 2 heures. la solution résultante a été séparé en deux phases après repos à l'aide d'une ampoule à décanté. Le précipité obtenu est alors filtré et lavé à l'éthanol pour éviter l'excès de ligand et puis filtrés et séché à l'air. (Complexe IV).

**Synthèse a reflux**

- 5.62g de sulfate de cobalt a été dissous dans 30ml d'eau distillée et 13.76g d'acide caprique a été dissous dans 30ml d'éthanol. Puis on chauffe et agiter au reflux pendant 3heurs a température  $95^\circ\text{C}$ . Le précipité formé a été séparé par filtration et lavé avec l'acétone et l'eau distillée, séché à l'aire (complexe II).
- 11.24g de sulfate de cobalt d'acide a été dissous dans 30ml d'eau distillée et 6.88g d'acide caprique a été dissous dans 48ml d'éthanol. A cela, on a ajouté une solution de (TOPO ou MIBK) (15.46g) dans 30ml d'éthanol puis ou chauffé et agiter ou reflux pendant 4heures à température  $93^\circ\text{C}$ . Le précipité formé a été séparé par filtration et lavé avec l'éthanol et l'eau distillé, séché à l'air pendant une semaine (complexe III).



**Figure III.1 :** synthèse à reflux du cobalt

#### **Synthèse des complexes par voie extractive :**

La synthèse de ce type de complexe a été réalisée par voie extractive.  $\text{CoSO}_4$  (1.91g) et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2.34g) a été dissous dans 50ml d'eau distillée, 3.44g d'acide caprique dans 50ml de chloroforme et. On chauffe et agiter le mélange par un agitateur magnétique de vitesse constante. Le Ph du milieu a été ajusté par l'ajoute goutte à goutte d'une solution aqueuse du ( $\text{NaOH}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (2g et 2.34g) les deux dans 50ml d'eau distillé.une fois l'addition terminée, il a été agitée pendant encore 30min.la solution résultante a été séparé en deux phases après repos.la fraction organique a été séché sur  $\text{NaSO}_4$  anhydre, filtré et séché l'aire (complexe I).



**Figure III.2:** synthèse du cobalt par voie extractive



**Figure III.3 :** Les complexes synthétisés du Caprate de Cobalt.

### III.3 DISCUSSION DES RESULTATS

Les analyses IR permettent de vérifier la pureté des produits, en comparant les caprates obtenus avec l'acide caprique de départ, et fournissent des indications sur la structure moléculaire des composés synthétisés.

La formation des carboxylates de métal (II) est indiquée par le déplacement du signal d'élongation du groupe carbonyle à  $1700\text{ cm}^{-1}$  pour l'acide libre, vers des fréquences plus basses, ([Figure III-4et 5](#)).

Deacon et Phillips, ont rapporté que la coordination monodentate d'un groupe carboxylate, supprime l'équivalence des deux atomes d'oxygène qui augmentera  $\nu(\text{CO}_2)$  et cela augmentera la séparation ( $\Delta\nu$ ) entre les fréquences  $\nu_{\text{asy}}(\text{COO})$  et  $\nu_{\text{sy}}(\text{COO})$ , par rapport aux valeurs de l'ion carboxylate libre. Les complexes carboxylates qui ont des valeurs  $\Delta$  supérieures à l'acide carboxylique libre auront très probablement une coordination monodentate. Les fréquences  $\nu$  (asymm) et sym qui sont apparues pour l'acide caprique

