

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE «Dr. MOLAY TAHER » DE SAIDA  
FACULTE DES SCIECES**



# **MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

# **MASTER**

**Spécialité: PHYSIQUE**

**Option: spectroscopie moléculaire**

Par

**MOSTEFAI Imane**

Sur le thème

**Synthèse et étude spectroscopie d'un nouveau ligand et  
son métal complexes dérives des amines**

Soutenu le 17/06/2015 devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	<b>Mr. EL KEURTI Mohammed</b>	<b>UMTS</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>Mr. DAOUDI Sofiane</b>	<b>UMTS</b>
<b>Examineur :</b>	<b>M<sup>elle</sup>. OULDKADA Zahra</b>	<b>UMTS</b>
<b>Examineur :</b>	<b>M<sup>elle</sup>. SAADAUI Fatiha</b>	<b>UMTS</b>

**Année Universitaire**

2014/2015

# Remerciements

*Grâce à Dieu ce mémoire à été réalisé, Dieu merci pour le courage et la volonté sans les quelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.*

*Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire d'analyse physico-chimique de l'université « Dr. Tahar Moulay » de Saida, sous la direction de Dr «BENAISSA Tahar », je remercie infiniment de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire qui ma permit de réaliser la synthèse et l'étude spectroscopique des composés synthétises.*

*Mes premiers remerciement vont à monsieur « DAOUDI Sofiane » de m'avoir encadré, pour sa patience et sa confiance grâce à ses orientation sa disponibilité à tout moment au sein de laboratoire qu'il mont guidé vers le bon chemin pour faire un mémoire à l'énorme, j'ai voulu néanmoins que les remarques plus important et les points principaux comme étant une source d'inspiration, pour accumules mes recherche.*

*Mes remerciements s'adressent également à Mr «ELKEURTI Mohammed » Maitre de conférences A à l'université « Dr. Tahar. Moulay » de Saida, aussi que j'honore de sa présence et pour l'intérêt Qu'il a accordé à ce travail en acceptant de présider le juger.*

*Je remercie infiniment Melle « OULD KADA Zahra » Maitre-assistant à l'université « Dr Tahar Moulay » de Saida, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger.*

*J'ai très sensible à l'honneur qu'il me fait Melle « SAADAoui Fatiha » Maitre de conférences à l'université « Dr Tahar Moulay » de Saida, pour ma avoir honoré de sa présence en acceptant d'être examinateur de ce travail et de le juger.*

*Je pense aussi à ceux et celles avec qui j'ai étudié. Pour finir, je remercie tous les amis et collègues qui m'ont soutenu et encouragé.*

*A toutes et à tout je leur dis merci.*

# Dédicace

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers parents, dont je ne saurai comment leur exprimer mes  
remerciements pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.*

*Mes sœurs et frères.*

*Tous ceux qui souhaitent ma réussite et mon bonheur.*

*À tous mes amis.*

*À la promotion Master Physique.*

*Imane.M*

# **Sommaire**

# Sommaire

Introduction général.....	01
---------------------------	----

## Partie A (Théorie)

### Chapitre A-1 : Techniques d'analyses spectroscopiques

A-1-1- Introduction .....	03
A-1-2- Les régions du spectre électromagnétique utilisées en chimie moléculaire .....	04
A-1-3- Niveaux d'énergie d'une molécule.....	05
A-1-3-1- Loi de Beer-Lambert.....	06
A-1-4- Spectroscopie d'absorption ultraviolette – visible (UV-Vis).....	07
A-1-4-1- Principe.....	07
A-1-4-2- Types de transition et chromophores.....	08
A-1-4-3- Transition électroniques des composés organiques.....	08
1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .....	08
2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$ .....	08
3. Transition $n \rightarrow \pi^*$ .....	08
4. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ .....	09
5. Transition $d \rightarrow d$ .....	09
A-1-4-4- Effet des substituant sur l'absorption .....	09
A-1-4-5- Techniques Expérimentales .....	10
A-1-4-5-1- Les différents types de spectromètres UV-visible .....	10
A-1-4-5-2- Structure de principe d'un spectrophotomètre monofaisceau .....	10
A-1-4-5-3-Structure de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	11
1. Source .....	12
2. Monochromateur.....	12
3. Diviseur de faisceau ou photomètre .....	12

4. Détecteur.....	12
5. Echantillonnage .....	12
A-1-5- Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) .....	12
A-1-5-1- Principe.....	12
A-1-5-2- Modes de vibrations moléculaires .....	13
1. Les vibrations de valence ou d'élongation.....	13
2. Les vibrations de déformation angulaire.....	13
A-1-5-3- Techniques Expérimentales en spectroscopie Infrarouge .....	14
1. Spectromètre IR à balayage .....	14
2. Le spectromètre à transformée de Fourier.....	15
A-1-5-4- Présentation etInterprétation de spectre infrarouge .....	16
A-1-6-La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	17
A-1-6-1-Le principe de résonance magnétique.....	17
A-1-6-2-Le déplacement chimique .....	19
A-1-6-3- Appareillage R.M.N .....	20
A-1-6-4- Méthode d'interprétation d'un spectre RMN .....	21

## **Chapitre A-2 : Les Composes de Coordinations**

A-2-1- Introduction .....	22
A-2-2- Définitions .....	23
A-2-3- Classification des ligands .....	23
1. Ligands monodentes .....	23
2. Ligands bidentes .....	23
3. Ligand tridente .....	24
4. Ligand tétradente .....	24
5. Ligands multidentes .....	24
6. Ligands pluridentés .....	25

7. Ligands pontants .....	25
A-2-4- Propriétés magnétiques des complexes .....	26
A-2-5- Propriétés optiques des complexes .....	26
A-2-6- Théorie de la liaison de valence (Pauling) .....	27
A-2-7- Le type d'orbital hybride formé est fonction de la géométrie du complexe.....	28
A-2-8- Théorie du champ cristallin .....	28
A-2-9- Application des complexes.....	29
A-2-9-1- Chimie analytique .....	30
A-2-9-2- Photographie.....	30
A-2-9-3- Métallurgie extractive .....	30
A-2-9-4- Purification de l'eau .....	30
A-2-9-5- Mécanismes vitaux .....	31
A-2-9-6- Thérapeutique.....	31
A-2-9-7- Imagerie médicale.....	33
A-2-9-8- Stockage d'informations.....	33

### **Chapitre A-3: Les Sels D'ammonium Quaternaires**

A-3-1- Introduction.....	34
A-3-2- Propriétés chimiques des ammoniums quaternaires.....	34
A-3-3- Propriétés spectroscopiques des sels d'ammonium quaternaire .....	35
A-3-4- Classification des sels d'ammonium quaternaires .....	36
A-3-4-1- Classification des sels d'ammoniums quaternaires selon le nombre de substituant liés à l'atome d'azote.....	36
➤ Les sels d'ammoniums primaires .....	36
➤ Les sels d'ammoniums secondaires .....	37
➤ Les sels d'ammoniums tertiaires .....	37

➤ Les sels d'ammoniums quaternaires .....	37
A-3-4-2-Classification des sels d'ammoniums quaternaires selon la position de l'atome d'azote dans la chaîne carboné .....	38
➤ Les sels d'ammonium Acyclique .....	38
➤ Les sels d'ammonium cyclique .....	38
➤ Les sels d'ammonium Alicyclique .....	38
➤ Les sels d'ammonium aromatiques .....	38
➤ Les sels d'ammonium Hétérocyclique .....	39
➤ Les sels d'ammonium quaternaires hétérocycliques aromatiques .....	39
➤ Les sels d'ammonium bi hétérocyclique .....	40
A-3-5-Méthode de synthèses des sels d'ammonium quaternaire .....	40
A-3-5-1-La synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des sels d'ammonium .....	41
A-3-5-2-Synthèse des sels d'ammonium quaternaire par l'action des époxydes .....	41
A-3-5-3-Sels d'ammonium quaternaire avec des contre-ions .....	42
A-3-5-4-Synthèses par dosage acido basique .....	42
A-3-5-5- Synthèses à partir des amides .....	43

## **Partie B (Expérimentale)**

Généralité .....	44
------------------	----

### **Chapitre B-1 : Techniques et appareillages utilisés**

B-1-1-Techniques et appareillages utilisés .....	45
B-1-1-1-La pesée .....	45
B-1-1-2-Chauffage .....	45



B-1-1-4-Chromatographie sur couche mince CCM .....	46
B-1-1-5-Dispositif de synthèse du ligand et de sont métal complexes .....	46
B-1-1-6-Spectroscopie UV- Visible .....	47
B-1-1-7-Spectroscopie infra rouge.....	47
B-1-1-8-Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ .....	47
B-1-2-La liste des produits chimiques utilisés .....	48

## **Chapitre B-2 : Synthèse et caractérisation du ligand**

B-2-1-Synthèse du ligand .....	49
B-2-1-1-Préparation des composés 2 .....	49
B-2-1-2-Préparation des composés 3 .....	50
B-2-1-3-Synthèse du ligand (compose 4) .....	52

## **Chapitre B-3 : Synthèse caractérisation des complexes**

B-3-1-Synthèse du complexe du Cu(II) .....	57
B-3-2-Synthèse du complexe du Co(II) .....	59
B-3-3-Synthèse du complexe du Ni(II) .....	61
Conclusions générales.....	65
Annexe.....	66
Bibliographie .....	69

# *Introduction générale*

## Introduction générales :

L'un des miracles de la chimie organique du vingtième siècle a été l'impact révolutionnaire de la spectroscopie moléculaire dans la détermination de la structure moléculaire. La structure et interprétant les fréquences des rayonnements absorbés par une substance<sup>1</sup>.

Les techniques spectroscopiques instrumentales ont pris beaucoup d'importance dans l'étude des mécanismes des réactions chimiques<sup>2</sup>. Les méthodes les plus couramment utilisées en chimie organique sont la spectroscopie de rayons ultraviolets et visibles (UV-Vis), infrarouge (IR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN)<sup>3</sup>.

Les chimistes de coordination se sont concentrés sur l'étude des structures et de la Métallisation en se basant expérimentalement et théoriquement uniquement sur la Spectroscopie.

Les métaux ont une place honorable dans la chimie médicinale, l'utilisation de complexes de métaux de transition comme composés thérapeutiques<sup>4</sup> est devenu de plus en plus prononcée. Ces complexes offrent une grande diversité dans leur action, ont été utilisés en tant qu'un agent anticancéreux<sup>5</sup>, anti-inflammatoire<sup>6-9</sup>, anti-infectieux<sup>7</sup> et comme composés antidiabétiques<sup>8</sup>, complexes métal de transition sont importants dans la catalyse<sup>10</sup>, synthèse des matériaux<sup>11</sup>, la photochimie<sup>12</sup>, et dans les systèmes biologique<sup>13</sup>. Ils présentent des propriétés diversifiées, magnétiques, chimique et optique<sup>14</sup>.

Composés d'ammonium quaternaire (CAQ) sont des molécules organiques qui sont largement utilisé dans les applications domestique<sup>15</sup>, agricole<sup>16</sup>, de la santé<sup>17</sup>, et industrielles plus de deux siècles<sup>18</sup>. Leur production et leur taux de consommation augmentent à mesure qu'ils trouvent de nouvelles applications<sup>19</sup>. Comme des tensioactifs<sup>20</sup>, des émulsifiants<sup>21</sup>, des adoucissants de tissus<sup>22</sup>, des désinfectants<sup>23</sup>, des pesticides<sup>24</sup>, des inhibiteurs de corrosion<sup>25</sup>, Une des nouvelles applications pour CAQ est en catalyse de transfert phase dans les synthèses organiques dans lequel un réactif est dissous dans une solution aqueuse et l'autre dans une phase organique hydrophobe. CAQ agissent comme médiation de la réaction à l'interface entre les deux phases<sup>26</sup>.

Dans ce mémoire nous nous intéressons à l'étude de trois nouveaux complexes de métaux de transition de Cu, Ni, Co de ligands donneurs O qui ont été synthétisés

par la réaction des ligands avec des nitrates de métaux en rapport molaire de 1: 1. Ces réactions ont été effectuées dans du méthanol au reflux pendant 3 heures. Le ligand et leurs complexes de métaux de transition ont été caractérisés sur la base des propriétés physiques, la spectroscopie infrarouge, UV Visible et de spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .

Ce manuscrit, constitué de deux parties indépendantes, une introduction générale, une partie théorique A, une partie expérimentale B et une conclusion générale.

Dans une première partie A bibliographique, se présente sous forme de trois chapitres. Dans le premier chapitre A-1 nous présenterons un résumé bibliographique sur les différentes méthodes spectroscopiques UV Visible, IR et RMN.

Le deuxième chapitre A-2 porte sur l'étude des composés de coordination leur Classification, leurs propriétés magnétiques et optiques ainsi que leur application.

Dans le troisième chapitre A-3 nous passerons en revue sur les composés d'ammonium quaternaires, leur classification et leur usage et leur méthode de synthèses.

La deuxième partie B de cette mémoire, sera entièrement consacrée à la synthèse et la caractérisation du ligand et ses métaux complexes de Cu (II), Co (II), et du Ni (II). Elle comporte trois principaux chapitres.

Le premier chapitre B-1 traite les techniques expérimentales utilisées lors de la synthèse ou pour caractériser les produits préparés.

Le deuxième chapitre B-2 Nous décrivons la voie de synthèse et l'étude spectroscopiques du ligand.

Le troisième chapitre B-3 nous présentons les modes opératoires de la synthèse et la Caractérisation des complexes des métaux de Cu(II), Co(II), et du Ni(II),

Et enfin nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons les principaux résultats de notre travail.

***Partie A***  
***Partie théorique***

***Chapitre A-1:  
Technique D'analyse  
Spectroscopique***

## Chapitre A-1 : Technique d'Analyse Spectroscopiques

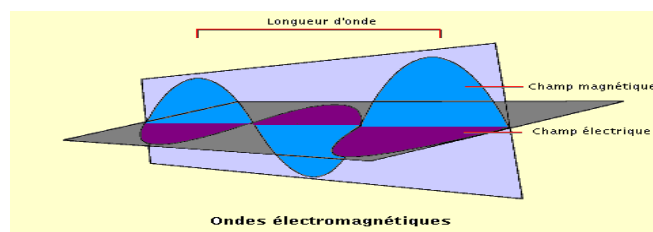
### A-1-1- Introduction :

La spectroscopie résulte de l'interaction entre la matière et une onde électromagnétique<sup>27</sup>. La spectroscopie a pratiquement remplacé l'ancestrale étude qualitative des composés chimiques, elle permet la détermination de la structure sur des quantités de matière très faibles, elle met en œuvre des méthodes non destructives, la précision des déterminations est extrême. A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique, ou presque, correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement<sup>28</sup>. Ainsi pour le domaine : Les rayons  $\gamma$  et les RX, le rayonnement est extrêmement énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques de cœur. Ces Interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie  $\gamma$  et dans la fluorescence X. Des UV et du visible, le rayonnement est énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitaux atomiques périphériques et/ou des orbitales moléculaires<sup>29</sup>. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie d'émission atomique (SEA), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie moléculaire (UV-vis). L'infrarouge (IR) le rayonnement est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibration des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman. Des micro-ondes, finalement, le rayonnement est très faiblement énergétique et ne peut affecter que les modes de rotation des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie micro-onde<sup>30</sup>.

Nous nous limiterons dans ce chapitre une présentation simplifiée des spectroscopies ultraviolettes visibles, infrarouge (IR) et de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton, en tant qu'outils d'analyse et de détermination des structures moléculaires.

A partir de la théorie classique de l'électromagnétisme de Maxwell, les radiations peuvent être considérées comme deux champs électriques et magnétiques mutuellement perpendiculaires, oscillant de manière sinusoïdale dans des plans à angles droits<sup>31</sup>.

Une onde électromagnétique est une variation périodique de champ électrique et magnétique. Cette onde peut être absorbée par un récepteur qui possède un moment dipolaire. Soumis à une attraction sinusoïdale un dipôle peut se mettre à tourner ou à vibrer. Pour les énergies plus fortes la liaison peut être rompue<sup>32</sup>.



*Figure A-1-1 : Ondes électromagnétiques.*

A cette échelle les énergies sont quantifiées. C'est à dire, pour la liaison chimique seules certaines valeurs, discontinues d'énergie sont possibles. Pour les ondes la quantification est plus nette et directement reliée à la fréquence (ou la longueur d'onde) de la radiation<sup>33</sup>.

### **A-1-2- Les régions du spectre électromagnétiques utilisées en chimie moléculaire :**

La figure A-1-2 présente le spectre électromagnétique limité à ses parties utiles en spectroscopie moléculaire. En partant des courtes longueurs d'onde, dans le domaine proche UV-visible les quanta  $h\nu$  correspondent aux variations d'énergie électronique de la molécule. L'unité usuelle de cette région est le nm. Le spectre visible s'étend de 400 nm (violet) à 800 nm (rouge) environ. On trouve ensuite le proche IR, peu utilisé en pratique, puis la région de 3mm environ à 30 mm, dans laquelle les quanta correspondent aux variations d'énergie de vibration. L'unité usuelle est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . Le domaine des micro-ondes, de longueurs allant du cm au mm correspond aux échanges d'énergie de rotation. Enfin, les ondes de radiofréquence (englobant le domaine utilisé par la radio en modulation de fréquence) habituellement caractérisée par leur fréquence en MHz correspondent aux échanges d'énergie magnétique d'interaction des noyaux placés dans un champ magnétique intense (de l'ordre du Tesla). C'est donc le domaine de la RMN<sup>34</sup>.



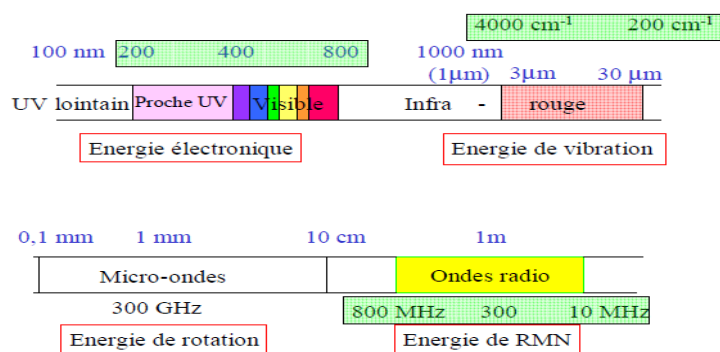


Figure A-1-2 : Domaines du spectre électromagnétique utilisé en chimie moléculaire.

### A-1-3-Niveaux d'énergie d'une molécule :

L'énergie d'une molécule est la résultante de deux termes :

1. Une énergie cinétique de translation par rapport à un référentiel fixe : Cette énergie dépend de la température et elle n'est pas quantifiée. Elle est responsable de la pression exercée par la substance sur les parois du récipient qui la contient<sup>35</sup>.
2. Une énergie propre E que l'on décompose selon les termes suivants :

Pour le mouvement des atomes :

- Une énergie de rotation, notée  $E_r$  : Elle est associée aux mouvements de rotation autour d'un axe passant par le centre d'inertie<sup>36</sup>.
- Une énergie de vibration  $E_v$  : Elle est associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre. Les distances interatomiques et les angles de valence varient autour de leur valeur d'équilibre, sans entraîner de mouvement d'ensemble de la molécule<sup>37</sup>.
- Pour les électrons une énergie électronique  $E_e$  : Contrairement à l'énergie de translation, ces trois énergies sont quantifiées. On les considère indépendantes et de quantification séparée, ce qui permet d'exprimer l'énergie propre par leur somme :

$$E = E_r + E_v + E_e$$

La Figure A-1-3 donne l'ordre de grandeur de l'énergie des premiers niveaux moléculaires excités au-dessus du niveau fondamental qui représenterait l'état énergétique des molécules à 0 KJ/mol. Le premier niveau rotationnel se situe vers 0,03 kJ/mol, le premier niveau vibrationnel vers 30 kJ /mol et le premier niveau électronique vers 300 kJ/mol.

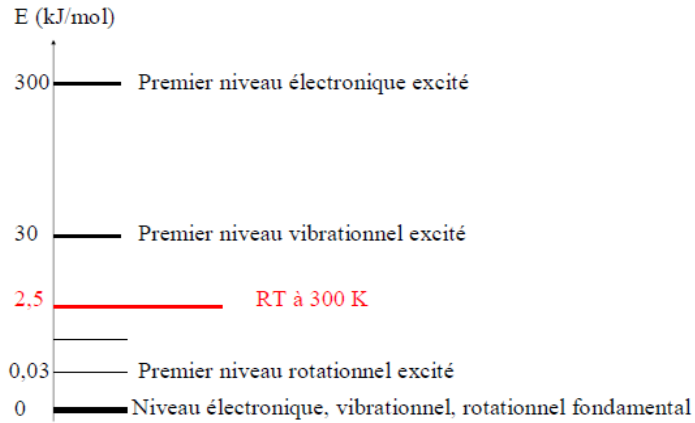


Figure A-1-3 : Valeurs relatives des diverses énergies moléculaires.

A la température ambiante, l'« agitation thermique », RT vaut environ 2,5 kJ/mol. La population moléculaire, en l'absence d'autre mode d'excitation, se répartit sur ces niveaux. En général donc, à cette température, seul le niveau électronique fondamental est pratiquement peuplé<sup>38</sup>.

#### **A-1-3-1-Loi d'absorption du rayonnement :**

Loi de Beer-Lambert :

L'analyse quantitative est possible en considérant les bandes les intensités des bandes d'absorption. L'absorption de la lumière par l'échantillon, à une fréquence déterminée, est en effet reliée à la concentration du produit dans une solution par la relation<sup>39</sup> :

$$A = \xi \cdot C \cdot L = -\log T = \log (I_0/I)$$

Avec :

A : Absorbance.

C : Concentration molaire.

$\xi$  : Coefficient d'absorption.

L : Epaisseur de la cuve.

T: Transmittance.

$I_0$  : radiation incidente.

I : radiation transmise.

#### A-1-4- Spectroscopie d'absorption ultraviolette – visible (UV-Vis) :

La spectrométrie moléculaire d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible consiste une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espaces inorganique et organique. Les méthodes basées sur l'absorption moléculaire dans ultraviolet et le visible figurent en effet parmi les techniques d'analyse quantitative les plus communes dans les laboratoires chimiques et cliniques du monde entier<sup>40</sup>. Les domaines de longueurs d'ondes considérés ici sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 190 et 400 nm pour les spectrométries utilisée dans l'air et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine visible (VIS). La radiation UV et VIS est celle impliquée dans l'étude des phénomènes d'excitation électronique<sup>41</sup>.

##### A-1-4-1-Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (180-200 nm environ) et du visible (400-800 nm). Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale HOMO (HighestOccupiedMolecular Orbital) et une orbitale moléculaire excitée LUMO (LowestUnoccupiedMolecular Orbital)<sup>42</sup>. Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta S = 0$ . En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron<sup>43</sup>.

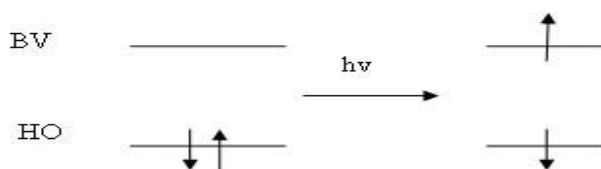


Figure A-1-4 : Les transitions énergétiques.

