

## Mémoire de Master

Présenté par :

TOUATI Kenza

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

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

Caractérisation par spectroscopie IR des  
complexes de cuivre II, de cérium III et de  
lanthane III

Soutenu le : 04/07/2017

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr. BELABBAS Imad	Chimie	Président
Mr. CHEKNOUN Salem	Chimie	Examineur
Mr. BENMERAD Belkacem	Chimie	Encadreur

2016-2017

# Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu qui m'a donné la santé, la volonté et le courage d'accomplir ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont à Mr. B. BENMERAD, mon promoteur, pour son aide, ces critiques constructives, ses explications et suggestions pertinentes et pour la qualité de ses orientations tout au long de ce travail et pour avoir apporté tant de soins à la réalisation de ce mémoire.*

*Je ne peux pas oublier de présenter ma gratitude à mes parents pour les efforts infatigables qu'ils ne cessent de déployer pour nous.*

*Je remercie également les membres de jury qui me font honneur en acceptant d'examiner et de juger mon travail. Mr.S. CHEKNOUN en tant qu'examineur et Mr. I. BELABBAS en tant que président de jury.*

*Je tiens à remercier également M<sup>elle</sup> R. MAOUCHE pour son aide, son soutien et ses conseils.*

*Que tous ceux qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.*

*Enfin, un merci tout particulier à tous ceux qui m'ont apporté leur soutien.*

# Dédicaces

*Je dédie ce travail*

*À mes chers parents,*

*À mes sœurs et à mes frères,*

*À toute ma famille, mes cousines et mes tantes,*

*À ma deuxième et chère famille, l'association (ACT),*

*À mon futur mari LAHLOU Abdennour et toute sa famille,*

***KENZA.***

# Liste des abréviations

ATR : réflexion totale atténuée

°C : degrés Celsius

Ce : cérium

cm : centimètre

Cu : cuivre

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

DEL : diode émettrice de lumière

DMSO : Diméthylsulfoxyde

E : champ électrique

EDTA : acide éthylène diamine tétraacétique

$E_e$  : énergie de l'électron

EOR : espèce oxygénée réactive

$E_r$  : énergie de rotation

ERDO : espèce réactive dérivé de l'oxygène

ERDN : espèce réactive dérivé de l'azote

$E_v$  : énergie de vibration

eV : électron Volt

FT-IR: spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

g : gramme

H : champ magnétique

h : constante de Planck

Hz : Hertz

I : intensité

La : lanthane

m : masse

M : molarité

mol : mole

mL : millilitre

nm : nanomètre

SO : stress oxydant

UV : ultra-violet

$\nu$  : fréquence

$\bar{\nu}$  : nombre d'onde

$\lambda$  : longueur d'onde

$\delta$  : déplacement du miroir mobile

$\mu\text{m}$  : micromètre

Xe : Xénon

Z : numéro atomique



# Table des matières

<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>iv</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des Figures .....</b>	<b>x</b>
<b>Liste des Tableaux .....</b>	<b>xii</b>
<b>Introduction Générale.....</b>	<b>- 1 -</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les complexes de coordinations à l'état solide.....</b>	<b>- 3 -</b>
I.1. Historique .....	- 4 -
I.2. Définition .....	- 4 -
I.3.Types de complexes de coordinations.....	- 5 -
I.4.Application des complexes de coordinations .....	- 5 -
I.5.Types de ligands.....	- 6 -
I.6. Les lanthanides.....	- 7 -
I.6.1 Définition .....	- 7 -
I.6.2. Propriétés chimiques des lanthanides.....	- 8 -
I.6.3. Le cérium et le lanthane .....	- 9 -
I.7. Les métaux de transitions.....	- 10 -
I.7.1. Structure électronique, configuration de l'état fondamental .....	- 10 -
I.7.2. Propriétés chimiques .....	- 10 -
I.7.3. Le cuivre.....	- 11 -
I.8. Les ligands dicarboxylates .....	- 11 -
I.9. Le dosage complexométrique.....	- 12 -
I.9.1L'agent complexant.....	- 12 -
I.9.2. Indicateurs colorés.....	- 13 -
I.10. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	- 13 -
I.11. Effet antioxydant .....	- 13 -
I.11.1. Les espèces oxygénées réactives (EOR) .....	- 14 -
I.11.2 Stress oxydant (SO).....	- 14 -
I.11.3Test au DPPH.....	- 14 -
<b>Chapitre II : Caractérisation des complexes par spectrométrie IR.....</b>	<b>- 16 -</b>
II.1 Généralités .....	- 17 -
II.1.1 Nature du rayonnement.....	- 17 -
II.1.2. Niveaux d'énergie d'une molécule .....	- 19 -