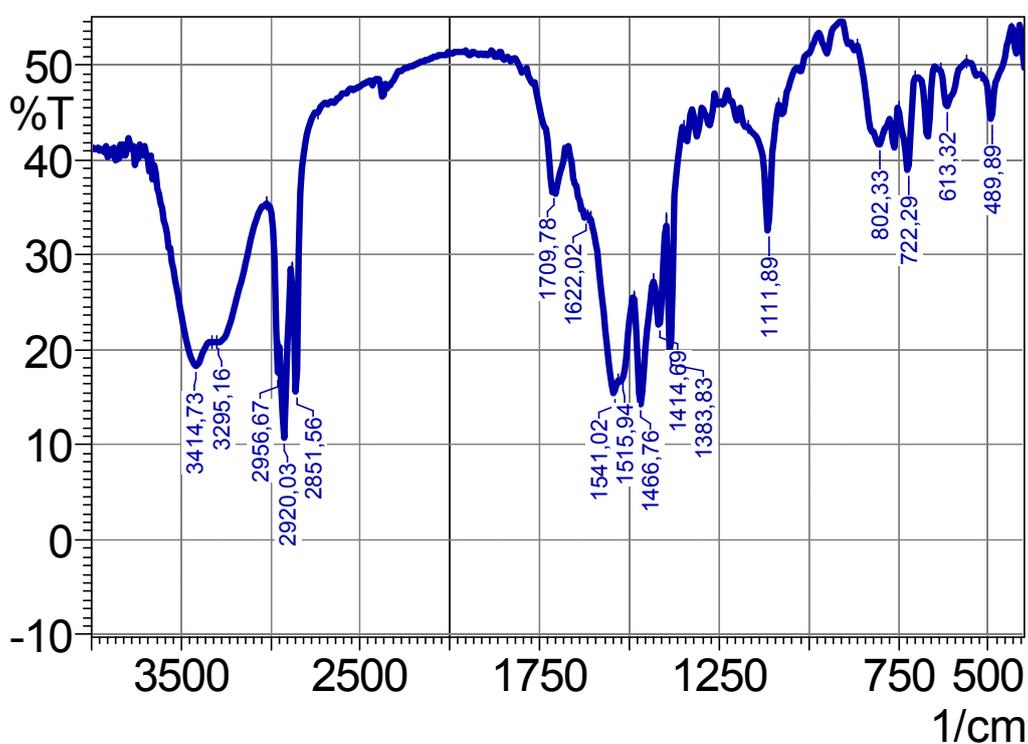
libre à  $1588\text{ cm}^{-1}$  et  $1446\text{ cm}^{-1}$ , respectivement se trouvent décalées à  $1541$  et  $1466\text{ cm}^{-1}$ , indiquant la coordination bidentate du groupe  $\text{COO}^-$  dans le complexe 1 (figure III.4).

La bande carbonyle à  $1700\text{ cm}^{-1}$  a été déplacée vers des fréquences plus basses dans le spectre de tous les complexes, confirmant la participation de l'atome d'oxygène carbonyle dans la coordination des ions métalliques

Les bandes de vibration d'élongation C-H sont observées entre  $2960\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  pour tout les complexes.

Les spectres IR des complexes I, ont montré une large bande à  $3300\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux modes de vibration  $\nu_{\text{asym}}(\text{OH})$  et  $\nu_{\text{sym}}(\text{OH})$  des molécules d'eau en position apicale [39]. La présence d'eau coordonnée a été confirmée par les bandes d'intensité moyenne à  $803\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des fréquences de balancement (rocking) de la liaison O-H.

La présence d'une nouvelle bande à  $613$  et  $603\text{ cm}^{-1}$  sont donc plus probablement dus à des liaisons Co-O.