#### A-1-4-2-Types de transition et chromophores :

Lorsque se forme une liaison entre deux atomes, il y a formation de deux orbitales moléculaires (OM) résultant du recouvrement de deux orbitales atomiques. Une orbitale liante plus stable que les orbitales atomiques originelles et une orbitale antiliante moins stable<sup>44</sup>. Chacune ne peut recevoir que deux électrons au plus. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent les orbitales de plus basses énergies. L'absorption de photons (petits paquets d'énergie) se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les OM situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités<sup>45</sup>. D'après les règles de sélection, une transition électronique permise donne naissance à une bande d'absorption qui est caractérisée à la fois par sa longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire,  $\epsilon$ , à cette longueur d'onde.

#### A-1-4-3-Transitions Electroniques Des Composés Organiques :

Les transitions électroniques apparaissant dans une molécule organique peuvent être classées en faisant appel au type d'électrons intervenant dans ces transitions<sup>46</sup>. Les absorptions caractéristiques correspondant à ces diverses transitions nous serviront de base de discussion pour les spectres ultraviolets.

##### 1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  dans une OM antiliante  $\sigma^*$  demande beaucoup d'énergie.

##### 2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le saut d'un électron d'un doublet  $n$  des atomes O, N, S, Cl. dans une OM  $\sigma^*$  conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.

##### 3. Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type  $n$  à une OM antiliante  $\pi^*$ . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle.

#### 4. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituant hétéroatomiques.

#### 5. Transition $d \rightarrow d$

Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simples. De nombreux sels inorganiques, comportant des électrons engagés dans des orbitales moléculaires d, conduisent à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine visible, responsables de colorations<sup>47</sup>.

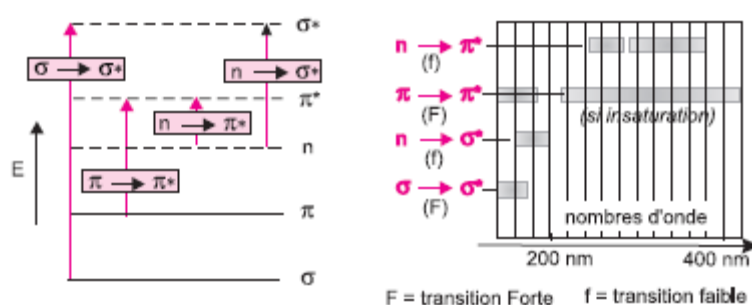


Figure A-1-5 : transition électroniques rencontrées en chimie organique.

#### A-1-4-4-Effet des substituant sur l'absorption<sup>48</sup>:

- *Groupement chromophore* : groupement insaturé covalent responsable de l'absorption (C=C, C=O, C=N, N=N...)
- *Groupement auxochrome* : groupement saturé lié à un chromophore modifie longueur d'onde et intensité de l'absorption maximale Ex. : OH, NH<sub>2</sub>, Cl...
- *Effet bathochrome* : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- *Effet hypsochrome* : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
- *Effet hyperchrome*: augmentation de l'intensité d'absorption.
- *Effet hypochrome* : diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la figure A-1-6 suivante :

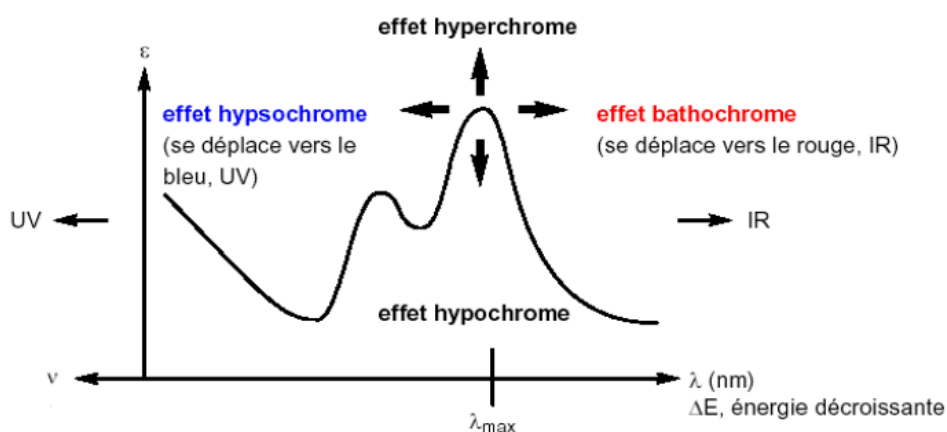


Figure A-1-6 : Effet sur le coefficient d'absorption.

#### A-1-4-5 -Techniques Expérimentales :

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre.

##### A-1-4-5-1-Les différents types de spectromètres UV-visible :

Il existe sur le marché des spectromètres UV simple faisceau ou double faisceau. Le 2<sup>ème</sup> étant plus précis et plus chers.

##### A-1-4-5-2- Structure de principe d'un spectrophotomètre monofaisceau :

Spectrophotomètre mono-faisceau, dont le schéma de principe est présenté ci-dessous. Il comporte un monochromateur (en général un réseau par réflexion suivi d'une fente) qui permet de n'envoyer vers l'échantillon qu'un intervalle de longueurs d'onde très étroit (communément de l'ordre du nm) appelé la " bande passante ". Grâce à un miroir semi-réfléchissant, une partie de la puissance est envoyée vers un premier capteur, une partie égale vers l'échantillon. Le faisceau transmis par l'échantillon absorbant est reçu par un capteur (photodiode) <sup>49</sup>.

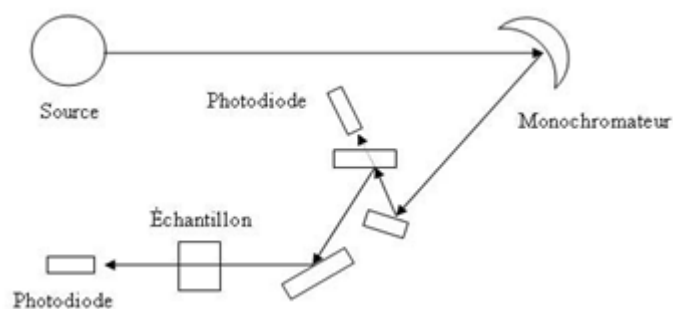


Figure A-1-7: Un spectromètre monofaisceau.

#### A-1-4-5-3-Structure de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau :

Dans le montage à double faisceau, la source passe par le monochromateur puis est partagée en 2 faisceaux : l'un dirigé vers le « blanc » c'est-à-dire le compartiment contenant le solvant, l'autre dirigé vers le compartiment de l'échantillon. L'intensité lumineuse est mesurée par 2 photodiodes ou un photomultiplicateur.

La réalisation d'un spectre s'effectue toujours en partant des grandes longueurs d'onde vers les faibles longueurs d'onde afin de ne pas détruire le composé à analyser<sup>50</sup>.

La figure A-1-8 suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.

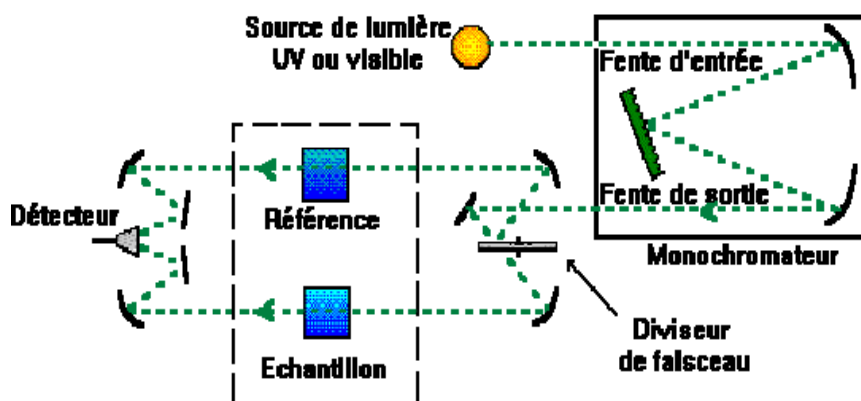


Figure A-1-8 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible à double faisceau.

Il est constitué des éléments suivants :

*1- Source :*

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV (180 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium. Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm. la lampe a décharge de xénon UV VIS flash très intense flash lors la mesure<sup>51</sup>.

*2- Monochromateur :*

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques<sup>52</sup>.

*3- Diviseur de faisceau ou photomètre :*

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence<sup>53</sup>.

*4- Détecteur :*

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) plus sensibles. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé<sup>54</sup>.

*5- Echantillonnage :*

Les composés peuvent être étudiés dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide ...). La plupart du temps, l'étude se fait en solution.

## **A-1-5- Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) :**

### **A-1-5-1-Principe :**

Cette technique s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes, au sein d'une molécule. Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption<sup>55</sup>. Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel<sup>56</sup>. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ) Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est



généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle<sup>57</sup>.

La molécule, assemblage non rigide d'atomes, ressemble à un système de balles (les atomes), liées les unes aux autres par des ressorts de constante de raideur plus ou moins grande (les liaisons) dont les vibrations apparaissent à des fréquences déterminées  $\nu_0$ . Pour une liaison covalente A—B, modélisée par deux balles de masses  $m_A$  et  $m_B$ , liées par un ressort de constante de raideur  $k$ , la fréquence de vibration  $\nu_0$  Vérifie :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

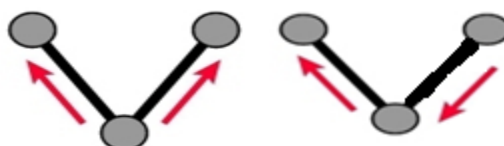
Avec  $m_a$  et  $m_b$  la masse réduite du système.

Quand un rayonnement infrarouge de l'une des fréquences de vibration  $\nu_0$  de la molécule la frappe, il y a résonance ; l'amplitude de la vibration s'accroît et de l'énergie est absorbée. Le spectre d'absorption IR de la molécule comporte ainsi des bandes d'absorption, assez larges, qui correspondent aux transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle<sup>58</sup>.

#### A-1-5-2-Modes de vibrations moléculaires :

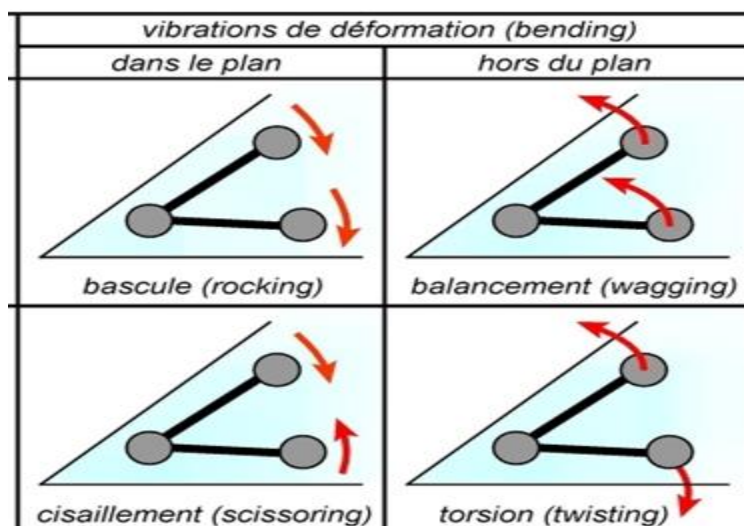
L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations vibration de valence ou d'élongation vibration de déformation angulaire<sup>59</sup>.

- *Les vibrations de valence ou d'élongation* : vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison<sup>60</sup>.



Symétrique asymétrique

- *Les vibrations de déformation angulaire* : vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue : les vibrations de déformation dans le plan notées (*d.p.*) symétrique (en ciseaux, rocking) asymétrique (en balancement, twisting) les vibrations de déformation hors du plan notées (*h.p.*)<sup>61</sup>.



*Figure A-1-9 : Modes de vibration.*

### **A-1-5-3-Techniques Expérimentales en spectroscopie Infrarouge :**

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres infrarouge. La première, et la plus ancienne, est dite à onde continue (ContinuousWave ou CW) et est relativement simple à mettre en œuvre et à comprendre, la seconde est dite à transformée de Fourier (Fourier'sTransform ou FT), beaucoup plus précise, rapide, mais dont la théorie sous-jacente est moins accessible. Il existe donc deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

#### **1- Spectromètre IR à balayage<sup>61</sup> :**

Il s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible. Il comprend :

- une source à incandescence.
- un monochromateur : un réseau suivi d'une fente qui laisse passer un intervalle de longueur d'onde  $d\lambda$  appelé bande passante.
- un détecteur IR : de type thermique ou une photodiode par exemple.

Son schéma principe est le même que les spectrophotomètres UV – visible.

#### **2- Le spectromètre à transformée de Fourier :**

Le spectromètre à transformée de Fourier (schéma) est basé sur un interféromètre de Michelson. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile

coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche  $p^{63}$ .

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont une source de rayonnement infrarouge, un système de séparation des rayonnements (monochromateur) et un détecteur de signal. Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre de Michelson pour IRTF<sup>64</sup>.

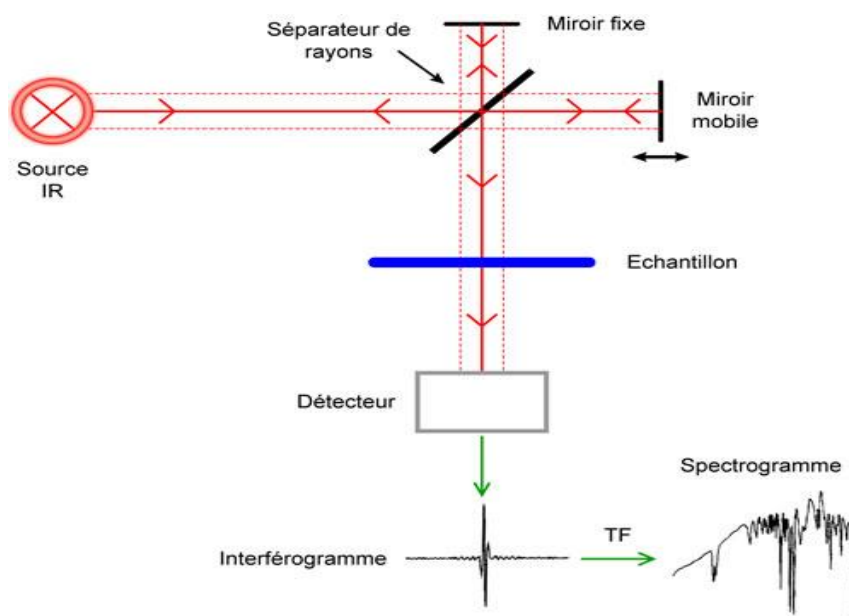


Figure A-1-10 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

- Une source lumineuse : pour notre cas, le global est utilisé pour le moyen IR. Il est constitué d'un bâtonnet en carbure de silicium (SiC) et fonctionne à des températures de l'ordre de 1500°C.
- Le système de séparation des rayonnements (monochromateur) : l'échantillon est éclairé avec un rayonnement IR polychromatique. Pour les spectromètres à balayage, on utilise comme système dispersif les prismes ou les réseaux de diffraction.

Pour les spectromètres à transformée de Fourier, on utilise un interféromètre (interféromètre de Michelson)<sup>65</sup>.

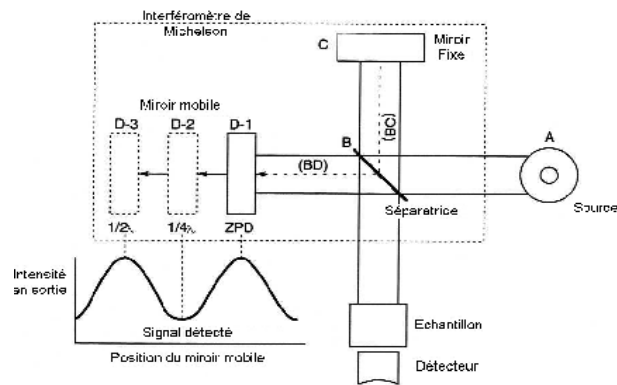
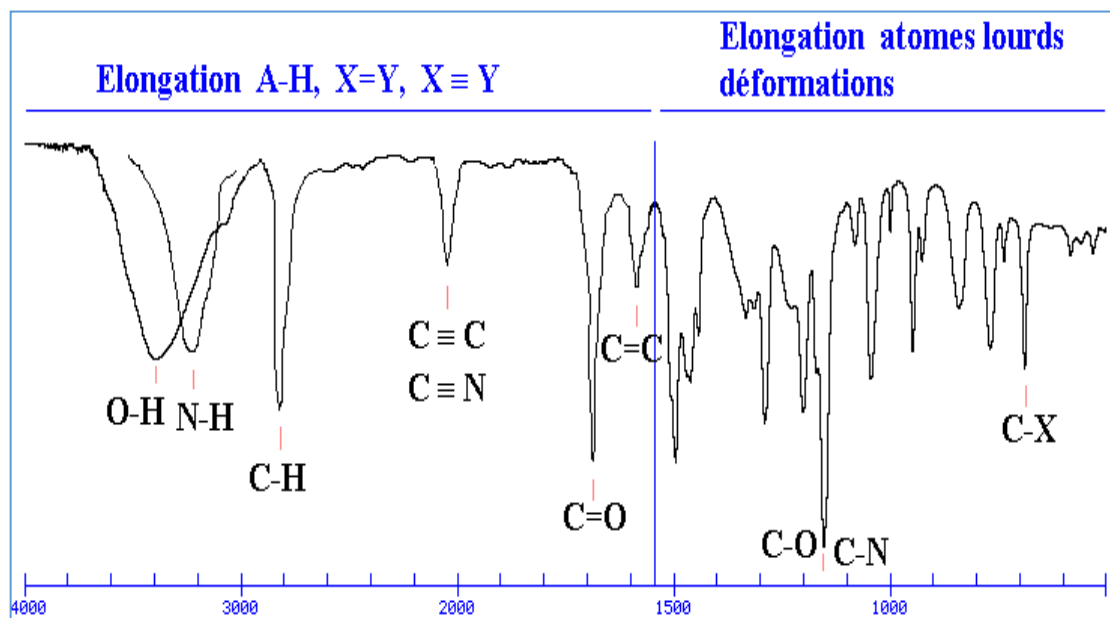


Figure A-1-11 : Le principe de l'interféromètre de Michelson.

- **Le détecteur :** la détection du signal a lieu par un composant assurant la conversion de la radiation en un signal électrique. Le détecteur utilisé est de type thermique. Il détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité<sup>66</sup>.

#### A-1-5-4-Présentation etInterprétation de spectre infrarouge :

Le spectre infrarouge figure A-1-12 permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.



Région de groupe fonctionnel Région de l'empreinte digitale

Figure A-1-12 : band d'absorption dans un spectre infrarouge.

La section de gauche ( $>1500\text{ cm}^{-1}$ ) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens C=O, O-H, NH, C=C, C—C, C—N et NO<sub>2</sub> est généralement évidente et procure de l'information structurelle importante. Il est aussi souvent inutile d'analyser de façon très détaillée les absorptions CH vers  $3000\text{ cm}^{-1}$  puisque presque tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région<sup>67</sup>.

Entre  $1500$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  : cette zone est plus complexe ; elle est appelée empreinte digitale de la molécule. Elle est caractéristique de la molécule, mais il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis<sup>68</sup>.

### A-1-6-La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

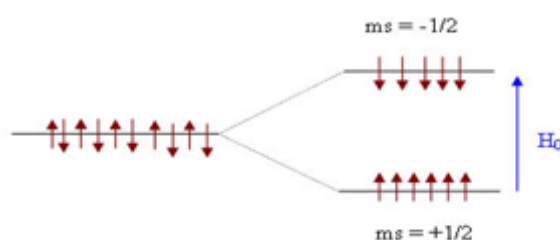
La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme du noyau<sup>69</sup>. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort<sup>70</sup>. Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces aussi bien organiques qu'inorganiques<sup>71</sup>.

La RMN met en évidence les transitions entre niveaux d'énergie des moments magnétiques de spin nucléaire en présence d'un champ magnétique<sup>72</sup>.

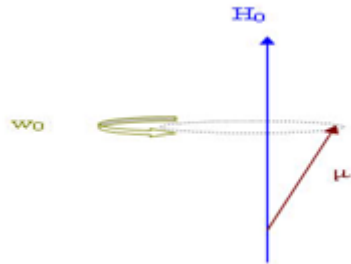
#### A-1-6-1- Le principe de résonance magnétique :

La **spectroscopie RMN** consiste à observer les transitions entre 2 niveaux d'énergie très proches d'un noyau soumis à un champ magnétique.

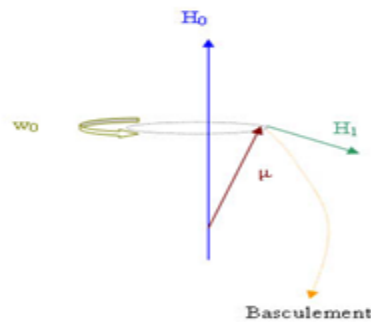
Lorsque l'on soumet un noyau d'hydrogène à un champ  $H_0$ , les noyaux vont s'aligner sur champ magnétique (c'est à dire leur moment magnétique de spin  $\mu$ ). Leur nombre quantique magnétique de spin aura soit comme valeur  $m_s = 1/2$ , état le plus stable dans le même sens que  $H_0$ , soit  $m_s = -1/2$  à l'opposé de  $H_0$  et minoritaire (valable pour les noyaux de nombre de spin  $I = 1/2$ ). Le rapport entre les 2 populations est proche de 1. Il en résulte une légère aimantation notée  $M_0$ .



Quand le noyau est soumis à  $H_0$  il s'aligne sur le champ mais entre aussi en précession (suite à son mouvement de rotation sur lui-même). Le moment magnétique prend une vitesse angulaire proportionnelle à  $H_0$  :  $\omega_0 = \gamma B_0$



Pour qu'il y ait basculement, il faut appliquer un champ  $H_1$  perpendiculaire à  $\mu$  de façon à ce que la force générée fasse basculer  $\mu$  (règle de Lorentz ou des 3 doigts).



Si le champ  $H_1$  est fixe la condition n'est remplie qu'une fois par rotation... d'où l'obligation de créer un champ tournant  $H_1$ . Concrètement on simule un champ tournant grâce à un solénoïde et un courant alternatif. La vitesse de rotation simulée  $\omega_1$  doit être égale à  $\omega_0$ . Les conditions pour un basculement sont ainsi toujours remplies ! Lorsque la fréquence de Larmor est atteinte, il y a résonance et basculement de l'aimantation  $M_0$ .

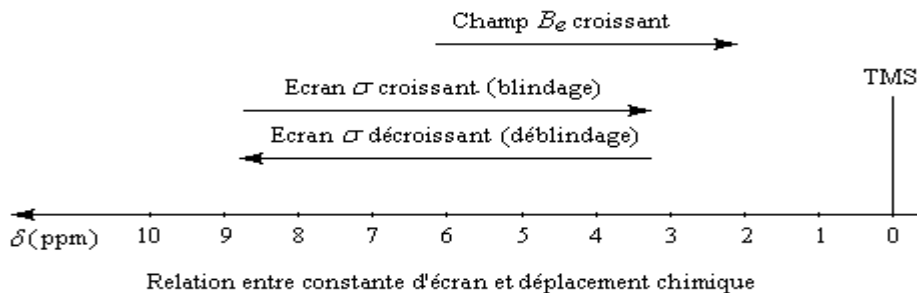
La technique utilisant une fréquence fixe et un balayage de champ est abandonnée pour la RMN impulsionnelle car beaucoup précise:  $H_0$  reste fixe, et on envoie un « flash » de radiofréquence balayant la zone de fréquence intéressante. On excite ainsi tous les noyaux d'un coup<sup>73</sup>.