---

II.1.3. Interaction matière-rayonnement .....	- 20 -
II.1.4. Modes de vibration .....	- 21 -
II.2. Définition et historique de la spectroscopie IR.....	- 21 -
II.3. Principe de la spectroscopie IR.....	- 22 -
II.4. Description d'un spectromètre IR.....	- 23 -
II.4.1 Spectromètres dispersifs .....	- 23 -
II.4.2 Spectromètre à transformé de Fourier (FT-IR).....	- 24 -
II.6. Méthodes d'échantillonnages.....	- 27 -
II.6.1. Méthode d'échantillonnage des gaz.....	- 28 -
II.6.2. Méthode d'échantillonnage des liquides.....	- 28 -
II.6.3. Méthode d'échantillonnage des solides .....	- 29 -
II.7. Exploitation des informations obtenues par spectroscopie IR.....	- 30 -
II.7.1 Identification des groupements fonctionnels .....	- 30 -
II.7.2 Identification d'une molécule .....	- 30 -
II.8. Avantage de la spectrométrie par transformée de Fourier .....	- 31 -
II.9. Exemples d'application de la spectroscopie IR en chimie.....	- 31 -
<b>Chapitre III : Matériels et méthodes .....</b>	<b>- 32 -</b>
III.1 Matériels et appareils utilisés .....	- 33 -
III.2 Verreries utilisées .....	- 33 -
III.3 Produits chimiques utilisés .....	- 34 -
III.4. Synthèse des complexes .....	- 35 -
III.4.1. Synthèse des complexes de cuivre .....	- 35 -
III.4.2. Synthèse des complexes de lanthane .....	- 35 -
III.4.3. Synthèse des complexes de cérium .....	- 36 -
III.5. Méthodes de caractérisation des complexes obtenus .....	- 37 -
III.5.1. Le dosage complexométrique des complexes de lanthanides .....	- 37 -
III.5.2. Le dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) .....	- 38 -
III.5.3. La caractérisation par spectroscopie IR.....	- 38 -
III.6 Evaluation de l'activité antioxydante des complexes synthétisés .....	- 38 -
<b>Chapitre IV Résultats et discussions.....</b>	<b>- 40 -</b>
IV.1. Caractérisation par spectroscopie IR des complexes obtenus .....	43
IV.1.1 Le complexe adipate de cuivre .....	43
IV.1.2 Le complexe adipate de lanthane .....	46
IV.1.3 Le complexe adipate de cérium.....	48



IV.1.4 Le complexe pimélate de cuivre.....	51
IV.1.5 Le complexe pimélate de lanthane .....	53
VI.1.6 Le complexe pimélate de cérium.....	55
IV.1.7 Le complexe glutarate de lanthane .....	- 57 -
IV.2 Etude de l'activité antioxydante des complexes obtenus .....	- 58 -
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>- 60 -</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>- 62 -</b>

# Liste des Figures

<b>Figure I-1</b> : Classification périodiques des lanthanides .....	- 8 -
<b>Figure I-2</b> : Exemples de ligands dicarboxylates .....	- 12 -
<b>Figure I-3</b> : Représentation de l'EDTA (les sites de fixation possibles sont entourés ou encadrés).....	- 13 -
<b>Figure I-4</b> : Formule chimique du DPPH.....	- 15 -
<b>Figure II-1</b> : Les différents domaines spectraux du rayonnement électromagnétique..	- 18 -
<b>Figure II-2</b> : Absorption des radiations électromagnétiques.....	- 19 -
<b>Figure II-3</b> : Valeurs respectives des contributions électroniques, vibrationnelle et rotationnelle d'une molécule. ....	- 20 -
<b>Figure II-4</b> : Modes de vibration du groupement CH <sub>2</sub> . ....	- 21 -
<b>Figure II-5</b> : Vibration d'une molécule sous l'effet des radiations.....	- 23 -
<b>Figure II-6</b> : Schéma du principe d'un spectromètre dispersif.....	- 24 -
<b>Figure II-7</b> : Schéma d'un interféromètre de Michelson.....	- 25 -
<b>Figure II-8</b> : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier. ....	- 26 -
<b>Figure II-9</b> : Schéma de la cellule d'échantillonnage d'un gaz.....	- 28 -
<b>Figure II-10</b> : Schéma de l'accessoire d'échantillonnage d'un liquide par réflexion totale atténuée.....	- 29 -
<b>Figure IV-1</b> : Spectre IR du complexe adipate de cuivre.....	43
<b>Figure IV-2</b> : Mode de coordination de l'adipate de cuivre.....	45
<b>Figure IV-3</b> : Spectre IR du complexe adipate de lanthane .....	46
<b>Figure IV-4</b> : Modes de coordination de l'adipate de lanthane.....	47
<b>Figure IV-5</b> : Spectre IR du complexe adipate de cérium.....	48
<b>Figure IV-6</b> : Mode de coordination de l'adipate de cérium.....	50
<b>Figure IV-7</b> : Spectre IR du complexe pimélate de cuivre.....	51
<b>Figure IV-8</b> : Modes de coordination du pimélate de cuivre .....	52
<b>Figure IV-9</b> : Spectre IR du complexe pimélate de lanthane .....	53
<b>Figure IV-10</b> : Modes de coordination du complexe pimélate de lanthane .....	54
<b>Figure IV-11</b> : Spectre IR du complexe pimélate de cérium.....	55
<b>Figure IV-12</b> : Modes de coordination du complexe pimélate de cérium.....	56
<b>Figure IV-13</b> : Spectre IR du complexe glutarate de lanthane.....	- 57 -
<b>Figure IV-14</b> : Mode de coordination du complexe glutarate de lanthane.....	- 58 -
<b>Figure IV-15</b> : Pourcentage de l'activité antioxydante des complexes obtenus. ....	- 59 -