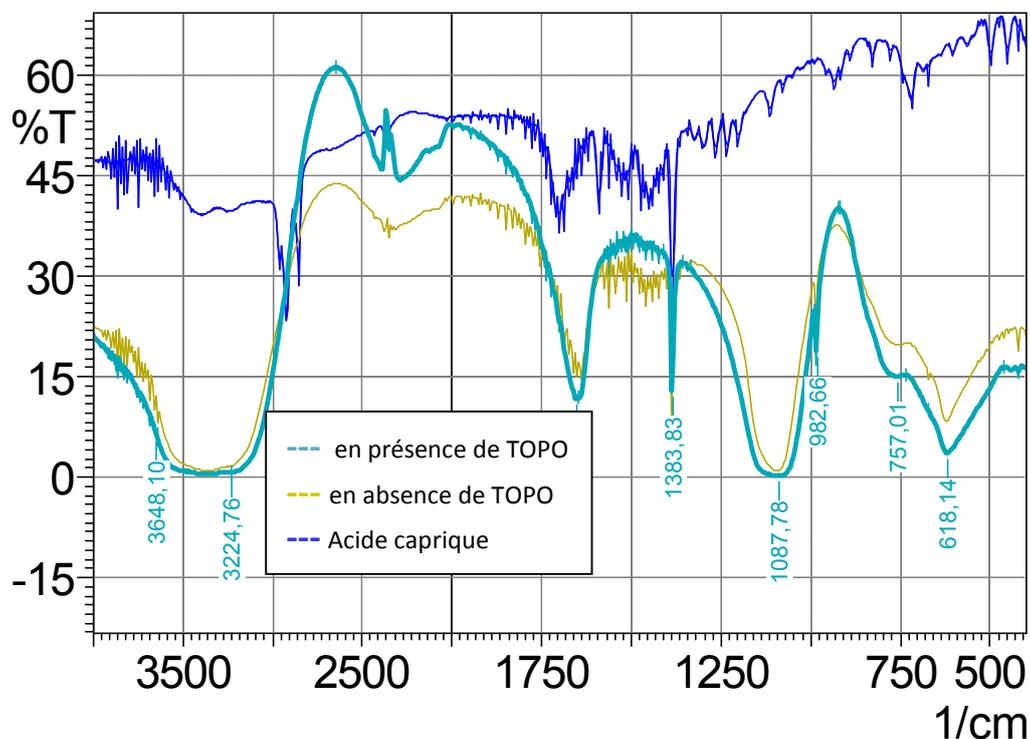
**Figure III-4** : Spectre infrarouge de l'acide caprique et de caprate du cobalt Co (complexe I : cobalt + acide caprique synthèse par extractive).

Tous les complexes, à l'exception du celle synthétisée dans par extractive (complexe I), présentent certaines similitudes. Tous ces complexes montrent une large bande d'élongation de la liaison O–H à 3500 et 3250  $\text{cm}^{-1}$ .

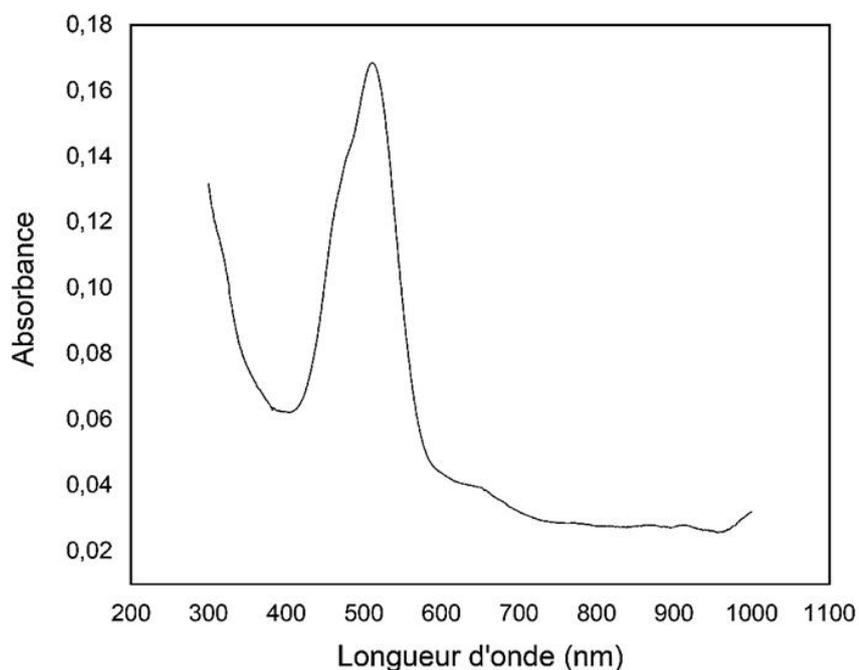
Les bandes caractéristiques les vibrations antisymétrique et symétrique du carboxylate  $\nu$  (M-OOC) peuvent être attribués dans la région 1383 - 1649  $\text{cm}^{-1}$ . Les positions de ces vibrations d'élongation du carboxylates et la séparation entre  $\nu_{\text{asy}}$  (COO) et  $\nu_{\text{sy}}$  (COO),  $\Delta\nu$ , est de 266 $\text{cm}^{-1}$ , se situé dans le domaine ou les groupes carboxylate agissent comme bidentate [40].