### A-1-6-2-Le déplacement chimique :

Le **déplacement chimique** permet de déterminer la position relative des fréquences d'absorption. La référence utilisée est le tétraméthylsilane (TMS). Il est noté  $\delta$ , n'a pas d'unité et est noté en ppm (parties par millions). Il est déterminé à l'aide de la relation suivante :

$$\delta = \frac{\nu_H - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}}$$

Le TMS est utilisé comme référence car il présente une constante d'écran élevée, il est volatil, soluble dans les solvants organiques, il est inerte chimiquement et utilisé en petite quantité<sup>74</sup>. Si le signal est émis près du TMS on parle de champ fort : il y a blindage. Si le signal est émis loin du TMS (champ faible) il y a déblindage. Le déplacement chimique varie de 0 à 15 ppm.



### A-1-6-3-Appareillage R.M.N :

Un spectromètre de R.M.N.(figure) est constitué des éléments suivants<sup>75</sup> :

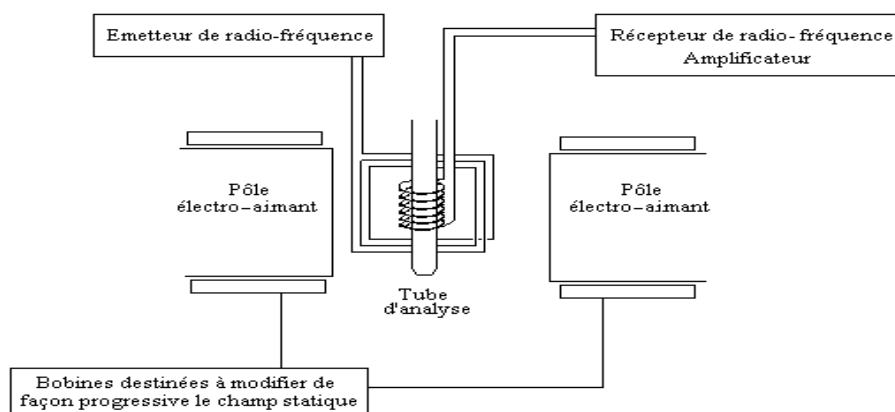


Figure A-1-13 : Le principe de spectromètre de RMN.

- d'un aimant à l'origine du champ  $B_0$ . Il s'agit d'un électro-aimant constitué d'un solénoïde alimenté par un courant continu c-c stabilisé. Lors du passage du courant, l'élévation de température (par effet Joule) de l'aimant nécessite également la mise en place d'un circuit de refroidissement de l'aimant. Ce circuit de refroidissement n'est pas mentionné sur ce schéma. Pour des champs importants (à partir de 2 Tesla), on a recours à des cryoaimants utilisant des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide. On ne voit plus alors la bobine qui est insérée dans un énorme vase de Dewar,
- d'un émetteur-récepteur de radiofréquences RF. Cet émetteur est constitué d'une bobine alimentée par un courant alternatif (de fréquence égale à la fréquence de Larmor). Après l'impulsion, cette bobine est utilisée en récepteur pour capter le F.I.D.
- d'une bobine de découplage. Cette bobine, analogue à celle constituant l'émetteur-récepteur RF permet de réaliser des expériences de double irradiation, servant entre autres à supprimer des couplages spin-spin (expérience de découplage)<sup>76</sup>. Nous verrons ce type d'expérience en spectroscopie de RMN du  $^{13}\text{C}$ .
- d'un ordinateur. Cet ordinateur est couplé à l'émetteur-récepteur et aux différents éléments constitutifs de l'appareillage RMN. Il est à la fois chargé de piloter le spectromètre, de stocker les F.I.D., d'assurer les transformations de Fourier et de gérer la table traçante.



#### **A-1-6-4-Méthode d'interprétation d'un spectre RMN :**

La suite chronologique des informations à exploiter est :

- le nombre de signaux et la valeur du déplacement chimique correspondant, ce qui permet d'identifier le nombre et la nature des groupes de protons équivalents ; (en utilisant une table de données)<sup>77</sup> ;
- la courbe d'intégration qui donne le nombre de protons de chaque type ; (l'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre de protons responsables du pic. Sur la courbe d'intégration la distance entre deux paliers est proportionnelle à la surface du pic correspondant et donc au nombre de protons.) ;
- la forme de chaque signal qui renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié. (un signal peut être constitué de plusieurs pics. Ce phénomène est lié à la présence des protons voisins et est appelé couplage spin-spin. En pratique un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins donnera un signal constitué de (n+1) pics, appelé multiplet (singulet : 1 pic;doublet : 2 pics;triplet : 3 pics;quadruplet : 4 pics;quintuplet : 5 pics....)<sup>78</sup>.

***Chapitre A-2 :  
Les Composés de  
Coordinations***

## Chapitre A-2 : Les Composés de Coordinations

### A-2-1- Introduction:

Les complexes de coordination gagnent en importance au cours des dernières années en particulier dans la conception de médicaments à action prolongée dans le métabolisme<sup>79</sup>. Les complexes métalliques de ligands bidentés ont souvent été étudiés récemment en raison de leurs applications techniques<sup>80</sup> et des applications dans l'amélioration de l'action du médicament<sup>81</sup>. Les métaux de transition sont essentiels pour le fonctionnement normal de l'organisme vivant et sont donc d'un grand intérêt en tant que médicaments potentiels<sup>82</sup>. La chimie de coordination de ligands donneurs d'oxygène est un domaine actif de recherche. Une grande partie de l'attention dans ce domaine a été axée sur les complexes formés par des métaux avec des ligands bidentés.

Les ions métalliques sont nécessaires pour de nombreuses fonctions importantes chez l'homme. La rareté de certains ions métalliques peut conduire à la maladie. Des exemples bien connus comprennent l'anémie pernicieuse résultant de la carence en fer<sup>83</sup>, retard de croissance résultant de zinc alimentaire insuffisante<sup>84</sup>, et les maladies cardiaques chez les nourrissons dus à une carence en cuivre<sup>85</sup>. La capacité de reconnaître, de comprendre au niveau moléculaire, et pour traiter les maladies causées par la fonction d'ions métalliques inadéquate constitue un aspect important de la chimie bio-inorganique médicament. Comprendre la biochimie et biologie moléculaire des mécanismes de détoxification naturelle de métaux peut aider dans la conception et l'application d'agents chélateurs pour traiter les métaux d'excellents agents antitumoraux pour plusieurs types de cancer<sup>86</sup>.

La chimie des composés de coordination occupe actuellement une grande place dans le domaine de chimie organométallique. Les complexes à transfert de charge donnent aussi des solutions colorées, mais ces couleurs sont parfois trop intenses pour être utilisées pour des mesures quantitatives, à moins de diluer les solutions.

## A-2-2- Définitions :

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands<sup>87</sup>. Cette coordination résulte de l'association d'un cation métallique et d'anions (ou molécules) en nombre supérieur à celui fixé par la valence normale du cation<sup>88</sup>.

## A-2-3- Classification des ligands :

Le principal moyen de classer les ligands est par le nombre de points à laquelle ils sont attachés modes de coordination, ou liés à, le centre métallique<sup>89</sup>. Cette indentation beaucoup sont des ligands monodentate, mais certains sont très importants polydentate.

### A-2-3-1-Ligands monodentes :

Les coordonnés sont des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central<sup>90</sup>: Un *ligand* qui possède un seul groupement donneur d'électrons, comme l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , pyridine  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ... etc ; est dit *monodenté*.

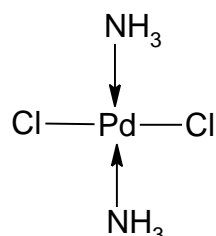


Figure A-2-1: Ligands monodentes.

### A-2-3-2-Ligands bidentes :

Ligand ou coordonné se fixe à l'atome central par 2 positions (ou plus si polydentate). La plupart des ligands polydentates sont bidentes, c'est-à-dire ayant deux points d'attachement possibles à un ion métallique<sup>91</sup>. Les ligands neutres bidentes incluent les diamines:  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ,

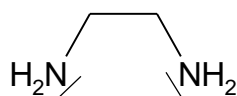


Figure A-2-2: Exemple de ligand bidentate Ethylenediamine.

### A-2-3-3-Ligand tridenté:

Dans le ligand tridenté le ligand se lie au centre métallique par 3 atomes<sup>92</sup>.  
Exemple la *Ter-pyridine* Figure A-2-3.

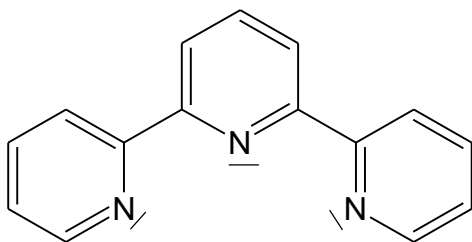


Figure A-2-3: Exemple de ligand tridenté la *Ter-pyridine*.

### A-2-3-4-Ligand tétra denté :

Le ligand se lie au centre métallique par 4 atomes. Ce type de ligand forme des molécules extrêmement stables<sup>93</sup>.

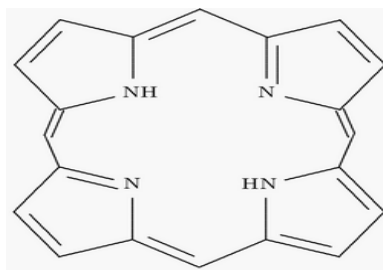


Figure A-2-4: exemple de ligand tétradente.

### A-2-3-5-Ligands multidentés :

Dans le cas d'un ligand polydente c'est le nombre de liaisons entre le ligand et le centre métallique. L'haptacité peut être inférieure ou égale à la denticité<sup>94</sup>.

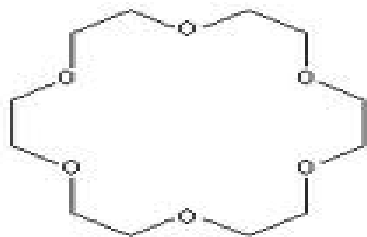


Figure A-2-5: Exemple de ligand multidentés.

### A-2-3-6-Ligands pluri dentés:

Les ligands pluridentés forment des chélates lorsqu'ils se coordonnent avec un métal. Les atomes donneurs d'un ligand chélatant peuvent soit être identiques soit différents<sup>95</sup>.

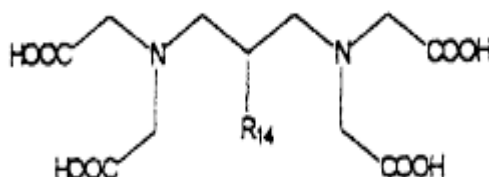


Figure A-2-6: Exemple de ligand pluri dentés.

### A-2-3-7-Ligands pontants :

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations<sup>96</sup>. Dans le di- $\mu$ -hydroxo bis (tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di- $\mu$ -hydroxo-difer(III), (Figure A-2-6), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques<sup>97</sup>. Au niveau de la nomenclature, la convention adoptée veut qu'un tel ligand soit précédé de la lettre «  $\mu$  »

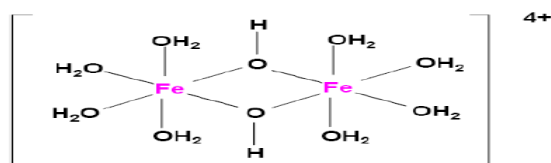


Figure A-2-7: Ligands pontants.

Les ions métalliques sont chargés positivement en solution aqueuse, mais que la charge peut être manipulée en fonction de l'environnement de coordination d'un métal de sorte que complexé par des ligands peut être cationique, anionique ou neutre<sup>98</sup>.

Interactions avec des ligands. Les ions métalliques se lient à des ligands (à la fois organiques et inorganiques) par l'intermédiaire des interactions qui sont souvent forte et sélective. Les ligands transmettent leurs propres propriétés de fonctionnalité et peut capter de l'ensemble du complexe qui sont uniques de ceux du ligand individuel

ou en métal. Les propriétés thermodynamiques et cinétiques des interactions métal-ligand influencent les réactions d'échange de ligands<sup>99</sup>.

Structure et collage. Les complexes métalliques-ligand couvrent une gamme de géométries de coordination qui leur donnent des formes uniques par rapport à des molécules organiques. Les longueurs de liaison, angles de liaison, et le nombre de sites de coordination peuvent varier en fonction du métal et de son état d'oxydation<sup>100</sup>.

#### A-2-4- Propriétés magnétiques des complexes :

- Un composé est paramagnétique s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés c'est à dire des électrons célibataires ; il est attiré par un champ magnétique.
- Un composé est diamagnétique si tous ses électrons sont appariés ; il est repoussé par un champ magnétique.

Le spin d'un électron engendre un moment magnétique<sup>101</sup>.

- électrons appariés  $\boxed{\uparrow\downarrow}$   $\mu_{\text{mag}} = 0 \rightarrow$  diamagnétisme (répulsion par aimant)
- électrons appariés  $\boxed{\uparrow}$   $\mu_{\text{mag}} \neq 0 \rightarrow$  paramagnétisme (attraction par aimant)

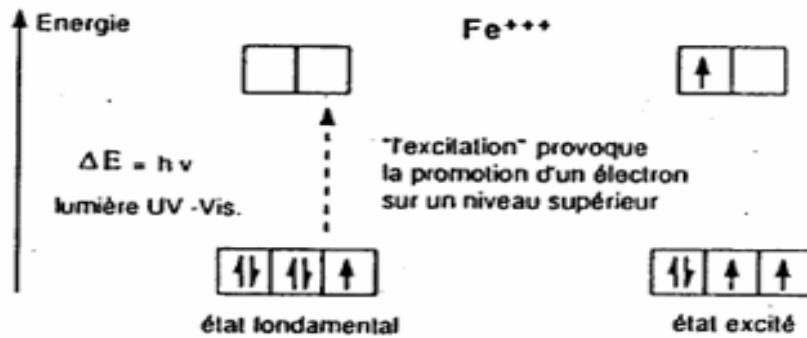
Pour n électrons non appariés :  $\mu_{\text{mag}} = \sqrt{n(n + 2)} \cdot \mu_{\text{B}}$

$\mu_{\text{B}}$  : magnéton de Bohr en J.T-1  $\mu_{\text{B}} = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ J.T}^{-1}$

#### A-2-5- Propriétés optiques des complexes :

La couleur de certains complexes trouve son origine dans des transitions différentes des transitions *d-d*, par exemple des transitions de transfert de charge ligand→métal. Les complexes des métaux de transition sont souvent colorés, donc absorbent dans le domaine du spectre électromagnétique. Les transitions électroniques correspondantes se produisent entre les niveaux du complexe<sup>102</sup>.

Exemple :  $\text{Fe}^{3+}$



$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow N_A \Delta E = \frac{NAhc}{\lambda} \text{ pour une mole}$$

$$N_A \Delta E = \frac{0.1197}{\lambda} \text{ Jmol}^{-1}$$

Complexe vert :  $\lambda = 700 \text{ nm} \rightarrow E = 171 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Complexe rouge :  $\lambda = 500 \text{ nm} \rightarrow E = 239 \text{ KJ.mol}^{-1}$


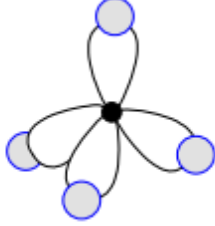
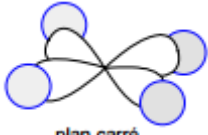
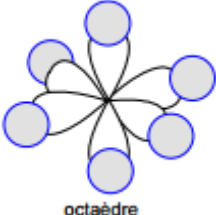
Complexe incolore :  $\lambda < 250 \text{ nm} \rightarrow E > 478 \text{ KJ.mol}^{-1}$

#### A-2-6- Théorie de la liaison de valence (Pauling) :

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands (ils apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique (il possède des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination. Le modèle utilise l'hybridation des orbitales  $nd$ ,  $(n+1)s$   $(n+1)p$  et  $(n+1)d$  de l'ion de transition pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes<sup>103</sup>.



Le type d'orbital hybride formé est fonction de la géométrie du complexe<sup>104</sup> :

Nombre de coordination	géométrie	Orbital hybride	Stéréochimie
2	Linaire (180°)	sp (ou ds)	 linéaire
4	tétraédrique	sp <sup>3</sup> (ou d <sup>3</sup> s)	 tétraèdre
4	Carré plan	dsp <sup>2</sup>	 plan carré
6	octaédrique	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> (ou sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> )	 octaèdre

### A-2-7-Théorie du champ cristallin :

Théorie élaborée par Bethe. On considère l'ion métallique comme un point chargé positivement et les ligands comme des points chargés négativement.

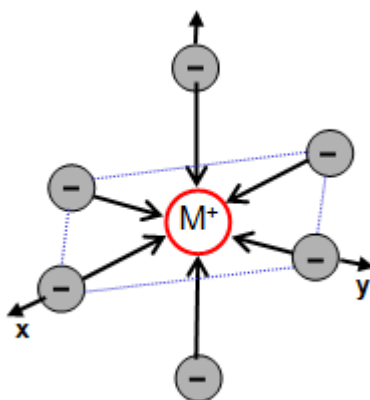


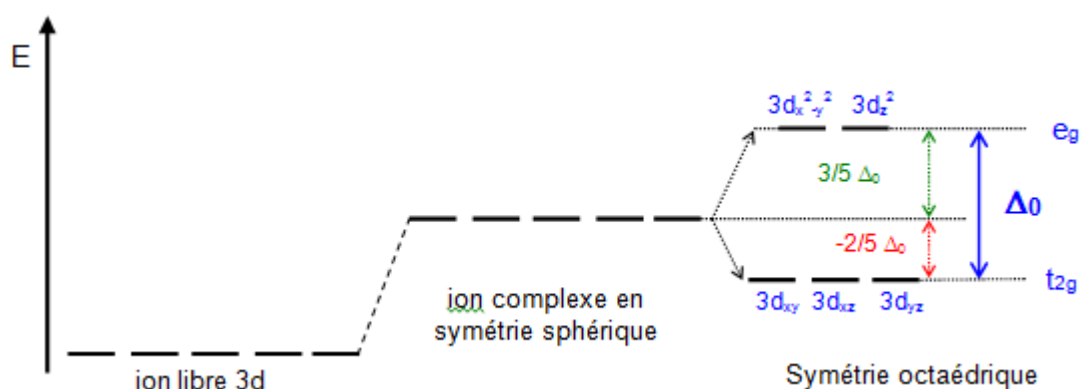
Figure A-2-8:présentation d'un complexe selon Bethe.

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les

orbitales sont déstabilisées d'une quantité  $\Delta E$ . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence<sup>105</sup>.

Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées  $t_{2g}$ .

Les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_z^2$  sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées  $e_g$ .



$\Delta_0$  représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en termes d'énergie, exprime la séparation des niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ .

### A-2-9-Application des complexes :

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

#### A-2-9-1-Chimie analytique :

*Analyse qualitative* : la complexation permet la caractérisation d'ions (métalliques) grâce à leur teinte<sup>106</sup>.



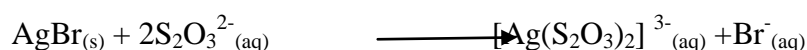
*Analyse quantitative :*

-dosages : exemple du titrage de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par l'EDTA pour déterminer la dureté d'une eau minérale.

-complexations d'ions gênants dans un dosage : des ions parasites fausses des dosages, on complexe donc préalablement ces ions avec les réactifs adéquats pour qu'ils se réagissent plus dans la dosage<sup>107</sup>.

### A-2-9-2-Photographie :

La molécule AgBr est responsable du noircissement à la lumière des pellicules photographiques. On peut les fixes par des ions thiosulfates :



### A-2-9-3-Métallurgie extractive :

La complexation permet l'extraction de minerais dans la roche grâce à des solutions hydrométallurgie.

Exemple :Extraction de l'or  $\text{Au}^0$  par les ions cyanures  $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ .

L'or, par exemple, se combine avec le cyanure en présence d'oxygène et d'eau pour former l'entité de coordination  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$  en solution aqueuse<sup>108</sup>.

L'or peut être séparé sous forme métallique de cette solution par l'addition de zinc.

### A-2-9-4-Purification de l'eau :

On peut éliminer différents ions métalliques par complexation :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ... et surtout les métaux lourds : Cd, Hg ...

On utilise le ligand EDTA ainsi que les polyphosphates  $n\text{PO}_4^{3-}$ .



Les polyohosphates sont utilisés dans les lessives et polluent beaucoup<sup>109</sup>. On utilise plutôt une zéolite (aluminosilicate) qui est un ligand pouvant se lier en entourant le cation (effet de cage) comme l'EDTA.

### A-2-9-5-Mécanismes vitaux :

Les composés de coordination sont d'une grande importance dans les systèmes biologiques.

On trouve des complexes dans les métalloprotéines<sup>110</sup> (fer, cuivre, zinc, calcium...).

Exemple : L'hémoglobine est un complexe du Fer II et d'une porphyrine qui transporte O<sub>2</sub> dans le sang. Des molécules comme CO peuvent aussi être transportées.

-La chlorophylle est aussi un complexes d'une porphyrine mais avec un Magnésium II.

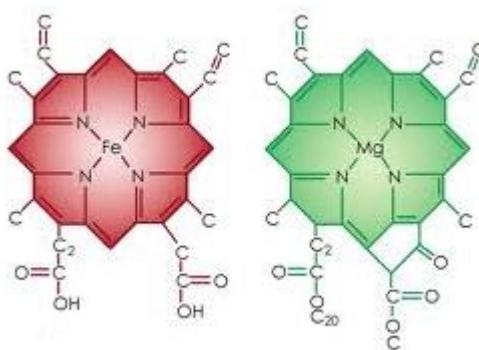


Figure A-2-9 : Structure de l'hémoglobine et la chlorophylle.

### A-2-9-6-Thérapeutique :

Complexes possèdent une activité thérapeutiques anti-tumeurs<sup>111</sup>. Exemple : le Cis-Platine (complexe plan-carré).

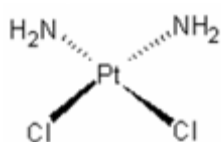


Figure A-2-10: Structure Du complexe Cis-Platine.

La vitamine B<sub>12</sub>, la cyanocobalamine, le facteur anti-anémie pernicieuse, est un composé de cobalt de coordination<sup>112</sup>.

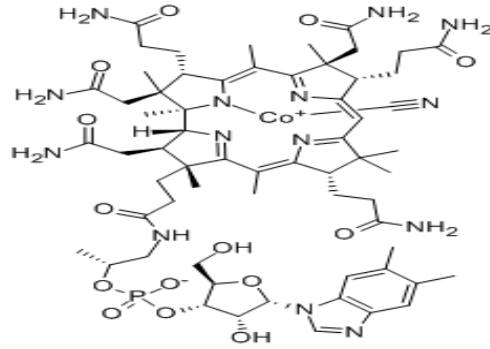
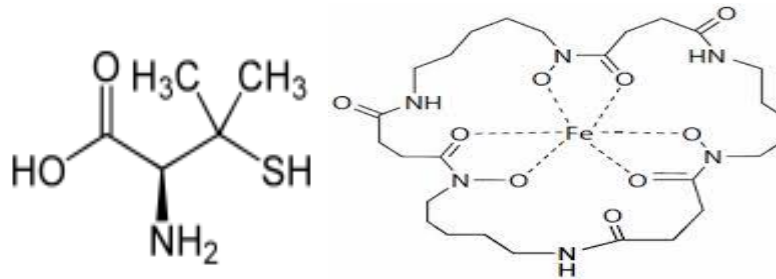


Figure A-2-11: Structure De vitamine B<sub>12</sub>.