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I-1</b> : propriétés physico-chimiques du cérium.....	- 9 -
<b>Tableau I-2</b> : Propriétés physico-chimiques du lanthane.....	- 10 -
<b>Tableau I-3</b> : Propriétés physico-chimiques du cuivre.....	- 11 -
<b>Tableau III-1</b> : Les différents produits et réactifs utilisés.....	- 34 -
<b>Tableau III-2</b> : Masses des réactifs .....	- 37 -
<b>Tableau IV-1</b> : Attribution des principales bandes caractéristique IR du complexe adipate de cuivre. ....	44
<b>Tableau IV-2</b> : Mode de coordination du complexe adipate de cuivre.....	45
<b>Tableau IV-3</b> : Attribution des principales bandes caractéristique IR du complexe adipate de lanthane.....	46
<b>Tableau IV-4</b> : Modes de coordination du complexe adipate de lanthane.....	47
<b>Tableau IV-5</b> : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe adipate de cérium .....	49
<b>Tableau IV-6</b> : Mode de coordination du complexe adipate de cérium.....	50
<b>Tableau IV-7</b> : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe pimélate de cuivre.....	51
<b>Tableau IV-8</b> : Modes de coordination du complexe pimélate de cuivre .....	52
<b>Tableau IV-9</b> : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe pimélate de lanthane .....	53
<b>Tableau IV-10</b> : Modes de coordination du complexe pimélate de lanthane.....	54
<b>Tableau IV-11</b> : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe pimélate de cérium.....	55
<b>Tableau IV-12</b> : Modes de coordination du complexe pimélate de cérium.....	56
<b>Tableau IV-13</b> : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe glutarate de lanthane .....	- 57 -
<b>Tableau IV-14</b> : Mode de coordination du complexe glutarate de lanthane .....	- 58 -
<b>Tableau IV-15</b> : Résultat de l'étude de l'activité antioxydante des complexes obtenus. ....	- 58

-

# **Introduction Générale**

Bien que les premiers complexes aient été synthétisés au début du XIX<sup>e</sup> siècle, il a fallu attendre 1893 et Alfred Werner pour que la notion de coordination apparaisse. De nos jours, la chimie inorganique évolue à nouveau de façon spectaculaire avec l'émergence de la chimie de coordination. Un complexe de coordination est une molécule résultant de l'association d'un ion métallique et d'un ou plusieurs ligands pouvant être un ion monoatomique, une molécule diatomique ou polyatomique. [1]

Les complexes de coordination trouvent de nombreuses applications dans différents domaines notamment dans la catalyse, la médecine, la biologie et l'industrie pharmaceutique.

Dans ce travail, nous avons utilisés comme ligands des acides dicarboxyliques aliphatiques, qui sont connus pour être susceptible de se coordiner de plusieurs façons à l'ion métallique.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux complexes à base de lanthanides et de métaux de transition : le cérium III, le lanthane III et le cuivre II, que nous avons synthétisé puis caractérisé, par les 03 méthodes suivantes :

- La spectroscopie infrarouge.
- Le dosage complexométrique.
- La spectroscopie d'absorption atomique.

Le présent manuscrit est scindé en quatre chapitres :

- Le chapitre I, regroupant, des généralités sur les complexes de coordination, un petit aperçu sur deux méthodes de caractérisation, le dosage chimique, la SAA, ainsi qu'une description de l'évaluation de l'activité antioxydante des complexes synthétisés, en utilisant le test au DPPH.
- Le chapitre II, est consacré à la description de la spectroscopie IR.
- Le chapitre III, est consacré à la description de la synthèse de nos complexes ainsi que le matériel utilisé.
- Le chapitre VI, est consacré à l'interprétation et à la discussion des résultats des synthèses et des caractérisations.