La fréquence de vibration  $\nu$  (C-O) du groupe phénolique se produit à 1120. La bande qui caractérise la vibration d'élongation Co-O se trouve à 618 nm.

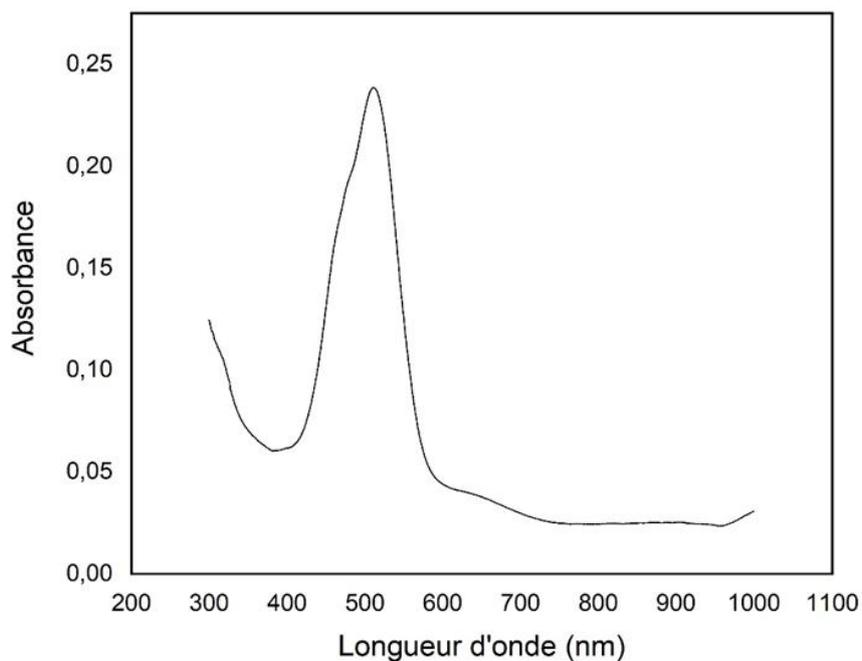
La similitude de spectre des complexes synthétisés en absence et en présence de l'agent synergique TOPO peut être expliquer par la non participation du TOPO dans la sphère de coordination du complexe caprate de cobalt.



**Figure III.5:** Spectres infrarouge de caprate du cobalt synthétisée à reflux en absence (complexe II) et en présence de TOPO (complexe III)



**Figure III.6:** Spectre d'absorption du complexe caprate de cobalt (II), m Co=5.62g, mHL=13.76g synthèse à reflux.



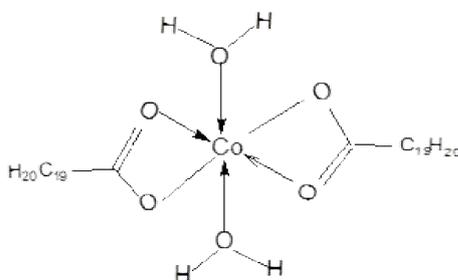
**Figure III.7:** Spectre d'absorption du complexe caprate de cobalt (II), m Co=11.24g, mHL=27.52g, m Topo=15.46g, synthèse à reflux

### Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption électronique des complexes ont été enregistrés dans la gamme 1100-400 nm, à température ambiante les complexes à l'état solide sont dissous dans l'eau.