Il ya un intérêt croissant pour l'utilisation de la thérapie chélate en chimie médicinale.

A titre d'exemple le traitement des problèmes causés par la présence de métaux toxiques dans des proportions dans les systèmes végétaux / animaux. L'excès de cuivre et de fer sont éliminés par la chelation des ligands D-pénicillamine et desferrioxime B via la formation de composés de coordination<sup>113</sup>.



D-pénicillamineferrioxime B

Figure A-2-12: Structure Du D-pénicillamine et du ferrioxime B.

#### A-2-9-7-Imagerie médicale :

On utilise les propriétés magnétiques des complexes comme agents de contraste pour les IRM (Imagerie par résonance magnétique)<sup>114</sup>.

Exemple : Complexes du Gadolinium Gd (lanthanide).

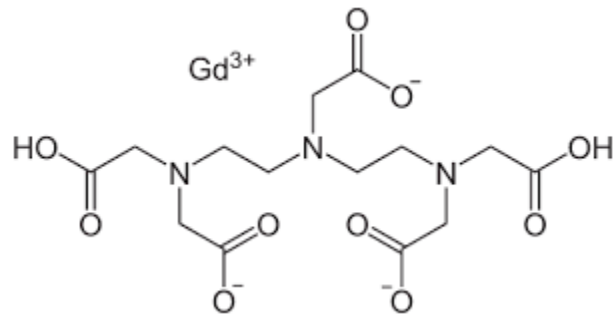


Figure A-2-13: Structure DuComplexes du Gadolinium.

#### A-2-9-8-Stockage d'informations :

On peut aussi utiliser des complexes magnétiques pour le stockage de données. Les ions métalliques, bien que peu abondants dans les systèmes biologiques, sont essentiels pour le développement de la vie animale ou végétale. Un tiers des protéines sont des métallo-protéines et de nombreuses réactions cruciales pour la vie sont catalysées par des métallo-enzymes<sup>115</sup>.

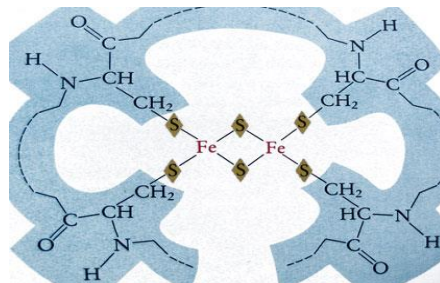


Figure A-2-14: exemple d'un complexe métallo-protéines.

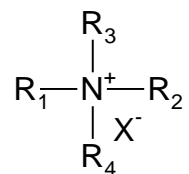
***Chapitre A-3:  
Les Sels D'ammonium  
Quaternaires***

## Chapitre A-3 : Les sels d'ammoniums quaternaires

### A-3-1- Introduction :

les composés d'ammonium quaternaire (CAQ), également connu sous le nom "quats", sont de structure générale  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+ \text{X}^-$ , *Figure A-3-1* avec R les atomes étant d'hydrogène, des groupes alkyle simples ou des groupes alkyle substitués par d'autres groupes fonctionnels, et X étant un anion<sup>116</sup>. CAQ sont chargés positivement cations, par conséquent, leur mode d'action est liée à leur attrait pour chargé négativement matériaux<sup>117</sup>, Les sels d'ammonium quaternaires ont de multiples usages dans l'industrie<sup>118</sup>, dans les laboratoires et dans le ménage<sup>119</sup>. Ces composés agissent comme désinfectants<sup>120</sup>, des agents antiseptiques<sup>121</sup>, des agents tensioactifs<sup>122</sup>, des adoucissants textiles<sup>123</sup>, des inhibiteurs de corrosion<sup>124</sup>, émulsifiants et antistatiques<sup>125</sup>. Un des avantages les plus favorables de CAQ est aussi leur faible toxicité et décomposition à des fragments simples par oxydation à l'hydrolyse ou biodégradation<sup>126</sup>. CAQ ont une bonne efficacité biologique, de environnemental acceptable, En synthèse organique, ces composés sont utilisés en tant que catalyseurs de transfert de phase pour un large éventail de réactions organiques impliquant solvant non miscible<sup>127</sup>.

On nomme ammoniums quaternaires les produits dont les molécules sont constituées d'un atome d'azote (N) auquel sont accrochés quatre groupes alkyles, Le nom quaternaire provient du nombre de groupes (R) attachés à l'atome d'azote, soit quatre<sup>128</sup>.



*Figure A-3-1: structure générale des composés d'ammoniums quaternaires.*

### A-3-2- Propriétés chimiques des ammoniums quaternaires :

Les ammoniums quaternaires que l'on désigne parfois par "quats" se présentent sous forme de sels neutres ; ce sont des solides cristallins généralement hygroscopiques. Les composés d'ammonium quaternaire montrent une variété de propriétés physiques, chimiques et biologiques et la plupart des composés sont solubles dans des solvants miscibles à l'eau.



### **A-3-3- Propriétés spectroscopiques des sels d'ammonium quaternaire :**

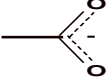
Les sels d'amines primaires présentent une absorption large et intense entre 3000 et 2800  $\text{cm}^{-1}$ , provenant des élongations symétriques et asymétriques dans le groupe  $\text{NH}_3^+$ . De plus, des bandes de combinaisons multiples d'intensité moyenne apparaissent entre 2800 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ . La plus importante étant celle vers les 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Les sels d'amines secondaires absorbent fortement entre 3000 et 2700  $\text{cm}^{-1}$  avec des bandes multiples s'étendant jusqu'à 2273  $\text{cm}^{-1}$ . On peut observer une bande d'intensité moyenne vers 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Les sels d'amines tertiaires absorbent à des longueurs d'onde plus élevées que les sels d'amines primaires et secondaires (de 2700 à 2250  $\text{cm}^{-1}$ ). Les sels d'ammonium quaternaires ne possèdent aucunes vibrations d'élongation N-H.

➤ Les vibrations de déformation angulaire N-H

L'ion ammonium montre une bande de déformation angulaire du groupe  $\text{NH}_4^+$  large et intense vers 1429  $\text{cm}^{-1}$ . Le groupe  $\text{NH}_3^+$  d'un sel d'amine primaire absorbe de 1600 à 1575  $\text{cm}^{-1}$  et de 1550 à 1504  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes ont pour origine la déformation angulaire asymétrique et symétrique que du groupe  $\text{NH}_3^+$ , analogues aux bandes correspondantes d'un groupe  $\text{CH}_3$ . Les sels d'amines secondaires absorbent entre 1620 et 1560  $\text{cm}^{-1}$ . La bande de déformation angulaire du lien N-H des sels d'amines tertiaires est de faible intensité et ne possède aucune valeur pratique.

Une bande d'élongation large et intense du groupe  $\text{NH}_3^+$  entre 3100 et 2600  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes de combinaisons multiples et les bandes harmoniques étendent l'absorption jusqu'aux environs des 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région des harmoniques contient, en général, une bande prédominante vers 2222 à 2000  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à une combinaison de la déformation angulaire asymétrique du groupe  $\text{NH}_3^+$  avec l'oscillation de torsion de ce même groupe. L'oscillation de torsion apparaît vers 500  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 2000  $\text{cm}^{-1}$  est absente si l'atome d'azote du groupe amino est substitué<sup>129</sup>.

Une faible bande de déformation angulaire asymétrique du groupe  $\text{NH}_3^+$ , entre 1660 et 1610  $\text{cm}^{-1}$ , et une bande de déformation angulaire symétrique assez intense entre 1550 et 1485  $\text{cm}^{-1}$ .

L'ion carboxylate  absorbe fortement entre 1600 et 1590  $\text{cm}^{-1}$  et plus faiblement vers 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes résultent, respectivement, des élongations asymétriques et symétriques du groupement  $\text{COO}^-$ .

### A-3-4- Classification des sels d'ammonium quaternaires :

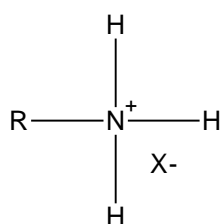
Les composés de sels d'ammoniums quaternaires peuvent être classés en deux classifications, une selon la position de l'atome d'azote dans la chaîne carbonée et l'autre selon le nombre de substituants liés à l'azote.

#### A-3-4-1- Classification des sels d'ammoniums quaternaires selon le nombre de substituant liés à l'atome d'azote :

Les sels d'ammonium quaternaire peuvent être classés selon le nombre de substituants liés à l'atome d'azote. Il existe donc quatre classes des sels d'ammoniums quaternaires : les sels d'ammoniums primaires de type  $\text{RNH}_3^+$ , secondaires de type  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$  et tertiaires de type  $\text{R}_3\text{NH}^+$  et les sels d'ammonium quaternaire de type  $\text{R}_4\text{N}^+$  où R pouvant être alkyle ou aryle.

##### ➤ Les sels d'ammoniums primaires :

Dans cette classe les sels d'ammoniums quaternaires dont l'azote ne comporte qu'une seule chaîne alkyle, la formule générale est présentée dans la *Figure A-3-2*.



*Figure A-3-2: structure d'un sel d'ammoniums primaires.*

##### ➤ Les sels d'ammoniums secondaires :

Dans cette classe des sels d'ammoniums secondaires, l'azote comporte deux chaînes alkyles.

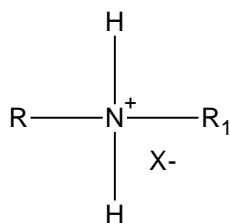


Figure A-3-3: structure d'un sel d'ammoniums secondaires.

➤ Les sels d'ammoniums tertiaires :

Dans les sels d'ammoniums tertiaires, l'atome d'azote comporte trois chaînes alkyls.

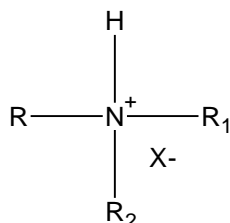


Figure A-3-4: Structure d'un sel d'ammoniums tertiaires.

➤ Les sels d'ammoniums quaternaires :

Dans cette classe les sels d'ammoniums quaternaires l'azote comporte quatre chaînes alkyl.

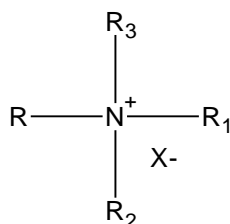


Figure A-3-5: Structure d'un sel d'ammonium quaternaire.

**A-3-4-2-Classification des sels d'ammoniums quaternaires selon la position de l'atome d'azote dans la chaîne carboné :**

➤ Les sels d'ammonium Acyclique :

Dans les sels d'ammoniums quaternaires acycliques l'atome d'azote est relié à un ou plusieurs groupes alkyles. Exemple le compose.

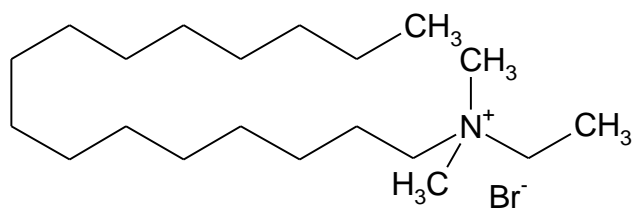


Figure A-3-6: structure de N-ethyl-N,N-dimethylhexadecan-1-ammonium bromide.

➤ *Les sels d'ammonium cyclique :*

Dans les sels d'ammoniums quaternaires cycliques l'atome d'azote est lié dans un cycle qui peut être aromatique ou non aromatique. Dans cette classe on trouve.

➤ *Les sels d'ammonium Alicyclique :*

Dans les sels d'ammonium quaternaire alicyclique l'atome d'azote est lié à un cycle non aromatique. Exemple le composé qui est un surfactant <sup>130</sup>.

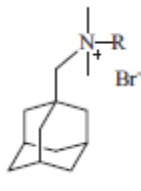


Figure A-3-7: structure d'un sel d'ammonium Alicyclique.

➤ *Les sels d'ammonium aromatiques :*

Dans cette classe l'atome d'azote est lié à un cycle aromatique.

Exemple le composé qui présente une activité la plus puissante contre anti tumoraux <sup>131</sup>.

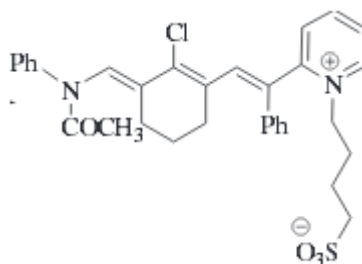
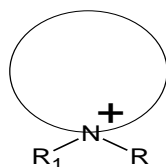


Figure A-3-8: structure d'un sel d'ammonium aromatiques.

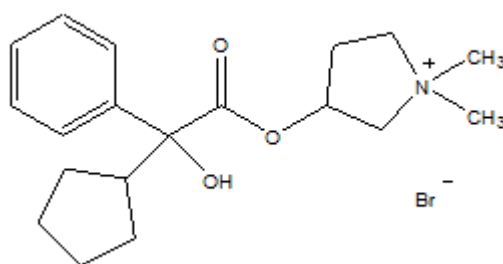
➤ **Les sels d'ammonium Hétérocyclique :**

Dans les sels d'ammonium quaternaires hétérocycliques l'atome d'azote est engagé dans un cycle qui peut être aromatique ou non aromatique selon la structure dans la *Figure A-3-9*.



*Figure A-3-9: Structure des sels d'ammoniums hétérocycliques.*

A titre d'exemple, la glycopyrrolate est un médicament utilisé dans le traitement de l'asthme<sup>132</sup>.

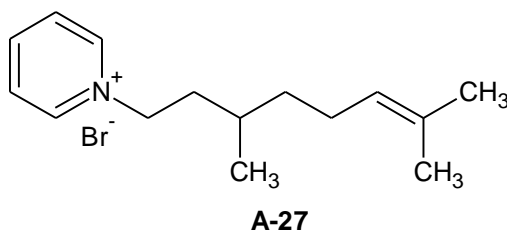


*Figure A-3-10: structure de glycopyrrolate.*

➤ **Les sels d'ammonium quaternaires hétérocycliques aromatiques**

Dans les sels d'ammoniums quaternaires hétérocycliques aromatiques l'atome d'azote est engagé dans un cycle aromatique.

Exemple : la 1-Citronellylpyridinium bromide<sup>133</sup>.



*Figure A-3-11: structure de 1-Citronellylpyridinium bromide.*

➤ **Les sels d'ammonium bi hétérocyclique :**

Dans cette classe de sels d'ammoniums quaternaires l'atome d'azote est engagé entre deux cycles.

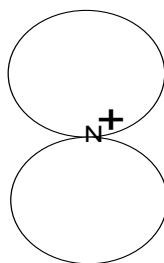


Figure A-3-12: Structure des sels d'ammoniums hétéro bicycliques.

Exemple : Les dérivés d'ammonium quaternaire de épibatidine qui est un alcaloïde naturellement présent dans la peau de la grenouille qui montrent une meilleure activité analgésique<sup>134</sup>.

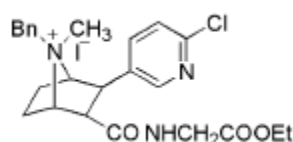


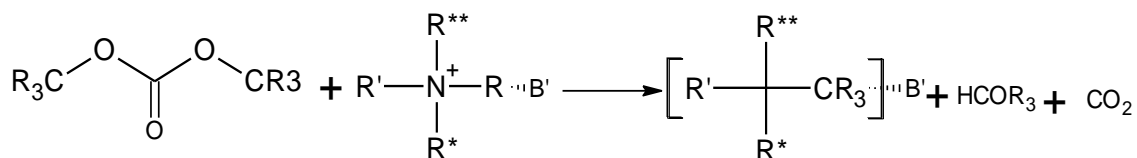
Figure A-3-13: structure de Épipatidine.

### A-3-5-Méthode de synthèses des sels d'ammonium quaternaire:

Les composés d'ammonium quaternaire sont obtenus par alkylation d'amines tertiaires. De façon générale, les amines tertiaires qui ont 1 ou 2 groupements alkyls longs sont utilisées comme composé de départ pour la synthèse des ammoniums quaternaires. Menshutkin rapporté en 1890 première préparation de sels d'ammonium quaternaire par réaction d'un halogénure d'alkyle avec une amine tertiaire. Cette réaction, appelée réaction Menshutkin, est la méthode la plus commode pour la synthèse de ces composés (CAQ).

#### A-3-5-1-La synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des sels d'ammonium :

Les sels d'ammonium quaternaire ont été synthétisés à partir des sels d'ammonium et les carbonates de di alkyles sur un catalyseur liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium le bromure<sup>135</sup>.



R,R',R\*,R\*\* des groupes alkyl

Figure A-3-14: synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des sels d'ammoniums.

### A-3-5-2-Synthèse des sels d'ammonium quaternaire par l'action des époxydes :

Une autre méthode de synthèse, est la réaction entre une amine tertiaire, l'oxyde d'éthylène et de l'eau et en absence de catalyseur<sup>136</sup> selon le schéma réactionnelle qui suit

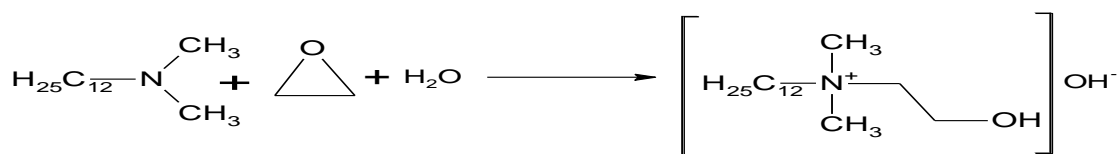


Figure A-3-15: Synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des époxydes.

### A-3-5-3-Sels d'ammonium quaternaire avec des contre-Novel :

Synthétisés par l'hydrolyse du carbonate de méthyle sels d'ammonium quaternaire ou par une réaction d'échange d'ions de carbonate de méthyle sels d'ammonium quaternaire avec des acides correspondants<sup>137</sup>.

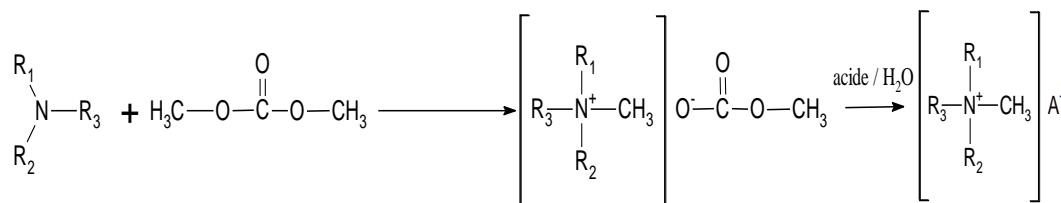


Figure A-3-16: synthèse des sels d'ammonium quaternaire avec des contre-Novel.

### A-3-5-4-Synthèses par dosage acido basique :

Des sels d'ammonium d'acide caféique ont été synthétisés par neutralisation acide-base, entre l'amine et l'acide caféique.<sup>138</sup> selon le schéma ci dessous :

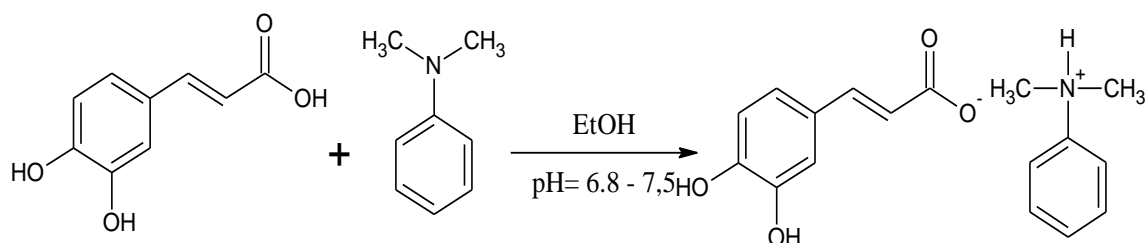


Figure A-3-17: Synthèses des ammoniums quaternaires par dosage acido basique.

#### A-3-5-5-Synthèses à partir des amides :

Le mécanisme démontre un processus de synthèse en une seule étape pour la préparation de composé ammonium quaternaire de formule (III). R-L est un agent alkylant dans lequel R est soit un alkyl substitué et/ou insaturé et L est un groupe partant. A est H ou est soit un alkyl substitué et/ou insaturé. X est L ou un autre ion. Le composé de la formule (I) est le diméthylformamide et le composé de la formule (II) est un halogénure d'alkyle<sup>139</sup>.

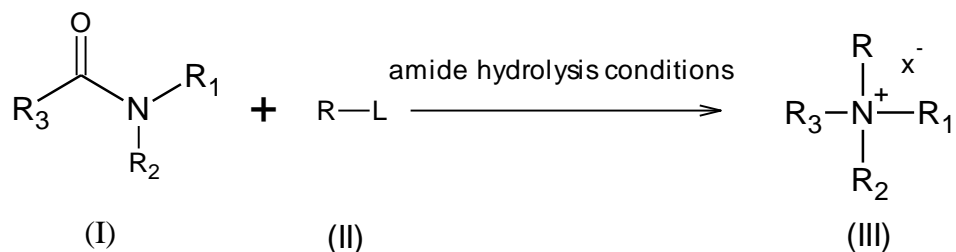


Figure A-3-18: Synthèses des ammoniums quaternaires à partir des amides.



***Partie B***  
***Partie expérimentale***

# **Généralité**

## Généralité :

Ce mémoire a pour objectif de la synthèse et l'étude spectroscopique des complexes de métaux de transition par la chélation d'un nouveau ligand de sels d'ammonium quaternaire synthétisés à partir d'acrylate méthacrylate hydrochloride (DHAEMA, Cl<sup>-</sup>) selon le chemin réactionnel décrit dans le **schéma B-1**, dans cette partie de notre mémoire nous présentant les différentes étapes de synthèse de ligand et ses complexes métalliques synthétisés ainsi que la caractérisation spectroscopique, et interpréter l'ensemble de résultats mesurés sur ces composés.

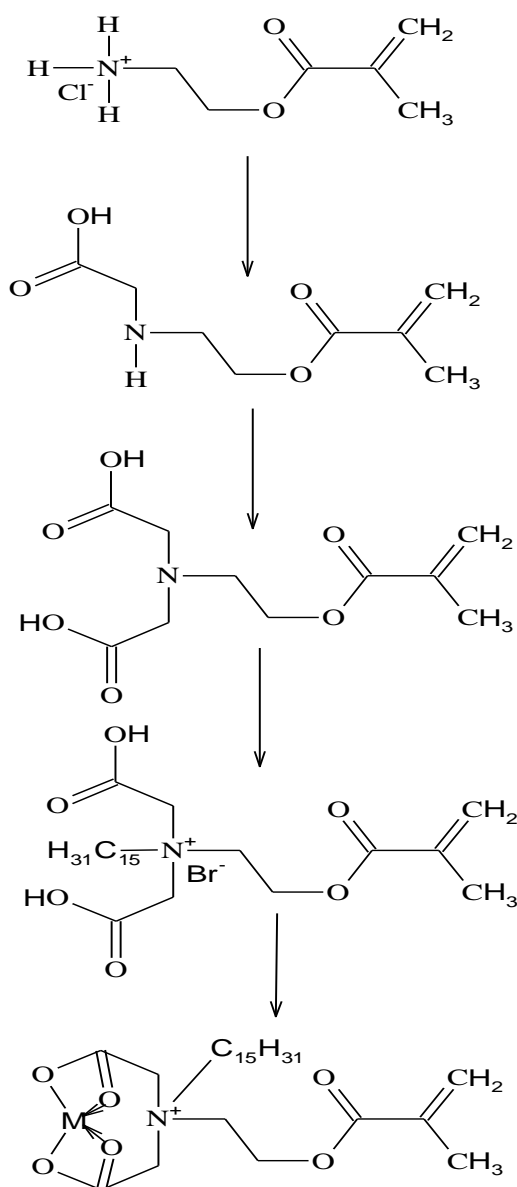


Schéma B-1 : Chemin réactionnel global.

# **Chapitre B-1 :**

## **Techniques et appareillages utilisées**

## Chapitre B-1 Techniques et appareillages utilisé

### B-1-1-Techniques et appareillages utilisé :

#### B-1-1-1-La pesé :

La pesé des réactifs à été effectuée par l'emploi d'une balance électrique analytique précise de types SCALTEC sa précision est de  $10^{-4}$ g.



Figure B-1-1 :balance de types SCALTEC.

#### B-1-1-2-Chauffage :

Le mélange réactionnel est porté au reflux sur bain d'huile, sur un appareil de type HEIDOLPH muni avec un régularisateur de température.



Figure B-1-2 : plaque chauffante de type HEIDOLPH.

#### B-1-1-4-Chromatographie sur couche mince CCM :

La pureté des composés a été systématiquement évaluée par la chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant du gel de silice (60A° TLC) sur des plaques en verre de diamètre de (0.3 X 4 X 10) cm, ces dernières sont préparées au niveau de notre laboratoire que l'on active, après séchage, à 100°C pendant 2 heures à l'étuve; après élution dans le solvant approprié les plaques sont révélées par l'iode.

CCM (éluant : v/v), ( $R_f$ )

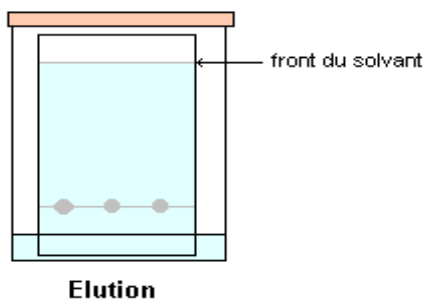


Figure B-1-4 : Schéma Chromatographie sur couche mince CCM.

#### B-1-1-5-Dispositif de synthèse du ligand et de sont métal complexes :

Le chauffage à *reflux* (Figure B-1-5). Il est utilisé pour accélérer une réaction chimique en évitant les pertes de réactifs ou de produits. Il comporte d'un Réfrigérant à boules à eau, Ballon monocol et un Chauffe-ballon.

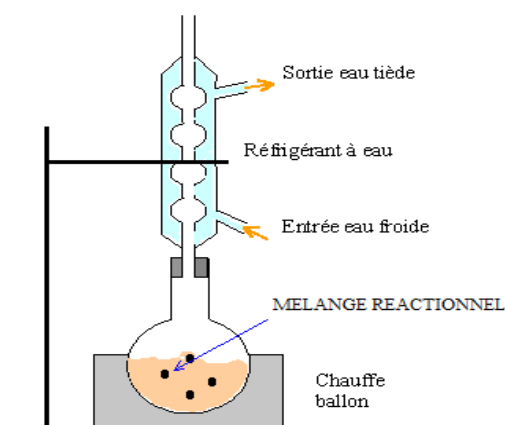


Figure B-1-5 : Schéma du montage de chauffage à reflux.

#### B-1-1-6-Spectroscopie UV- Visible :

Les spectres électroniques ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type shimadzu, en utilisant des cuves de quartz de 1cm d'épaisseur, entre 180 et 800 nm sur des solution de  $10^{-4}$  mol/l en utilisant l'eau comme solvant.



Figure B-1-6 : spectromètre shimadzu UV-2401PC

### **B-1-1-7-Spectroscopie infra rouge :**

Les spectres IR en été enregistrés sous forme de pastille de KBr dans un spectromètre de type shimadzu 8300 entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  (université MOULAY Taher Saida).



*Figure B-1-7 :Spectromètre FTIR de type shimadzu 8300.*

### **B-1-1-8-Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ :**

Les mesures ont été effectuées au laboratoire de synthèse organique appliquées université d'Oran es-senia les spectres RMN  $^1\text{H}$  des produits, ils ont été enregistrés sur un appareil de type BRUCKER AM (300MHz) dans le  $\text{CD}_3\text{OD}$  comme solvant.

Le standard interne pour le spectre est le TMS ( $\delta=0.00\text{ppm}$ ) les déplacements chimiques sont donnés en ppm.



*Figure B-1-8 :appareil RMN de type BRUCKER AM (300MHz).*

## B-1-2-La liste des produits chimiques utilisés :

Tableaux B-1-1-liste des produits chimiques utilisés

Produits (pureté%)	Formule brute	Mg/mol	T <sub>f</sub> °C	T <sub>eb</sub> °C	dg/cm <sub>3</sub>
Les métaux					
Cuivre(II) Nitrate	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	187,56	256 °C	170 °C	3,05
Cobalt(II) Nitrate	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	182,943	100 °C	-	2,49
Nickel(II) Nitrate	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	290.79	56 °C	-	2.05
Les solvants					
Ether di éthylique	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74.12	-116	35	0.715
Chloroforme (99.6)	CHCl <sub>3</sub>	119.38	-63.5	61.2	1.48
Méthanol (99%)	CH <sub>3</sub> OH	32.04	-98	64.5	0.79
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	-117	79	0,78
Réactifs et catalyseur					
2-Aminoethyl methacrylatehydrochloride	<u>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>Cl</u>	165.62	-	-	-
Acide Bromoacétique	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BrO <sub>2</sub>	138.95	50	208	1,93
hydroxyde de sodium	NaOH	39,99	318	1 388	2,13
Sulfate de magnésium anhydre	MgSO <sub>4</sub>	120.48	-	-	2,65
Gel de silice	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-
Iode	I <sub>2</sub>	126.9	113.7	184.3	-



**Chapitre B-2 :**  
**Synthèse et caractérisation**  
**du ligand**

## Chapitre B-2 : Synthèse et caractérisation du ligand

### B-2-1-Synthèse du ligand :

#### B-2-1-1-Préparation des composés 2:

Un mélange de l'amine 2-Aminoethyl méthacrylate hydrochloride (DHAEMA, Cl<sup>-</sup>) (2g, 0.0120mol) et (1,67g, 0.0120mol) de l'acide Bromo acétique dissous dans l'acétone avec (0.48g, 0.0120mol) de NaOH, le mélange est porté à reflux sur un bain marie à une température de 50°C .Après 6 heure sous reflux l'analyse par CCM indique l'apparition d'une tache de  $R_f = 0.53$  dans l'éluant (CHCl<sub>3</sub>/Me 4/1) qui indique la formation du composés 2.

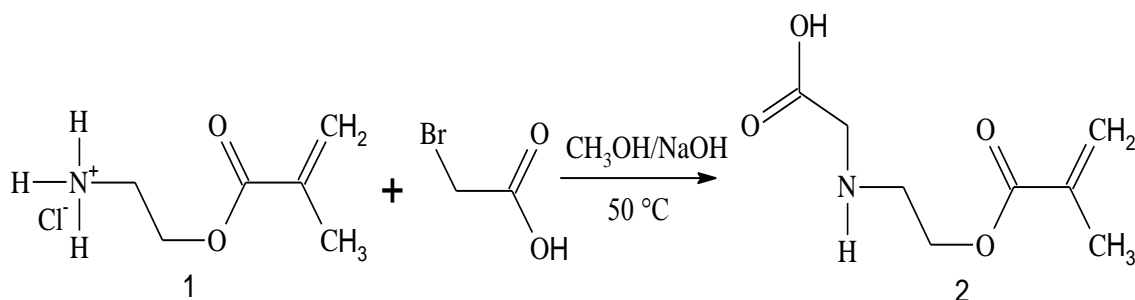


Schéma B-2-1-1 : Préparation de compose 2.

#### Caractérisation infrarouge :

Le spectre IR du composés2(Figure B-2-1-1)est constitué de plusieurs bandes. Chaque bande provient d'élongation ou déformation d'une liaison chimique. Une bande forte et large à 3402.2 cm<sup>-1</sup> provient d'élongation de la liaison O-H du groupement acide carboxylique et une bande forte située à 2931.6 cm<sup>-1</sup> caractérise d'élongation de la liaison C-H du groupement alcane et une bande forte et intense à 1730 cm<sup>-1</sup> correspond d'élongation de la liaison C=O et une autre bande de vibration d'élongation C-O-C située à 1066.6 cm<sup>-1</sup> qui caractérise le groupement ester et une moyenne bande C-N d'élongation située à 1168.8 cm<sup>-1</sup>, et une bande moyenne à 1625.9 cm<sup>-1</sup> correspond d'élongation de la liaison C=C du groupement insaturé de l'amine.

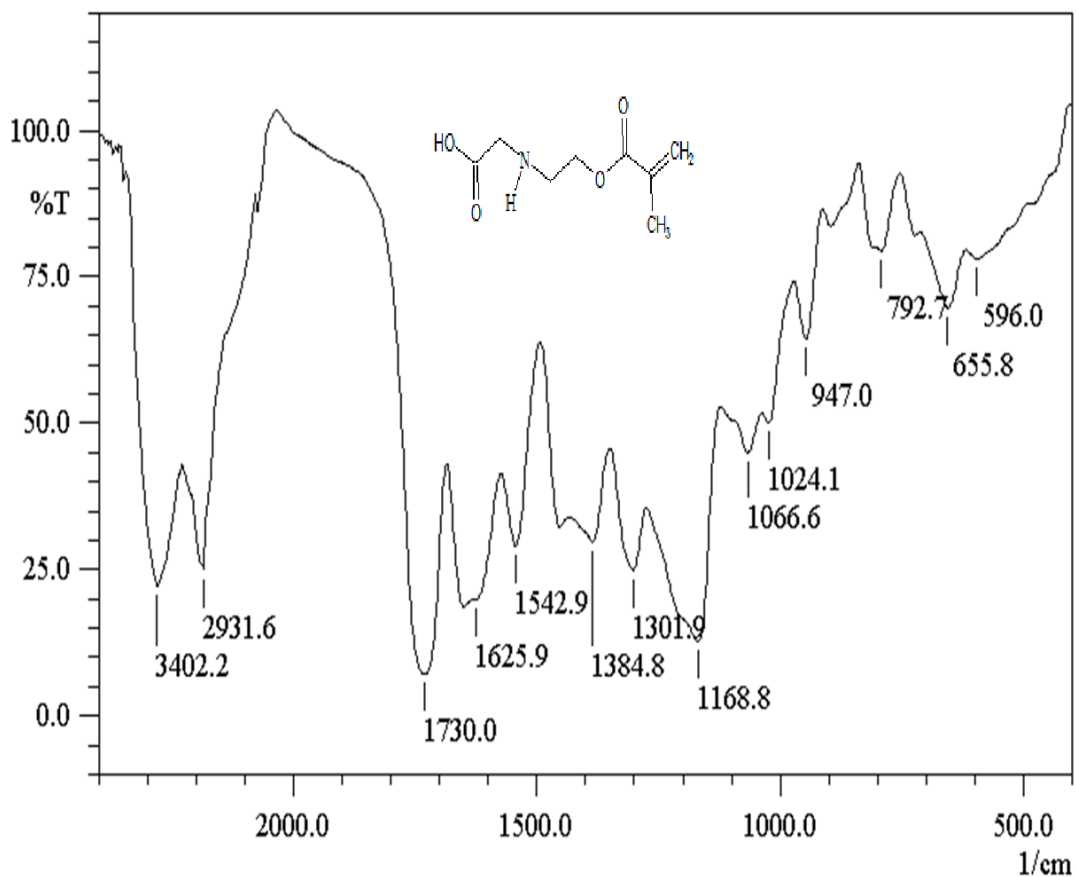


Figure B-2-1-1 : Spectre infrarouge du composé 2.

### B-2-1-2-Préparation des composés 3:

Un mélange du composé 2 (2g ,0.027mol) avec l'acide Bromo acétique (3.8g, 0.027mol) dessous dans l'acétone et l'également chauffé sous reflux dans un bain marie à une température de 50°C. L'avancement de la réaction a été suivie par la CCM qui indique une tache de **Rf = 0.61** dans l'éluant (CHCl<sub>3</sub>/Me 4/1) après 6 de reflux.

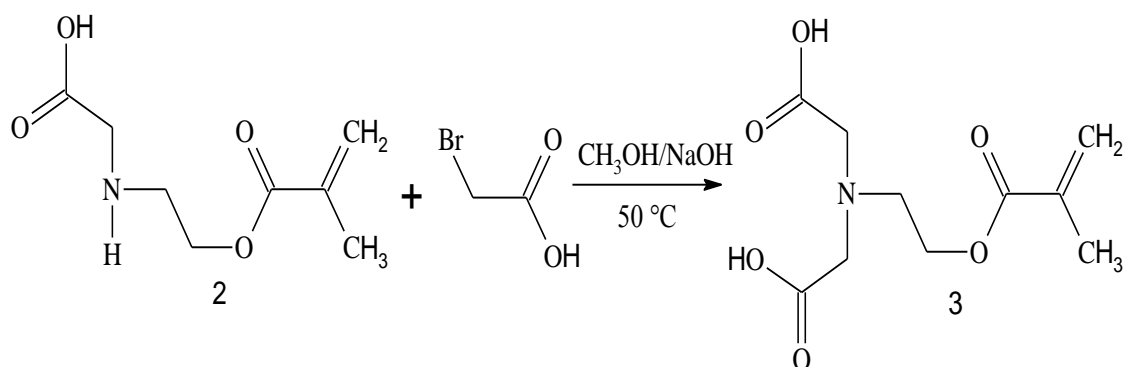
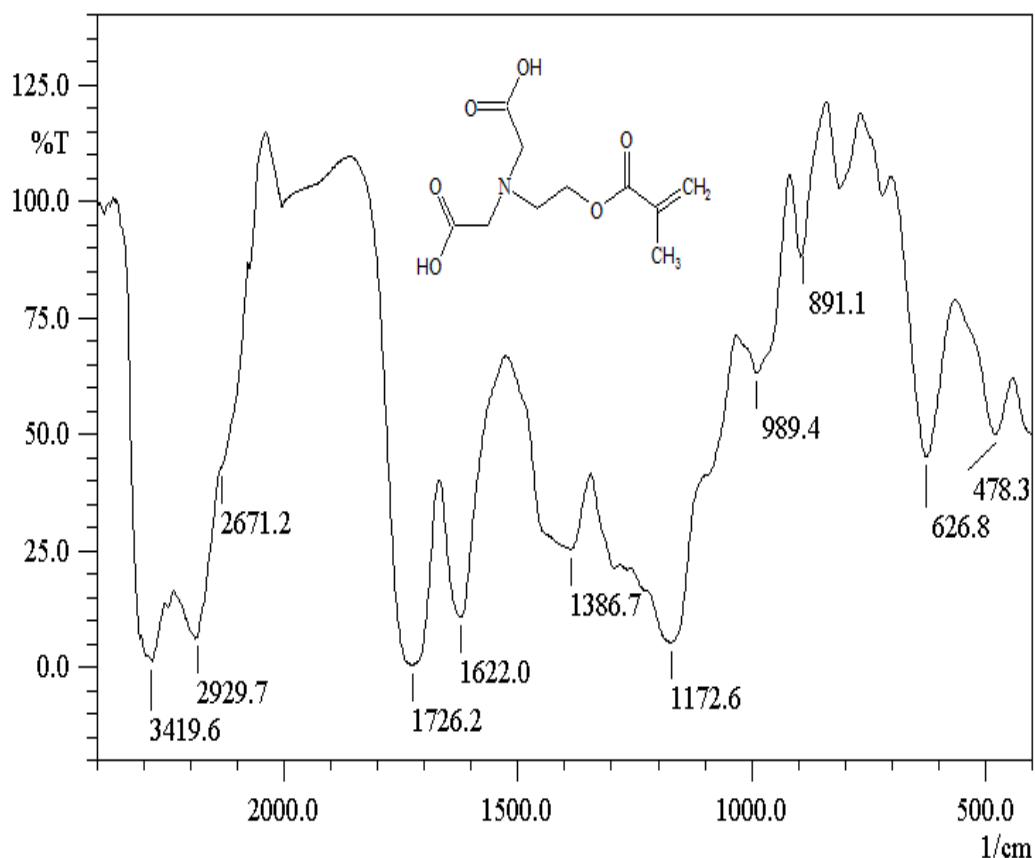


Schéma B-2-1-2 : Préparation de composé 3.

### Caractérisation infrarouge :

Le spectre IR du composé 3(B-2-1-2) révèle plusieurs bandes de caractérisation des groupements fonctionnels. Chaque bande provient d'élongation ou déformation de la liaison chimique. Une bande forte et large située à  $3419.6\text{ cm}^{-1}$  caractérise l'élongation de la liaison O-H du groupement acide carboxylique et une autre bande forte située à  $2929.7\text{ cm}^{-1}$  caractérise l'élongation de la liaison C-H du groupement alcane et une forte et intense bande située à  $1726.2\text{ cm}^{-1}$  correspond l'élongation de la liaison C=O du groupement acide et une moyenne bande du groupement C-N d'élongation située à  $1172.12\text{ cm}^{-1}$  pour le groupement amine et une bande moyenne à  $1622\text{ cm}^{-1}$  correspond l'élongation de la liaison C=C du groupement insaturé.



FigureB-2-1-2 : Spectre infrarouge du composé 3.

### B-2-1-3-Synthèse du ligand (compose 4) :

Un mélange des composés 3 (2g, 0.0081mol) avec le bromopentadécane (2.37g, 0.0081 mol) dessous dans l'acétone. Et légèrement chauffé dans un bain marie à une température de 50°C, après 8 heures sous reflux nous avons obtenu une seule tache de **Rf=0.42** dans l'éluant (CHCl<sub>3</sub>/Me 4/1) qui indique la formation du ligand.

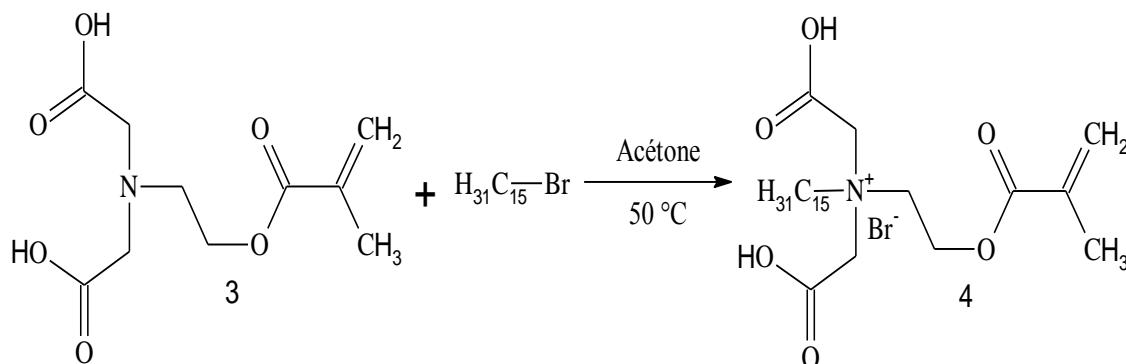


Schéma B-2-1-3 : Synthèse du ligand (compose 4).

### Caractérisation infrarouge :

Le spectre IR du composé 4(B-2-1-3) représente des différentes bandes. Chaque bande provient d'élongation ou déformation d'une liaison chimique. Une bande forte et large à 3411.8 cm<sup>-1</sup> correspond d'élongation de la liaison O-H du groupement acide carboxylique et une bande forte située à 2933.5 cm<sup>-1</sup> caractérise l'élongation de la liaison C-H du groupement alcane et une autre bande forte et intense à 1724.2 cm<sup>-1</sup> correspond d'élongation de la liaison C=O ainsi une autre bande de vibration d'élongation C-O-C située à 1093.6 cm<sup>-1</sup> qui caractérise le groupement ester et une moyenne bande d'élongation du groupement C-N située à 1172.6 cm<sup>-1</sup> du groupement amine et une autre bande moyenne observée à 1629.7 cm<sup>-1</sup> correspond d'élongation de la liaison C=C du groupement insaturé.

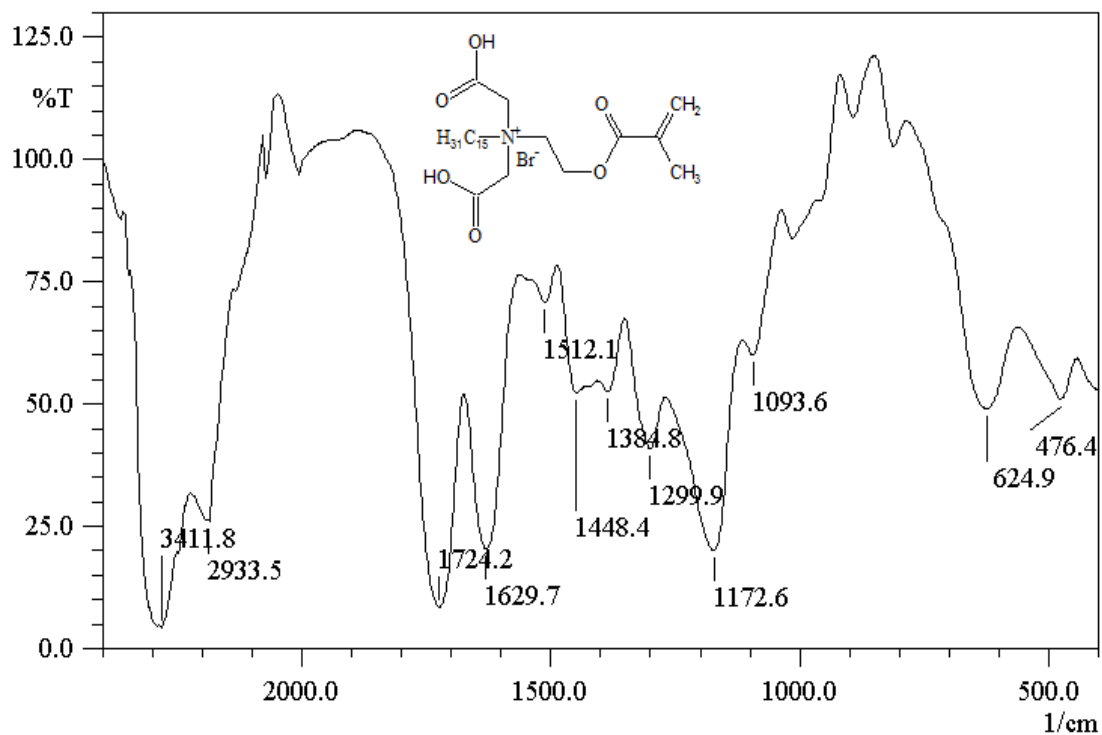
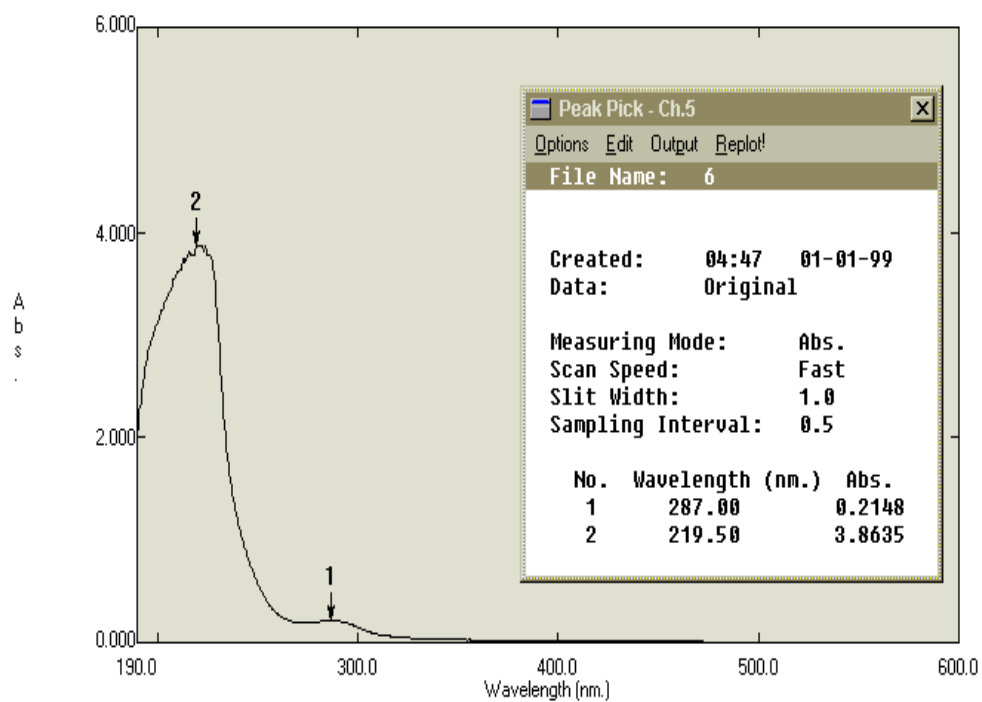


Figure B-2-1-3 : Spectre infrarouge du ligand (compose 4).