Les spectres électroniques du complexe de décanoate de cobalt (Figure III-6 et III-7) montrent une large bande dans la région 510 -520 nm. Cela a été attribué à la transition  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ , suggérant une géométrie octaédrique autour de l'ion Cobalt (II) [41].

Sur la base de la caractérisation par la spectroscopie IR, on peut dire que tout les complexes ont une même structure et on les proposer la structure suivante :



**Figure III.8** : structure proposé de caprate de cobalt.

# **Conclusion générale**

# Conclusion

Dans ce travail, nous nous intéressons, à synthétiser, et caractériser des complexes de cobalt (II) avec l'acide caprique en absence et en présence des agents de synergie l'oxyde tri n-octyle phosphine et la méthyl isobutyl cétone, et Ça afin d'élucider la structure en solution des complexes de cobalt (II) avec le mélange synergique contenant l'acide caprique et l'agent synergique dans la phase organique non polaire.

Les résultats indiquent que les complexes de cobalt (II) extraits dans le solvant non polaire ont une structure de coordination similaire à celle du complexe synergique de cobalt solide.

La caractérisation des composés synthétisés a été réalisée par deux méthodes spectroscopiques : l'infrarouge et l'UV-Visible.

La spectroscopie infrarouge a confirmé la formation des complexes, elle nous a permis de déterminer les complexes mono et bidentate, d'identifier les liaisons métal-ligand formées et ainsi la participation du TOPO et MIBK dans la complexation du métal.

Nous avons proposé des structures pour les complexes solides isolés sur la base des résultats de l'analyse des spectres UV-Visible et IR.

Nous avons proposé la géométrie autour des ions métalliques sur la base des résultats des spectres UV-Visible pour les complexes  $CoL_2$ .

Les complexes du cobalt que se soit en absence ou en présence des agents de synergie présentent une géométrie octaédrique autour de l'ion  $Co(II)$ .

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

### Références bibliographiques

- [1] H. Ivring, R.J.P. Williams, J. Chem. Soc. **1953**,3192-3210
- [2] Y. Marcus, A.S.D. Kertes Ion exchange and Solvent extraction of metal complexes Wiley Interscience, John Wiley and Sons (1969).
- [3] J. McCleverty, Compréhensive Coordination Chemistry II, vol. 1. 2003.
- [4] F. A. K. Sidney, Physico-chimie Inorganique, une Approche Basée sur la Chimie de Coordination, 2 e édition. Belgique, 1999.
- [5] F.Benaoudia, Aperçu général sur quelques chélatants et leurs complexes de métaux de transition, mémoire de DEUA, université de Bejaia ,2006.
- [6] P.Depover, La Classification Périodique des éléments, 2 e édition. Belgique, 2002.
- [7] Claude K.W. Friedli, Chimie Générale pour Ingénieur, Presses po. 2002.
- [8] W. Redjdel, “Synthèse, Caractérisation et Pouvoir Antioxydant des Complexes de Cu(II), Co(II) et (Ni) avec une Base de Schiff et l’ion Thiocynate,” Mémoire de Master, Université de Bejaia, 2014.
- [9]M.R, K .Cherifa, Complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec des bases de Schiff dérivées d'acides aminés: synthèse, caractérisation et propriétés biologiques, Mémoire de Master, Université de Béjaia, 2015-2016.
- [10] F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, p. 768, (1980).
- [11] S.Boulfred, Etude Spectrophotométrique des chlorocomplexes de cobalt (II) en milieu méthanolique, Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2010.
- [12] G.LEFEBVRE, L.SAJUS PH.TEYSSIE, Catalyse par complexes de coordination, Paris, (1972).
- [13] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe\\_\(chimie\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe_(chimie)).
- [14] F.Touri, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonilation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, mémoire de magister, université de Sétif, 2012.