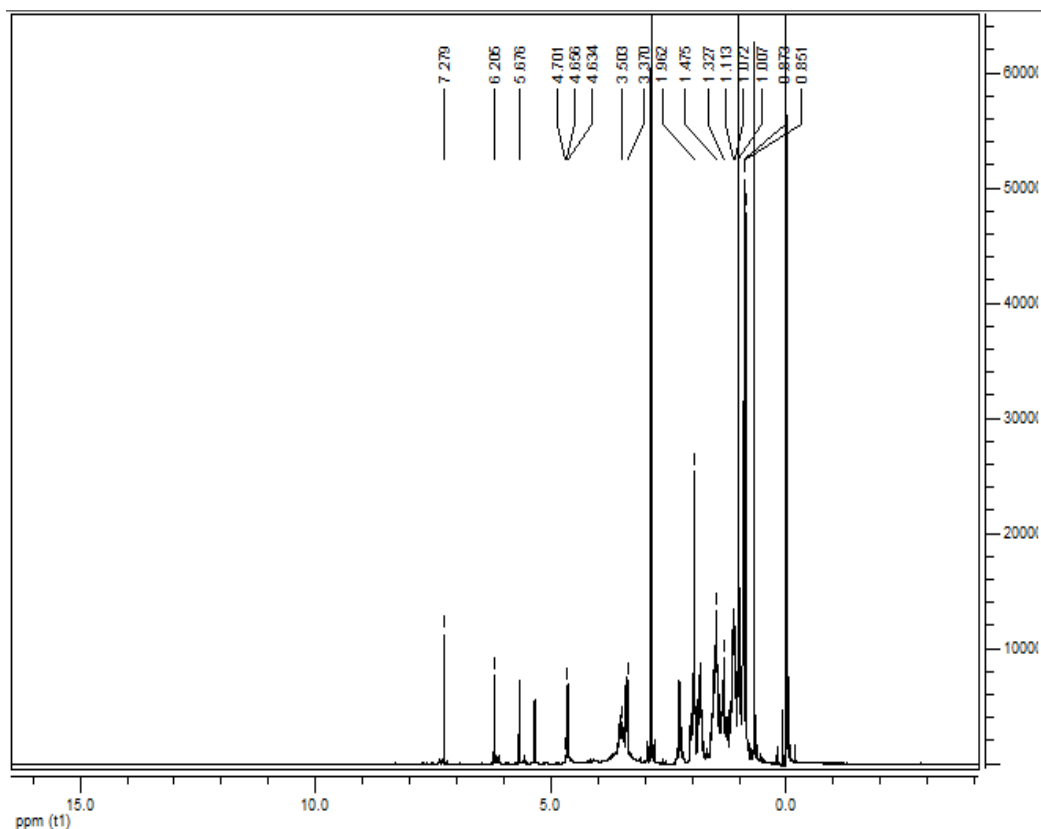
Caractérisation UV-Vis du ligand (compose 4) :

Le spectre UV-visible du ligand enregistré dans l'eau déminéralisé (Figure B-2-1-4), il représente deux bandes à 287 nm et 219.5 nm. La 1<sup>ère</sup> bande résulte des transitions  $n \rightarrow \pi^*$  du groupement carbonyle C=O, la seconde bande correspond la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement insaturée C=C.

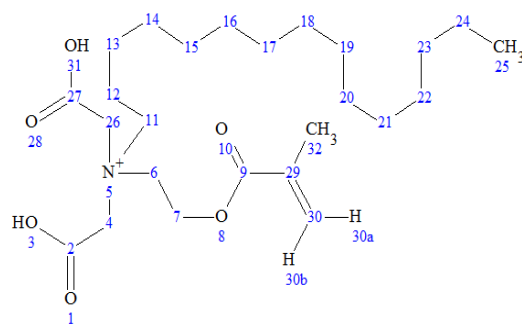


FigureB-2-1-4 : Spectre électronique du ligand (compose 4).

Caractérisation RMN du ligand (compose 4) :

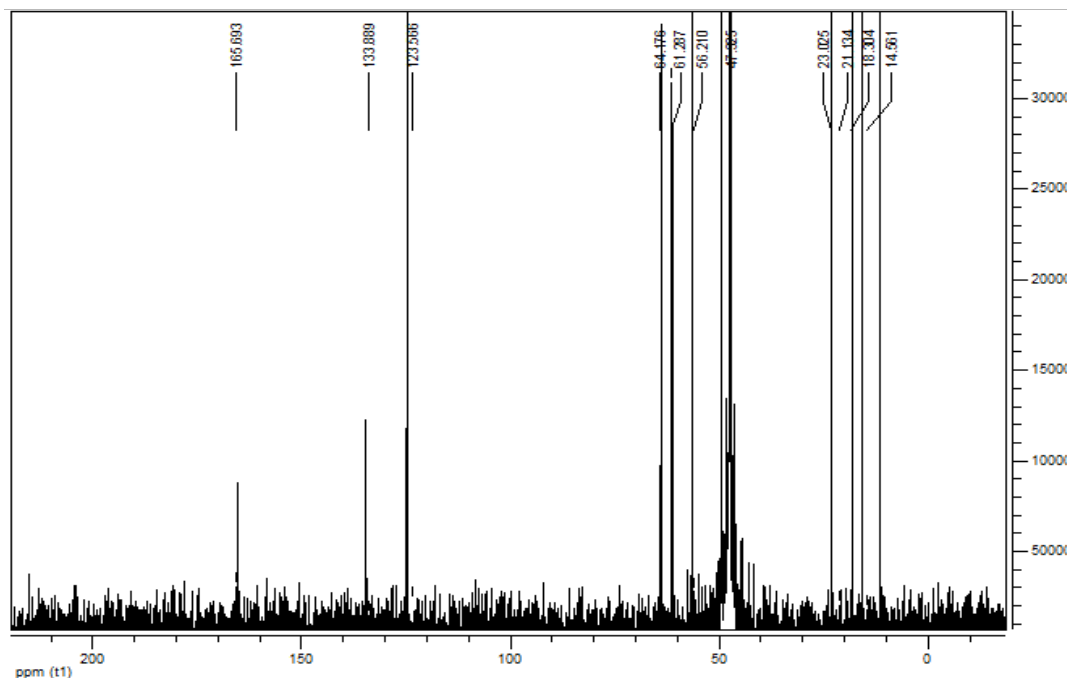


FigureB-2-1-5 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du sel du ligand dans  $\text{CD}_3\text{OD}$ .



Le spectre RMN du proton du ligand dans le CD<sub>3</sub>OD *FigureB-2-1-5* révèle les déplacements chimiques suivant :

**RMN <sup>1</sup>H (300MHz, CD<sub>3</sub>OD), δ (ppm):** 7.279 (1H, OH, 31 ,3); 6.206 (1H, 30b); 5.676 (1H, 30a); 4.707 (2H, C7);4.609 (2H, C26, C4); 3.503 (2H, C6); 3.370 (2H, C11) ; 1.962 (3H, C32) ; 1.113 (2H, C16) ; 1.007 (2H, C13) ; 0.873 (3H, C25)



*FigureB-2-1-6 :Spectre RMN <sup>13</sup>C dusel du ligand dans CD<sub>3</sub>OD.*

Le spectre RMN du Carbone 13 du ligand dans le CD<sub>3</sub>OD *FigureB-2-1-6* montre les déplacements chimiques suivant :



**RMN  $^{13}\text{C}$  (300MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm):** 165.693 (C2, 27);133.889 (C29); 123.566 (C32);64. 176 (C6);61.287 (C11, C7);56. 210(C26,C4);23.023 (C13) ;21.134 (C12) ;18.304 (C32) ;14.561 (C25).

## **Chapitre B-3 : Synthèse et caractérisation des complexes**

## Chapitre B-3 : Synthèse et caractérisation des complexes

### B-3-1-Synthèse du complexe du Cu(II) :

Le complexe du cuivre a été préparé par le mélange équimolaire du ligand L (0.2g,  $372 \cdot 10^{-3}$ ) dissous dans le méthanol est une solution méthanoïque du nitrate de cuivre préparé séparative ment et le mélange est portus au reflux dans un bain mari pendant 3 à 4 heures après l'achèvement de la réaction un précipite de couleur verte jaunâtre de métal complexé a été obtenu, de **Rf=0.33** dans l'éluant  $\text{CHCl}_3/\text{Me}$  8/2.

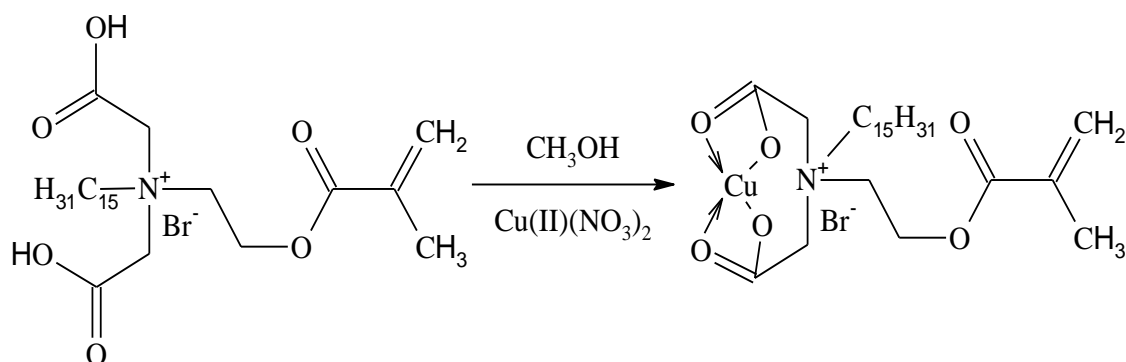


Schéma B-3-1-1 : synthèse du complexe de Cu(II).

### Caractérisation UV-Vis du complexe du Cu(II) :

Le spectre électronique UV-visible (*figure B-3-1-2*) du complexe de Cuivre représente une seule bande à 211 nm de transition électronique de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  de groupement insaturée.

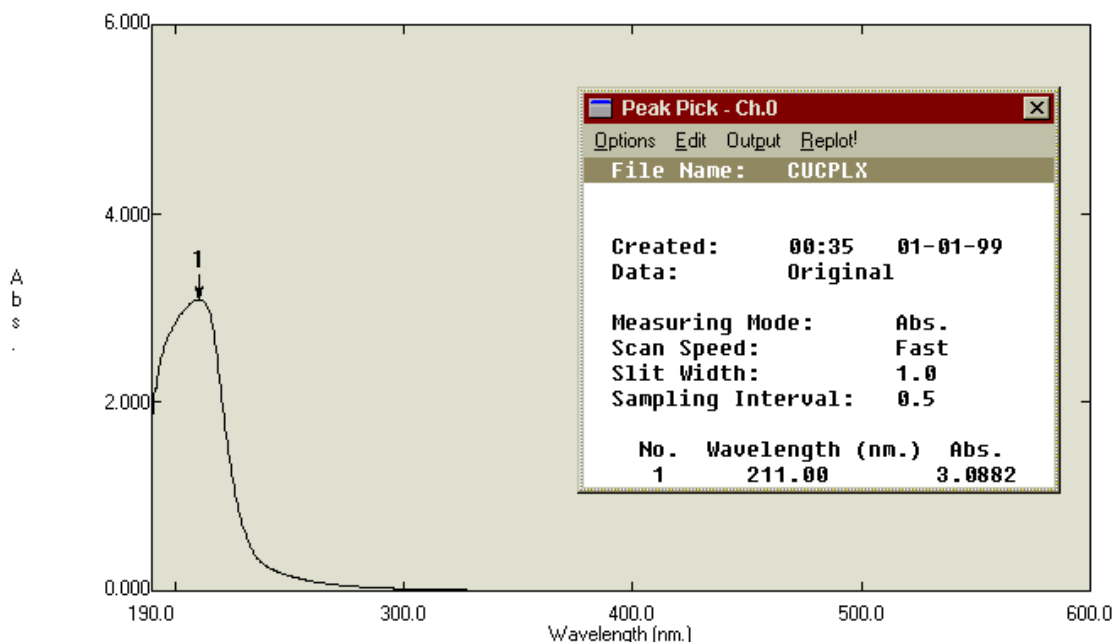


Figure B-3-1-1 : Spectre UV-Vis du complexe de Cu(II).

*Caractérisation infrarouge du complexe du Cu(II) :*

Le spectre IR du complexe du Cuivre (*figure B-2-1-3*) est constitué de plusieurs bandes. Une bande forte située à  $2927.7\text{ cm}^{-1}$  caractérise l'élongation de la liaison C-H du groupement alcane et une bande forte et intense à  $1629.7\text{ cm}^{-1}$  correspond d'élongation de la liaison C=C et une autre bande de vibration d'élongation C=O située à  $1737.7\text{ cm}^{-1}$  et une bande d'élongation C-O-C de la liaison située à  $1062.7\text{ cm}^{-1}$  sont caractérisé au groupement ester et une moyenne bande caractérise d'élongation située à  $1170.7\text{ cm}^{-1}$  de groupement C-N et une bande moyenne à  $1384.8\text{ cm}^{-1}$  correspond d'élongation de la liaison  $\text{COO}^-$  du groupement carboxylate et une bande faible à  $596\text{ cm}^{-1}$  provient d'élongation de la liaison O-M du groupement O-Cu.

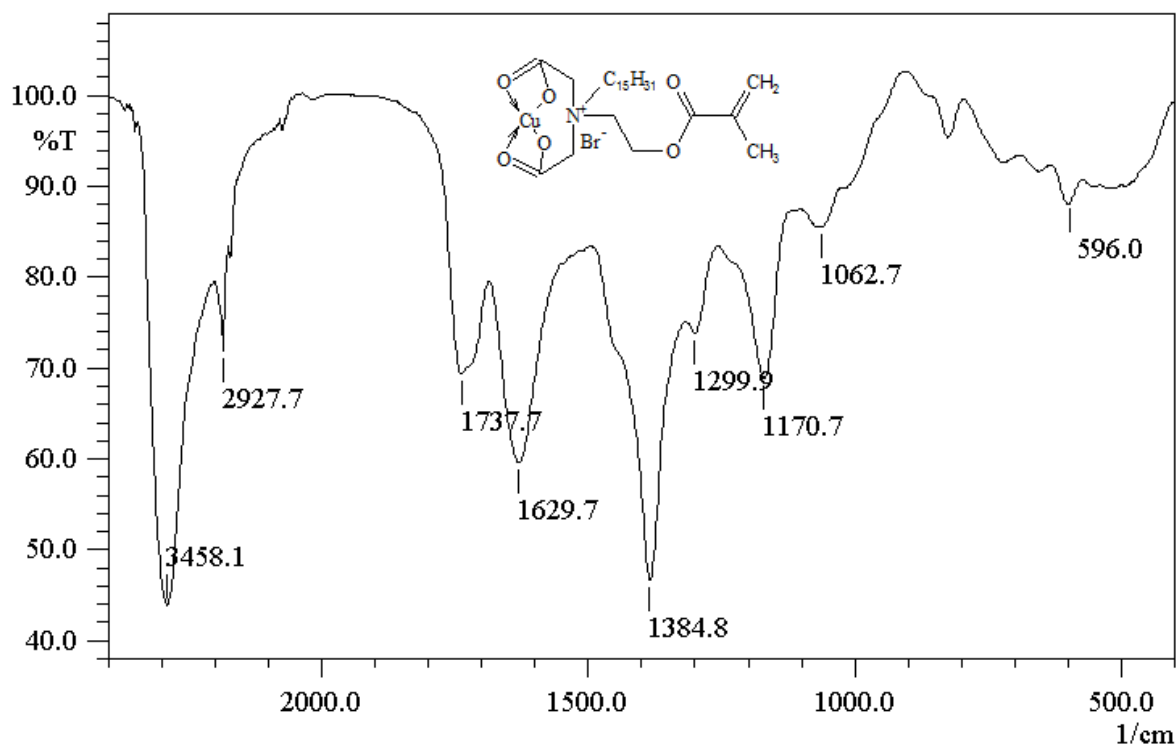


Figure B-3-1-2 : Spectre infrarouge du complexe de Cu(II).

### B-3-2-Synthèse du complexe du Co(II) :

Ce complexe est préparé par le mélange d'une solution du ligand L dissous dans le méthanol et ajouté à une solution méthanoïque du nitrate de Cobalt, le mélange est porté à reflux dans bain mari pendant 3 à 4 heures après cette durée une formation d'un précipité de couleur rose a été remarqué le précipité a été récupéré après filtration évaporation de solvant. Le complexe de Co(II) révèle une tache de **Rf=0.41** dans l'éluant  $\text{CHCl}_3/\text{Me}$  8/2.

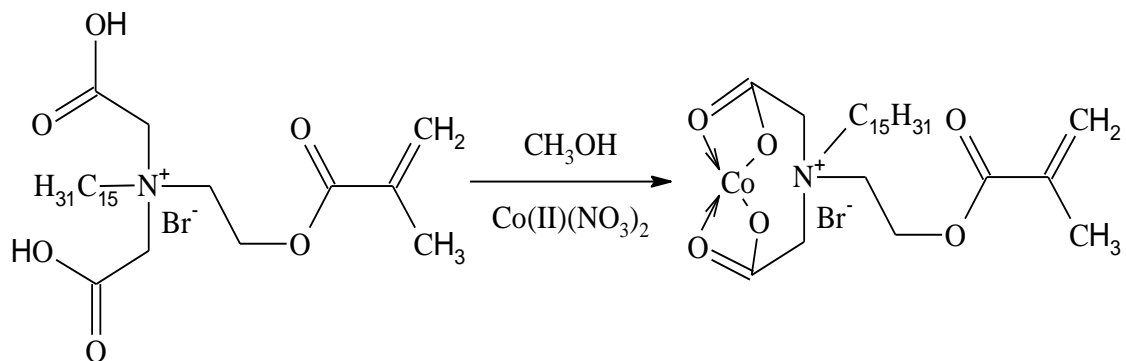
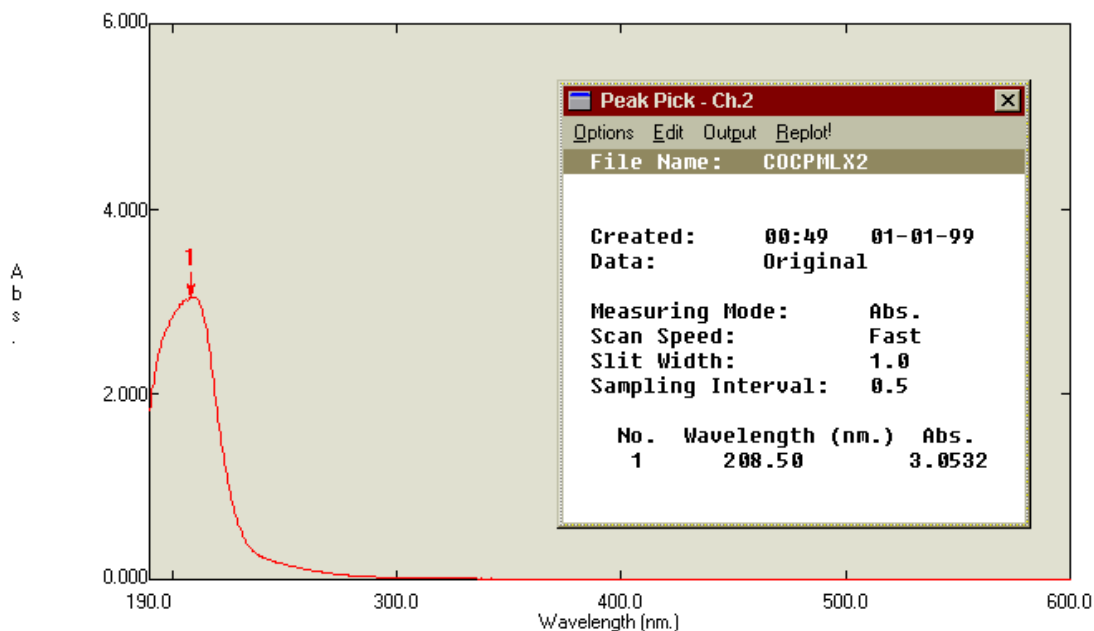


Schéma B-3-2-2 : synthèse du complexe de Co(II).

### Caractérisation UV-Vis du complexe du Co(II) :

Le spectre UV-visible de complexe Cobalt (*figure B-3-2-2*) relève une seule bande d'absorption à 208.5 nm de la transition électronique de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  désignée pour le groupement insaturé C=C.



*Figure B-3-2-3 : Spectre UV-Vis du complexe de Co(II).*

### Caractérisation infrarouge du complexe du Co(II) :

Le spectre IR du complexe du Cobalt (*figure B-2-2-3*) révèle plusieurs bandes qu'il correspond d'élongation ou déformation des liaisons chimiques. Une bande forte située à  $2927.7 \text{ cm}^{-1}$  caractérise d'élongation de la liaison C-H du groupement alcane et une bande moins intense à  $1631.7 \text{ cm}^{-1}$  correspond d'élongation de la liaison C=C et une autre bande de vibration d'élongation C=O située à  $1773.8 \text{ cm}^{-1}$  et une bande d'élongation de la liaison C-O-C située à  $1062.7 \text{ cm}^{-1}$  caractérisé au groupement ester et une moyenne bande C-N située à  $1168.8 \text{ cm}^{-1}$  de groupement amine et une bande moyenne à  $1384.8 \text{ cm}^{-1}$  correspond d'élongation de la liaison  $\text{COO}^-$  du groupement carboxylate et une bande faible à  $592.1 \text{ cm}^{-1}$  provient d'élongation de la liaison O-M du groupement O-Co .