## Références bibliographiques

---

- [15] A. Bara, Effet du milieu aqueux sur l'extraction des métaux de transitions par l'acide caprique, Mémoire de Doctorat, Université de Biskra, 2017.
- [16] K. Boukebbous, Etude de complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénées, mémoire de magister, université de Constantine, 2009.
- [17] Gary Wulfsberg, chimie inorganique, traduit en français à paris, (2002).
- [18] P. Arnaud. Cours de chimie organique. 11ème édition; Bordas, Paris (1978).
- [19] C. Ouahes. Chimie Organique, Edition OPU (1988) 307.
- [20] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed .Masson, Tome 1, p.139-195,1993.
- [21] D. Barkat, thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [22] B.H, M.B, Extraction liquide-liquide du Zinc par la 8'Hydroxyquinoléine, Université Dr Moulay TAHAR. Saida, 2016-2017.
- [23] A. Hamdi, Thèse de magister. Université Houari Boumediene, Alger, (1985).
- [24] D. S Flett, D .R. Spink. Hydrométallurgies, 1, 207, (1974) [11]
- [25] AIT KHALDOUN.I , Optimisation du Transport des Cations Cu(II) , Zn(II) et Cd(II) par le TBP à travers les membranes d'affinité Mémoire de Magister en Chimie de l'Environnement ,Université Tizi- ouzou , p p.7,8,12 ;2011.
- [26] G. M. Ritcey, A.W. Ashbook, Part I ;( 1984)
- [27] J. A. Adam, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).
- [28] Capry. A, Importance de la lipophilie en modélisation moléculaire, LPTC, UFR de chimie, Université de Bordeaux I, France 1999.
- [29] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, "Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy, Part1;(1984)
- [30] Claude Poitrenand 'Technique de l'ingénieur' Extraction liquide-liquide, P.1425 -1-1426-13,10. (1987).

## Références bibliographiques

---

- [31] Rydberg. J, Musikas, C., Choppin, G.R. In "Principles and Practices of Solvent Extraction", M. Deckker, Inc. (1992).
- [32] D. Sakhri, Synthèse et caractérisation des complexes de cobalt (II) par voie extractive, Mémoire de Master, Université Mohamed khider Biskra, 2014.
- [33] K. Oukebdane, M.A. Didi, A. Azzouz, D. Villemin, Scientific Study & Research, (1-2), 59-64, 2004.
- [34] M. Ghiaba, Extraction synergique du nickel(II) par l'acide caprique en présence de 1-octanol, mémoire de master en génie chimique, Université de Biskra en juin 2014.
- [35] Encyclopaedia Universalise, Chimie analytique (2004).
- [36] D.R. Browning ; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, (2000).
- [37] S. Westholler; Chimie analytique, D. Boeck University, (1999).
- [38] B. Benstaali, Méthodes et Techniques d'Analyse Physique, 1e ed. E. D. I. K., Mostaganem, p. 89 (2003)
- [39] Dianu, M. L., Kriza, A., Stanica, N., & Musuc, A. M. (2010). Transition metal M (II) complexes with isonicotinic acid 2- (9-anthrylmethylene)-hydrazide. *J. Serb. Chem. Soc*, 75(11), 1515-1531.
- [40] UZNANSKI, Pawel, ZAKRZEWSKA, Joanna, FAVIER, Frederic, *et al.* Synthesis and characterization of silver nanoparticles from (bis) alkylamine silver carboxylate precursors. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, vol. 19, no3, p. 1-20.].
- [41] Rao, B.V. (2010) Studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) chelates with different phosphonic acids. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 100 (2) : 577-587.