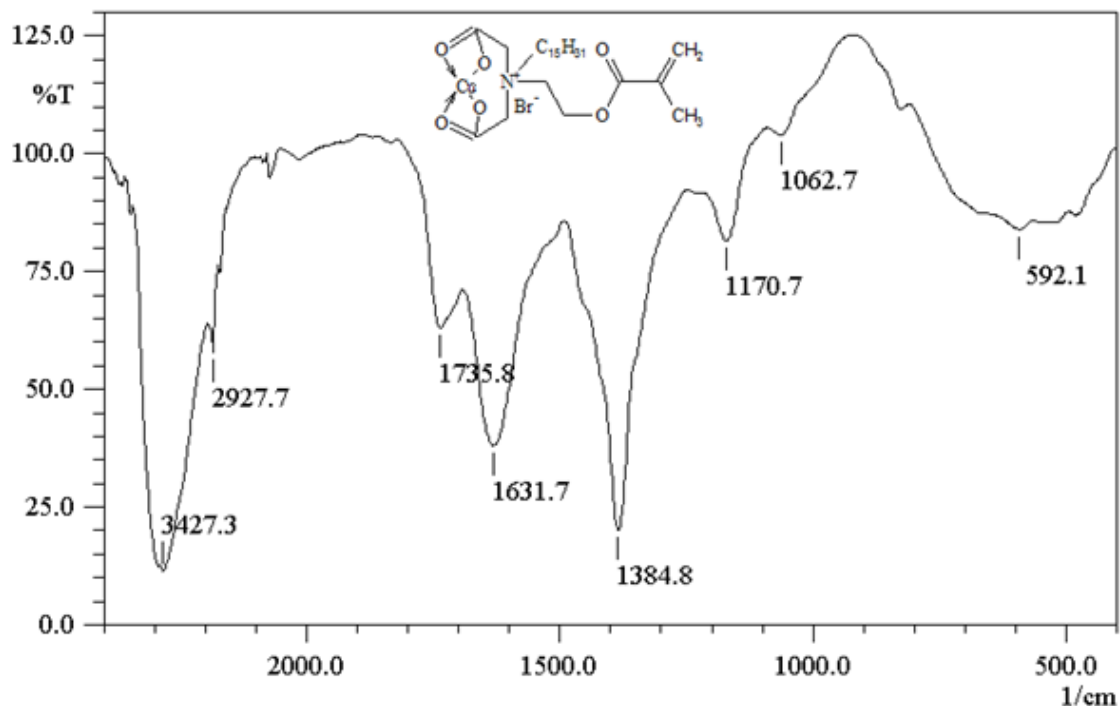


Figure B-2-2-4 : Spectre infrarouge du complexe de Co(II).

### B-3-3-Synthèse du complexe du Ni(II) :

La synthèse du complexe du Nickel (II) a été obtenue par le même mode opératoire utilisée pour la synthèse du complexe du Cobalt et du Cuivre et cela par la voie d'une solution méthanoïque du ligand L (composé 4) et une solution du nitrate de Nickel dissous dans méthanol après un léger chauffage à reflux pendant 3 à 4 heures un précipité de couleur vert a été obtenu après filtration et évaporation du solvant. Le **Rf=0.38** dans l'éluant CHCl<sub>3</sub>/Me 8/2.

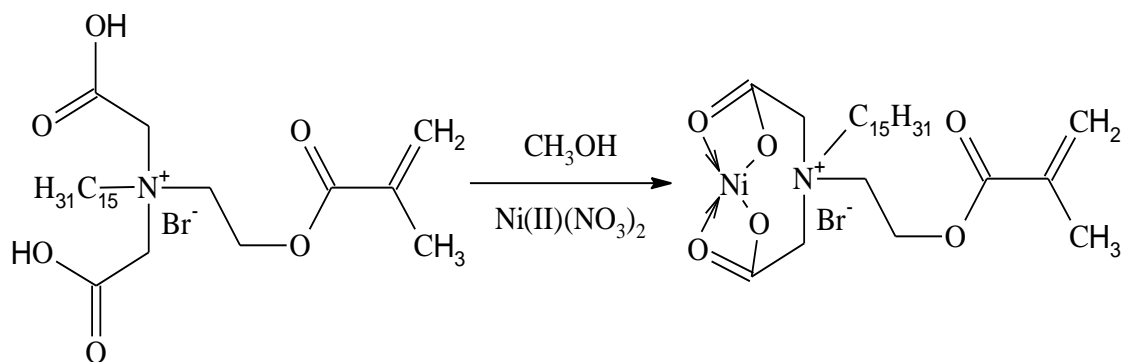
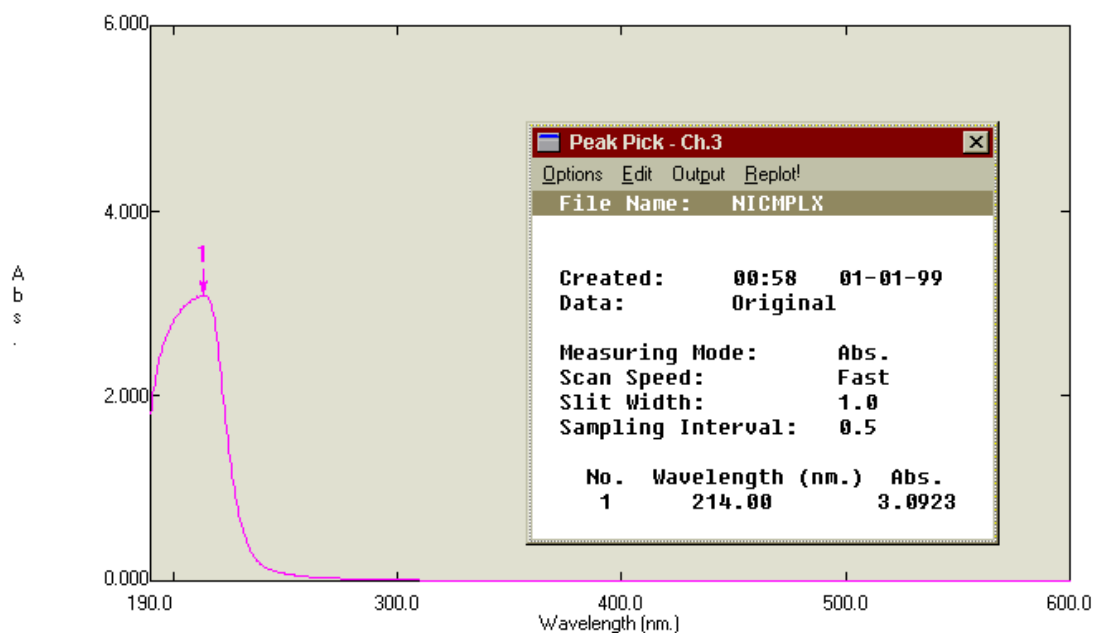


Schéma B-3-3-3 : synthèse du complexe de Ni(II).

## Caractérisation UV-Vis du complexe du Ni(II) :

Le spectre électronique du complexe du Nickel (*figure B-3-3-2*) montre un seul bond d'absorption à 214 nm attribue à la présence du groupement C=C.



*Figure B-3-3-5 : Spectre UV-Vis du complexe de Ni(II).*

## Caractérisation infrarouge du complexe du Ni(II) :

Le spectre IR du complexe du Nickel (*figure B-2-3-3*) présente une bande forte située à  $2931.6\text{ cm}^{-1}$  caractérise l'élongation de la liaison C-H du groupement alcane, et une bande forte et intense à  $1712.7\text{ cm}^{-1}$  correspond l'élongation de la liaison C=O et une autre bande de vibration d'élongation du groupement C=C située à  $1629.7\text{ cm}^{-1}$  et une autre bande d'élongation située à  $1058.8\text{ cm}^{-1}$  sont caractérisé au groupement C-O-C de l'ester et une moyenne bande située à  $1172.6\text{ cm}^{-1}$  de groupement amine C-N et une bande moyenne à  $1384.8\text{ cm}^{-1}$  correspond d'élongation de la liaison COO<sup>-</sup> du groupement carboxylate et une bande faible à  $653.8\text{ cm}^{-1}$  provient d'élongation de la liaison O-Ni .

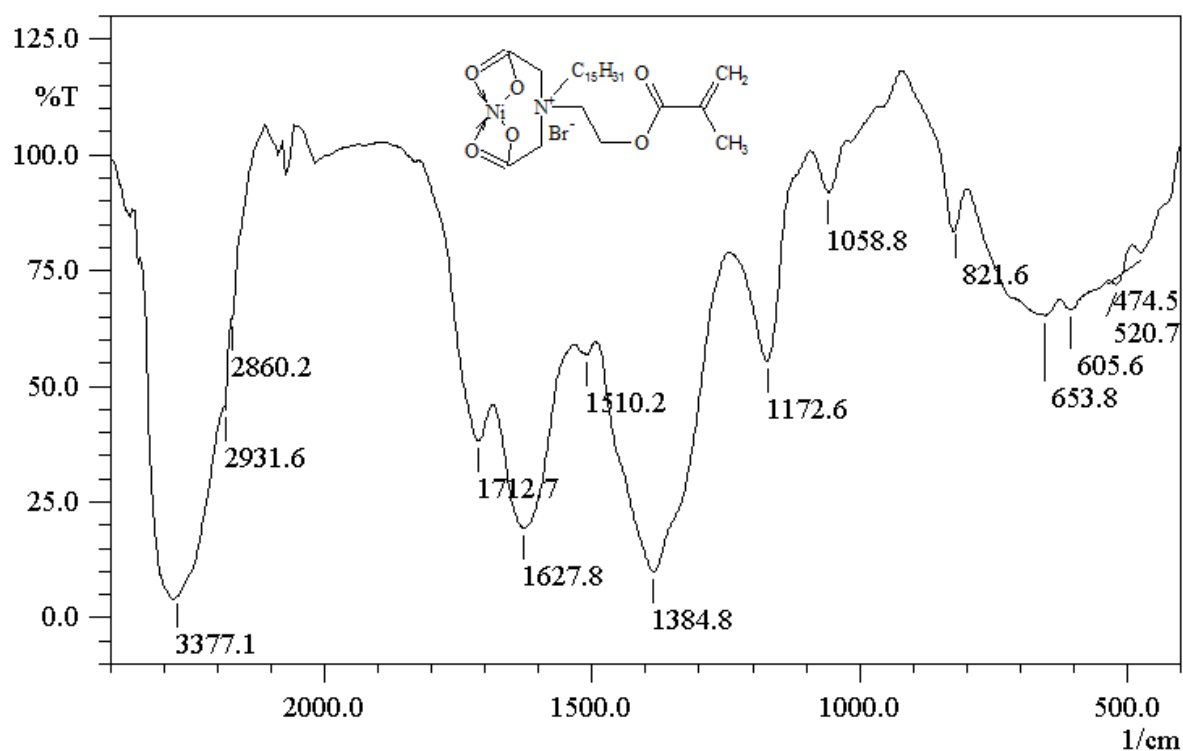


Figure B-2-3-6 : Spectre infrarouge du complexe de Ni(II).

Caractérisation RMN  $^1\text{H}$  du complexe de Ni(II) :

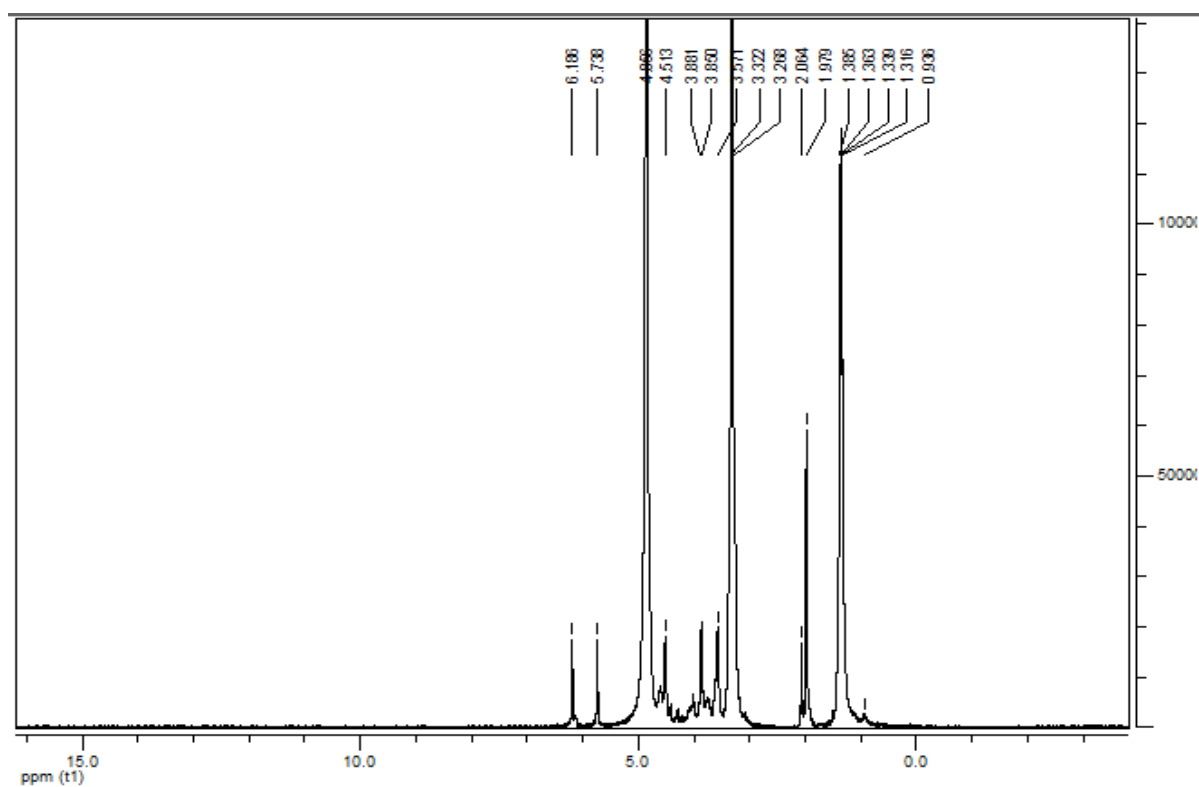
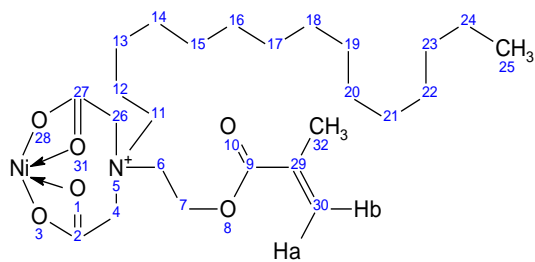


Figure B-2-3-7 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe de Ni(II) dans le  $\text{D}_2\text{O}$ .



**RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$  (ppm):**



Le spectre RMN du proton du Complexe du *complexe de Ni(II)*. Dans le  $\text{D}_2\text{O}$  *FigureB-2-1-5-* révèle les déplacements chimiques suivant :

**RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm):** 6.186 (1H, 30b); 5.738 (1H, 30a); 4.566 (2H, C4, C26); 4.513 (2H, C7); 3.881 (2H, C6); 3.322 (2H, C11) ; 1.979 (3H, C32) ; 1.385 (2H, C16) ; 1.316 (2H, C15) ; 0.936 (3H, C25).

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale :

En conclusion, au cours de ce travail, nous avons synthétisés un ligand à partir de 2-Aminoethyl méthacrylate hydrochloride (DHAEMA, Cl<sup>-</sup>) et quaternisé la fonction amine par le bromopentadecane afin d'obtenir un sel d'ammonium quaternaire ensuite la complexation de ce ligand par les cations des métaux de transition. Tous les complexes synthétisés sont solides et stables à l'air et à température ambiante.

L'étude structurale du ligand et des complexes métalliques ont été déterminées par les méthodes spectroscopiques classiques UV-visible, IR et RMN <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H.

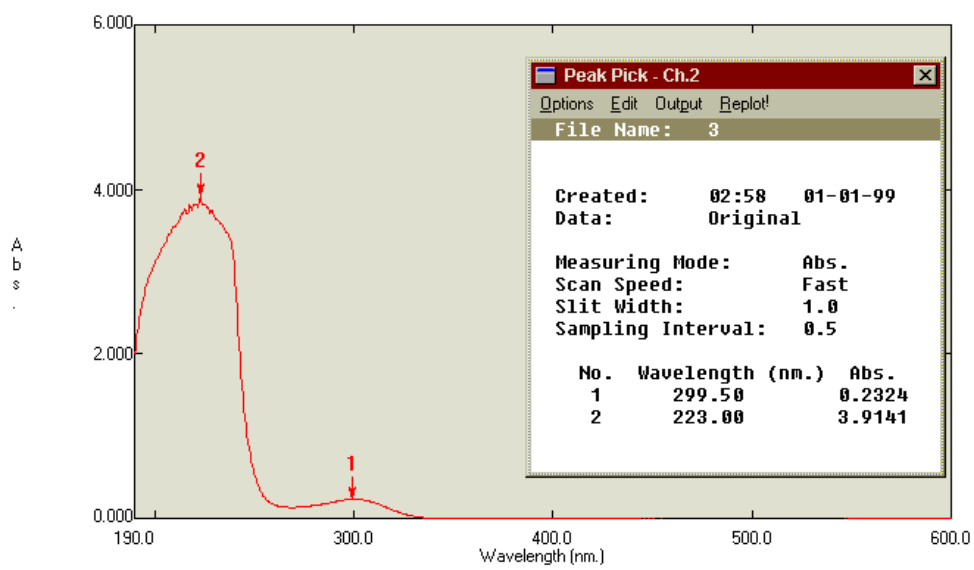
L'étude des spectres UV-Vis du ligand et des complexes métalliques a permis de voir les changements dans les niveaux d'énergie électroniques au sein de la molécule résultant en raison du transfert d'électrons de  $\pi$  ou orbitales non-liantes  $n$ . Le spectre du ligand révèle deux bandes d'absorption par contre tous les complexes ont montré une seule absorption de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Le spectre infrarouge du ligand a montré quelques bandes caractéristiques. Évidemment des bandes d'élongation intenses situées à 3411, 1629 cm<sup>-1</sup> affectées à  $\nu$  (OH),  $\nu$  (COO)<sup>-</sup>, dans le spectre infrarouge des complexes nous avons remarqué une faible intensité de la bande carbonyle C=O, qui indique la participation du groupement dans la coordination du complexe et la formation de la bande  $\nu$  (COO)<sup>-</sup> à 1384 cm<sup>-1</sup> ainsi que l'apparition de la bande O-Métal du complexe.

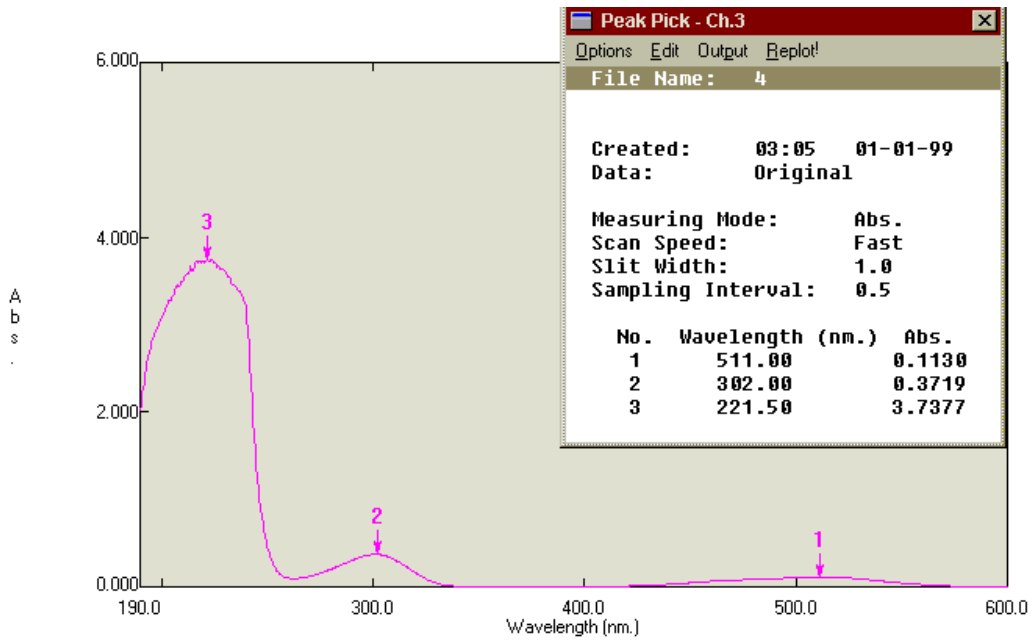
Les spectres RMN <sup>1</sup>H des complexes ont donné un soutien supplémentaire pour la formation de la complexation. Le spectre du ligand, a montré un pic,  $\delta$  (OH) à 7.279 ppm, qui était absent dans le spectre des complexes qui indique la déprotonation et la complexation d'anions de carboxylate au cation métallique indiquant la participation des anions de carboxylate dans la coordination à l'atome de métal.

Le ligand, et ses complexes métalliques ont été synthétisés avec succès. Le ligand a été traité par trois différents métaux de transition afin d'obtenir les complexes. Les anions de carboxylate coordonnés à l'atome de métal par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène résultant dans le centre de métal.

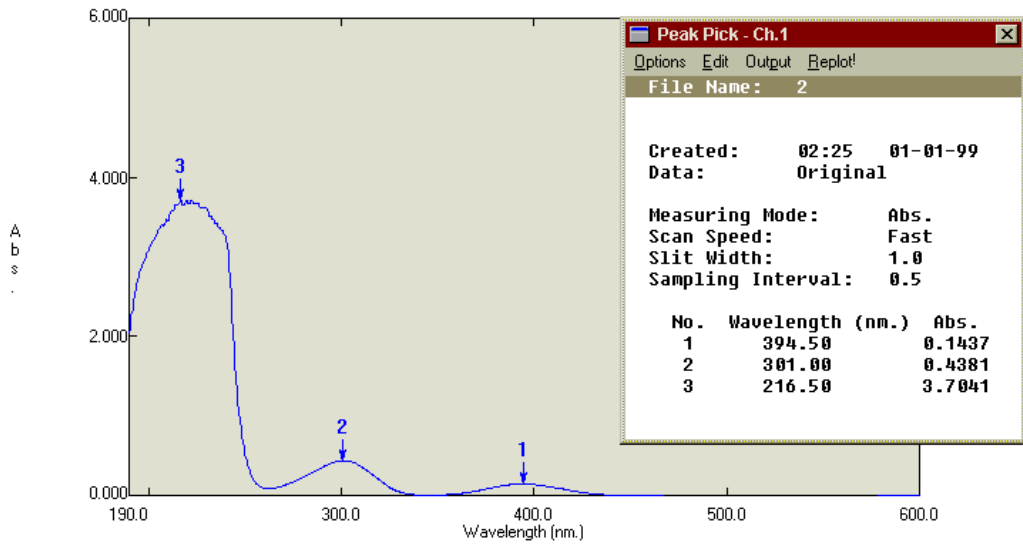
# *Annexe*



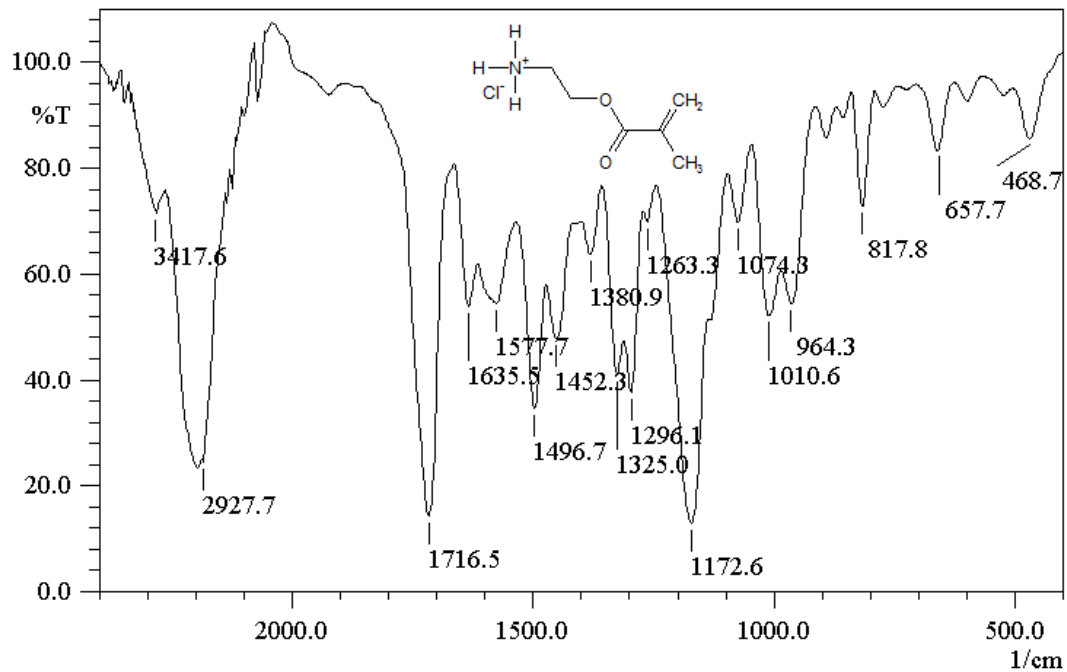
*Spectre UV Vis du  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .*



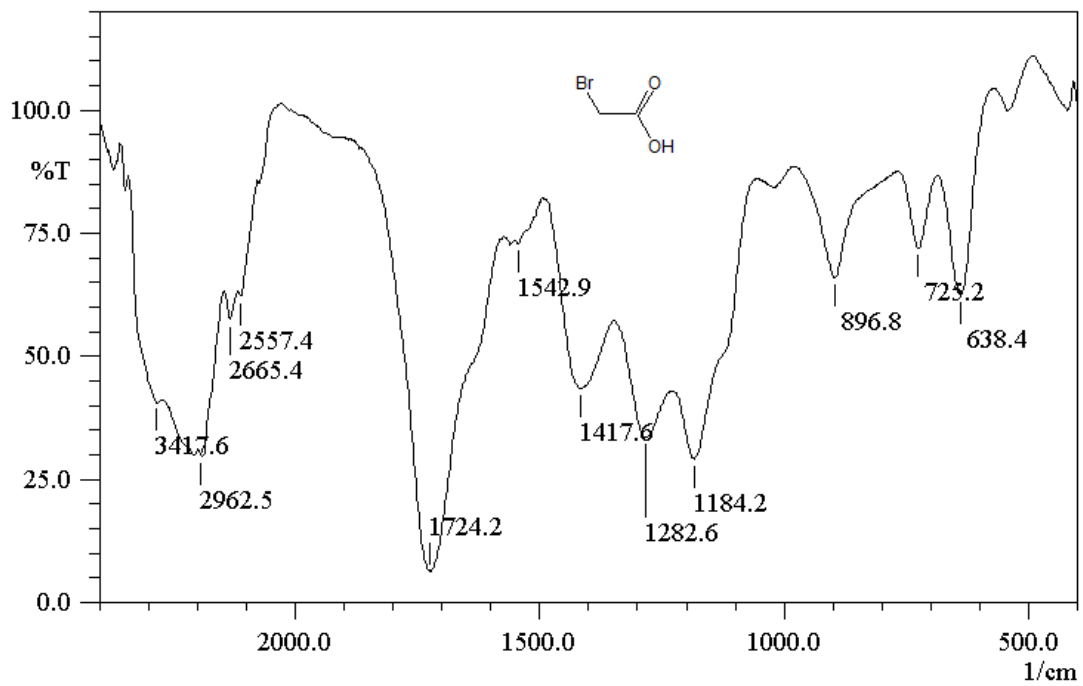
*Spectre UV Vis du  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .*



*Spectre UV Vis du  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .*



*Spectre infrarouge du aminoethyl méthacrylate hydrochloride (DHAEMA, Cl<sup>-</sup>) dans le KBr*



*Spectre infrarouge de l'acide bromo acétique dans le KBr.*

# *Bibliographie*



## Bibliographie :

1. William Johnson, *Invitation à la chimie organique*, De Boeck Supérieur, **2002**.
2. Francis A. Carey, Richard J. Sundberg, *Structure and mechanisms*, Plenum Press, 1, **1990**.
3. William M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Edition, CRC Press, **2014**.
4. Shazia Rafique, Muhammad Idrees, Anwar Nasim, Haji Akbar and Amin Athar, *Biotechnology and Molecular Biology Reviews*, Vol. 5(2), **2010**. 38-45.
5. Kratz F; SCHÜTTE M. T. ; *The Cancer journal* , **1998**, vol. 11, n°4, pp. 176-182.
6. Shraddha Shukla, A.P. Mishra , *Arabian Journal of Chemistry*, **2014**, doi:10.1016/j.arabjc.2014.08.020.
7. Maribel Navarro, William Castro, Marilyn Madamet, Rémy Amalvict, Nicolas Benoit and Bruno Pradines, *Malaria Journal*, **2014**, 13:471.
8. Éva A. Enyedy, László Horváth, Anasztázia Hetényi, Tiziano Tuccinardi, Christian G. Hartinger, Bernhard K. Keppler, Tamás Kiss, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, Volume 19, Issue 14, **2011**, Pages 4202–4210.
9. Kovala-Demertzi D, Hadjipavlou-Litina D, Primikiri A, Staninska M, Kotoglou C, Demertzi MA , *Chem Biodivers.* **2009 Jun**; **6(6):948-60**.
10. Alexander B. Sorokin , *Chem. Rev.*, **2013**, 113 (10), pp 8152–8191.
11. Ricciardi L, Martini M, Tillement O, Sancey L, Perriat P, Ghedini M, Szerb EI, Yadav YJ, La Deda M, *J Photochem Photobiol B.* **2014**; 140:396-404.
12. **Claudio Garino, Luca Salassa**, *Philosophical Transactions A*, **2013**, Volume: 371 Issue: 199.
13. Sasmal PK<sup>1</sup>, Streu CN, Meggers E, *Chem Commun (Camb)*. **2013** , 25;49(16):1581-7.
14. Lorenzo Sorace and Dante. Gatteschi, *Inorganique Et Bio-Chimie Inorganique - Vol. I*, **2012**, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS).
15. Ulas Tezel, *Fate and Effect of Quaternary Ammonium Compounds in Biological*

- Systems*, ProQuest, **2009**.
16. Shimshon Ben Yeoshua ,*Environmentally Friendly Technologies for Agricultural Produce Quality*, CRC Press, **2005**.
  17. Gonzalez M, Jégu J, Kopferschmitt MC, Donnay C, Hedelin G, Matzinger F, Velten M, Guilloux L, Cantineau A, de Blay F, *ClinExp Allergy*. **2014** Mar;44(3):393-406.
  18. P. Gilbert and L.E. Moore, *Journal of Applied Microbiology***2005**, 99, 703–715.
  19. Elena Martínez-Carballo, Carmen González-Barreiro, Andrea Sitka, Norbert Kreuzinger, Sigrid Scharf, Oliver Gans, *Environmental Pollution, Volume 146, Issue 2*, **2007**, 543–547.
  20. John Cross, Edward J. Singer, *Cationic Surfactants: Analytical and Biological Evaluation*, CRC Press, **1994**.
  21. Daryl S. Paulson, *Handbook of Topical Antimicrobials: Industrial Applications in Consumer Products and Pharmaceuticals*, CRC Press, **2002**.
  22. Chang Zhang, Fang Cui, Guang-ming Zeng, Min Jiang, Zhong-zhu Yang, Zhi-gang Yu, Meng-ying Zhu, Liu-qingShen, *Science of the Total Environment* 518–519 (**2015**) 352–362.
  23. Christopher J. Ioannou<sup>1</sup>, Geoff W. Hanlon and Stephen P. Denyer, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2007** vol. 51 n<sup>o</sup>. 1 296-306.
  24. H. Sütterlin, R. Alexy, A. Coker, K. Kümmerer, *Chemosphere*, Volume 72, Issue 3, **2008**, 479–484.
  25. Prathibha B.S, Kotteeswaran P and BheemaRajuV ,*Research Journal of Recent Sciences*, Vol. 2(4), 1-10, **2013**.
  26. SenthamizhSelvi, R, Nanthini, R and Sukanyaa, G, *International Journal of Scientific & Technology Research* Volume 1, Issue 3, **2012**.
  27. Rafael Escribano Torres (ed.), *Spectroscopy of the Atmospheres*, Editorial CSIC - CSIC Press, **2010**.
  28. Jack Yarwood, Richard Douthwaite, Simon Duckett, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and*

- Applications, Royal Society of Chemistry. 2012.*
29. Josep M. Paredes, Olaf Reimer, Diego F. Torres, *The Multi-Messenger Approach to High-Energy Gamma-Ray Sources: Third Workshop on the Nature of Unidentified High-Energy Sources*, Springer Science & Business Media, **2007**.
  30. S. Flügge, *Spectroscopy I*, Springer, **2013**.
  31. Mool Chand Gupta, *Atomic And Molecular Spectroscopy*, New Age International, **2007**.
  32. David Sang, Graham Jones, Gurinder Chadha, Richard Woodside , *Cambridge International AS and A Level Physics*, Cambridge University Press, **2014**.
  33. D. Dragoman, M. Dragoman, *Optical Characterization of Solids*, Springer Science & Business Media, **2013**.
  34. Robert Milton Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill, *Identification spectrométrique de composés organiques*, De Boeck Supérieur, **1998**.
  35. Dušan Papoušek, *Vibration-rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics: Advances in Quantum Chemical and Spectroscopical Studies of Molecular Structures and Dynamics*, World Scientific, **1997**.
  36. Jonathan Tennyson, *Astronomical Spectroscopy: An Introduction to the Atomic and Molecular Physics of Astronomical Spectra*, World Scientific, **2010**.
  37. Gwenola Burgot, Jean-Louis Burgot, *Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques*, Lavoisier, **2011**.
  38. Wolfgang Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics*, Springer Science & Business Media, **2010**.
  39. Michel Destriau, Gérard Dorthe, Roger Ben-Aïm, *Cinétique et dynamique chimiques*, Editions TECHNIP, **1981**.
  40. B.J. Clark, T. Frost, *UV Spectroscopy: Techniques, Instrumentation and Data Handling*, Springer Science & Business Media, 1993.
  41. Tariq Muneer, *Solar Radiation and Daylight Models*, Routledge, **2007**.
  42. Challa S.S.R. Kumar, *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer Science & Business Media, **2013**.
  43. Bernard Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck

- Supérieur, **2004**.
44. Yves Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Editions Ecole Polytechnique, **2003**.
  45. Baptiste Fabre, *Paquets d'onde vibrationnels créés par ionisation de H<sub>2</sub> en champ laser intense*, Presses univ. de Louvain, 1 janv. **2005**.
  46. LalDhar Singh Yadav, *Organic Spectroscopy*, Springer Science & Business Media, **2013**.
  47. Francis Rouessac, Annick Rouessac, *ANALYSE CHIMIQUE*, 6<sup>em</sup> édition, Dunod, Paris, **2004**.
  48. Dr. B. K. Sharma, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Krishna Prakashan Media, **2000**.
  49. Dr. Graham Currell, *Analytical Instrumentation: Performance Characteristics and Quality*, John Wiley & Sons, **2008**.
  50. Karl H. Koch, *Process Analytical Chemistry: Control, Optimization, Quality, Economy*.
  51. Jukka A. Rätty, Kai-Erik Peiponen, Toshimitsu Asakura, *UV-Visible Reflection Spectroscopy of Liquids*, Springer, **2013**.
  52. R Belcher, *Computers in Analytical Chemistry*, Elsevier, **2013**.
  53. Abdul Al-Azzawi, *Photonics: Principles and Practices*, CRC Press, **2006**.
  54. John R. Dean, *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*, John Wiley & Sons, **2005**.
  55. K. Peter C. Vollhardt, Neil Eric Schore, *Traité de chimie organique*, De Boeck Supérieur, **2004**.
  56. Pierre de Félice, *Histoire de l'optique*, Harmattan, **2009**.
  57. J. Mendham, *Analyse chimique quantitative de Vogel*, De Boeck Supérieur, **2005**.
  58. Peter Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, **2011**.
  59. Andreas Hofmann, Anne Simon, Tanja Grkovic, Malcolm Jones, *Methods of*

- Molecular Analysis in the Life Sciences*, Cambridge University Press, **2014**.
60. Jean-Luc Bonardet, Jacques Fraissard, *L'indispensable en liaisons chimiques*, Editions Bréal, **2003**.
  61. Peter M. Skrabal, *Spectroscopy: An interdisciplinary integral description of spectroscopy from UV to NMR*, vdfHochschulverlag AG, **2012**.
  62. J. L. Koenig, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, iSmithersRapra Publishing, **2001**.
  63. Peter R. Griffiths, James A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, **2007**.
  64. Donald Pavia, Gary Lampman, George Kriz, James Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning, **2014**.
  65. Barbara H. Stuart, David J. Ando, *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, **1997**.
  66. Janos Mink, Gabor Keresztury, Robert Kellner, *Progress in Fourier Transform Spectroscopy*, Springer Science & Business Media, **2013**.
  67. S. Flügge, *Light and Matter II*, Springer, **2013**.
  68. Brian C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press, **1998**.
  69. Ion Grosu, Mircea Darabantu, Sorin Mager, Ion Grosu, Sorin Mager, Mircea Darabantu, *Résonance magnétique nucléaire appliquée à l'analyse structurale de composés organiques*, Publication Univ Rouen Havre.
  70. K.-J. Dunn, D.J. Bergman, G.A. LaTorraca, *Nuclear Magnetic Resonance: Petrophysical and Logging Applications*, Elsevier, **2002**.
  71. Raffaella Tosi, Vitaliano Tugnoli, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in the Study of Neoplastic Tissue*, Nova Publishers, **2005**.
  72. R. J. Abraham, *Nuclear Magnetic Resonance*, Volume 8, Royal Society of Chemistry, **1979**.
  73. Paul T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Clarendon Press, **1993**.
  74. Neil E. Jacobsen, *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*, John Wiley &

- Sons, **2007**.
75. Joseph B. Lambert, Eugene P. Mazzola, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods*, Pearson Education, **2004**.
  76. Jeffrey H. Simpson, *Organic Structure Determination Using 2-D NMR Spectroscopy: A Problem-based Approach*, Academic Press, **2012**.
  77. Mr Peter William Atkins, *Éléments de chimie physique*, De Boeck Supérieur, **1998**.
  78. Robin A. de Graaf, *In Vivo NMR Spectroscopy: Principles and Techniques*, John Wiley & Sons, **2013**.
  79. N. Raman, V. Muthuraj, S. Ravichandran, and A. Kulandaisamy *Journal of Chemical Sciences*, **2003**. 115(3) 161–167.
  80. C. Briickner, S. J. Rettig, and D. Dolphin, *Inorganic Chemistry*, **2000**. 39(2) 6100–6106.
  81. Frezza M, Hindo S, Chen D, Davenport A, Schmitt S, Tomco D, Dou QP. *Curr Pharm Des.* **2010**. Jun; 16(16):1813-25.
  82. Zhang J, Zhang F, Li H, Liu C, Xia J, Ma L, Chu W, Zhang Z, Chen C, Li S, Wang S. *Curr Med Chem.* **2012**; 19(18):2957-75.
  83. Alex Chatelier, *Le Médecin du Québec*, volume 38, numéro 10, **2003**.
  84. K. Ryan Wessells, Kenneth H. Brown, *PLOS ONE*, **2012** | Volume 7 | Issue 11.
  85. D M Danks, *Annual Review of Nutrition*, Vol. 8: 235-257 (Volume publication **1988**).
  86. William M. Motswainyana<sup>1,2</sup> and Peter A. Ajibade<sup>1</sup>, *Advances in Chemistry* Volume **2015** (**2015**), Article ID 859730, 21 pages.
  87. Brian W. Pfennig, *Principles of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2015**.
  88. Yong Zhou, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Inorganic Chemistry Division Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Elsevier, **2013**.
  89. Yves Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes: cours et exercices*

- corrigés, Editions Ecole Polytechnique, **2003**.
90. Neil D. Jespersen, *Chemistry*, Barron's Educational Series, **1997**.
  91. J. Mendham **Analyse chimique quantitative de Vogel De Boeck Supérieur**, **2005**.
  92. Philipp Gütllich, Harold A. Goodwin , *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer Science & Business Media, **2004**.
  93. Alaa S. Abd-El-Aziz, Charles E. Carraher, Charles U. Pittman, Martel Zeldin, *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, Metal-Coordination Polymers*, John Wiley & Sons, **2005**.
  94. D. Max Roundhill, *Extraction of Metals from Soils and Waters*, Springer Science & Business Media, **2013**.
  95. Michael G. Richmond , *Coordination Chemistry Reviews* 228 (**2002**) 19-41
  96. Christopher J. Sumbly, *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 255, Issues 15–16, **2011**, 1937–1967.
  97. Hossein Eshtiagh-Hosseini, Nafiseh Alfi, Masoud Mirzaei, Philip Fanwick, and Phillip E. Fanwick , *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*. **2010**; 66(Pt 11).
  98. Peter William Atkins, Loretta Jones, *Principes de chimie*, De Boeck Supérieur, **2007**.
  99. N. Russo, Dennis R. Salahub , *Metal-Ligand Interactions: Structure and Reactivity*, Springer Science & Business Media, **2012**.
  100. Thomas P. Fehlner , *Inorganometallic Chemistry*, Springer Science & Business Media, **2013**.
  101. Rob Janes, Elaine A. Moore, *Metal-ligand Bonding*, Royal Society of Chemistry, **2004**.
  102. Rolf E. Hummel, Karl H. Guenther, *Handbook of Optical Properties: Thin Films for Optical Coatings*, Volume 1, CRC Press, **1995**.
  103. Sason S. Shaik, Philippe C. Hiberty, *A Chemist's Guide to Valence Bond Theory*, John Wiley & Sons, **2007**.
  104. Rex Bookstore, inorganicchemistry.

105. David M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*, Courier Corporation, **2012**.
106. Jean-Louis Burgot, *Chimie analytique et équilibres ioniques*, Lavoisier, **2011**.
107. Danielle Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille acide-base*, De Boeck Supérieur, **2005**.
108. Peter William Atkins, Loretta Jones, *Principes de chimie*, De Boeck Supérieur, **2007**.
109. François Ramade , *Introduction à l'écochimie: Les substances chimiques de l'écosphère à l'homme*, Lavoisier, **2011**.
110. Marlène Frénot, Elisabeth Vierling, *Biochimie des aliments: diététique du sujet bien portant*, Wolters Kluwer France, **2002**.
111. S Vrecko, P Letondal, S Kim, M Jary, C Mougin, JL Prétet, C Borg ,O Adotévi, *Revue Francophone des Laboratoires*, Volume 2014, Issue 465, Part 2, **2014**, 14–15.
112. Michel Larbier, Bernard Leclercq , *Nutrition et alimentation des volailles*, Editions Quae, **1992**.
113. Starkebaum G, Root RK, *J Immunol*. **1985** May;134(5):3371-8.
114. Pouliquen D, Perroud H, Calza F, Jallet P, Le Jeune JJ, *MagnReson Med*. **1992** Mar;24(1):75-84.
115. Ivano Bertini, Astrid Sigel, *Handbook on Metalloproteins*, CRC Press, **2001**.
116. Marie F. Thomas , *Quaternary Ammonium Salts as Chiral Ionic Liquids and as Antimicrobial Surfaces*, ProQuest, **2007**.
117. Mohareb, Rafat M; Badawi, Abdelfatah M; Noor El-din, Mahmoud R; Fatthalah, Nesreen A; Mahrous, Marian R. *Journal of Surfactants and Detergents* 18.3 (May **2015**): 529-535.
118. JF Brennecke, EJ Maginn - *AICHE Journal*, **2001** - Wiley Online Library.
119. Lionel Resnick, MD; Keith Veren; S. ZakiSalahuddin, MS; Sue Tondreau; Phillip D. Markham, PhD, *JAMA*. 1986; 255(14):1887-1891.
120. Yoshihiro Nakagawa, Hiroyuki Hayashi, Takahiko Tawaratani1, Hiroki Kourai, Tokunaru Horie and Isao Shibasaki , *Appl. Environ. Microbiol.* March **1984** vol. 47 no. 3 513-518.



121. Ronald S. Nohr & J. Gavin Macdonald, *Journal of Biomaterials Science*, Polymer Edition Volume 5, Issue 6, 1994, 607-619.
122. Johan Marra, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90 (10), pp 2145–2150.
123. Keith D. Stanley, Kenneth B. White, US Patent 4,569,800, **1986**.
124. R. Fuchs-Godec, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 280, Issues 1–3, 1 June 2006, Pages 130–139.
125. NJ Chang - US Patent 5, 066,414, **1991**.
126. Wei Xie , Zongming Gao , Wei-Ping Pan , Doug Hunter , Anant Singh , and Richard Vaia , *Chem. Mater.*, **2001**, 13 (9), pp 2979–2990.
127. Barry Lygo \* and Benjamin I. Andrews, *Acc. Chem. Res.*, 2004, 37 (8), pp 518–525.
128. D. P. Evans. *J. Chem; Soc.* **1954**, 1316-1318.
129. R. Milton. ; Silverstein.G. ;C.Bassler. ;Terence C. Morrill , "*Identification spectrométrique de composés organiques*", Boeck Supérieur, **1998**.
130. Jian Wei Guo, XingZhong, Hua Zhu, Li Juan Feng, Ying De Cui, *Chinese Chemical Letters* 23 (**2012**) 653–656.
131. A.A. Fadda, Rasha E. El-Mekawy, *Dyes and Pigments* 99 (**2013**) 512e519.
132. Guy Postiaux , **Kinésithérapie respiratoire de l'enfant: Les techniques de soins guidées par l'auscultation pulmonaire**, De Boeck Supérieur, **2003**.
133. Martin Tosoni, Sabine Laschat and Angelika Baro, *Helvetica Chimica Acta*, Volume 87, Issue 11, pages 2742–2749, 2004.
134. Jing-Chao Dong, Xin Wang, Run-Tao Li, Hong-Mei Zhang, Tie-Ming Cheng and Chang-Ling Li, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 13 (2003) 4327–4329.
135. Y. Jiang; T. Geng, *Qiuxiao Li Journal of Surfactants and Detergents* **2012**, Volume 15, Issue 1, pp 67-71.
136. Jin-Quan Wang, De-Lin Kong, Jian-Yu Chen, Fei Cai, Liang-Nian He , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 249, Issues 1–2, **2006**, Pages 143–148.
137. L. Provencher , *Brevet USPR déposé*, Q4/**2010**.

138. 116.Jie Fu And Hai-Liang Zhu , International Journal of Pharma and Bio Sciences, V1 (2)**2010**. 117
139. Simon W. Kantor , Charles R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73 (9), pp 4122–4131.