# **Chapitre I : Généralités sur les complexes de coordinations à l'état solide**

---



## I.1. Historique

La chimie de coordination a connu le jour grâce à un chimiste Alsacien, Alfred Werner (1866-1919). A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, on savait analyser les complexes de métaux de transitions mais on ne se posait guère de question sur leur structure, ce n'est qu'en 1893 qu'Alfred Werner introduit la notion de nombre de coordination pour les métaux de transitions et propose un arrangement géométrique autour des ligands. [2]

## I.2. Définition

Un complexe de coordination, est un édifice moléculaire composé d'un cation métallique central entouré de groupes donneurs d'électrons (ions ou molécules neutres) appelé ligands.

Un complexe peut être neutre, chargé positivement ou négativement, cela dépend de la nature et de la charge des composés le constituant.

On distingue 03 zones autour de l'ion (cation métallique) lorsque celui-ci se trouve en solution :

- **1<sup>ère</sup> sphère de coordination** : Les molécules du solvant et du ligand sont directement liées au cation métallique. Cette zone est souvent bien caractérisée, exemple par spectroscopie IR.
- **2<sup>ème</sup> sphère de coordination** : Les molécules du solvant et les anions sont orientées par le champ électrique du cation, mais ils ne sont pas directement fixés sur ce dernier. Cette zone est difficile à caractériser.
- **Le solvant**, non influencé par le cation métallique.

Les réactions de formation des complexes sont appelées, **réactions de complexation**, ces réactions provoquent parfois des changements de couleur démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

### I.3. Types de complexes de coordinations

Les complexes de coordinations sont classés selon le nombre d'ion métalliques qu'ils comportent :

- Complexes mononucléaires : Ce type de complexe comporte un seul ion métallique.
- Complexes polynucléaires : Ce type de complexes comportent plusieurs ions métalliques.

### I.4. Application des complexes de coordinations

#### a. Chimie analytique

- Analyse qualitative : La complexation permet la caractérisation d'ions métalliques grâce à leur couleur.
- Analyse quantitative : Par la complexation des ions parasites qui faussent des dosages, en utilisant les réactifs adéquats.

#### b. Photographie

- La molécule d'AgBr est responsable du noircissement à la lumière des pellicules photographiques.

#### c. Métallurgie extractive

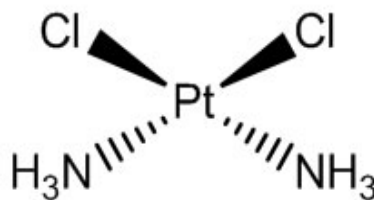
- La complexation permet l'extraction des minerais dans la roche grâce à la formation de complexes en solution. Exemple : l'extraction de l'or par les ions cyanures  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

#### d. Purification de l'eau

- De différents ions métalliques :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ainsi que des métaux lourds, exemple : Cd, Hg... peuvent être éliminés par complexation en utilisant le ligand EDTA ainsi que les polyphosphates.

### e. Thérapeutique

Complexes anti-tumeurs. Exemple : le cis-platine



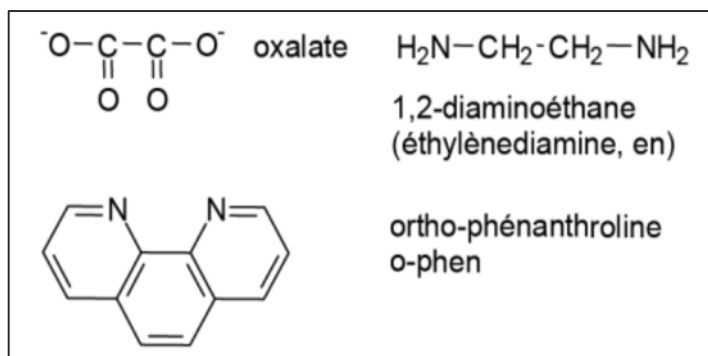
### f. Imagerie médicale

Les propriétés magnétiques des complexes sont utilisées comme agents de contraste pour les IRM (Imagerie par Résonances Magnétique). Exemple : complexes du Gadolinium (Gd). [3]

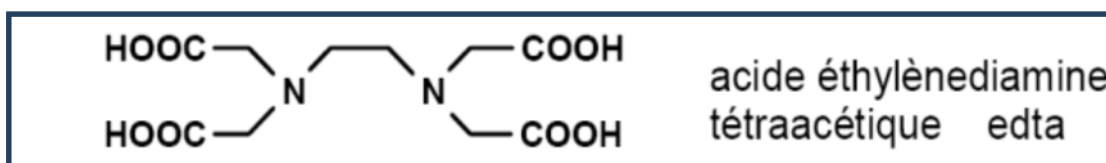
## I.5.Types de ligands

Les ligands sont classés selon leurs structures, et le nombre d'atomes donneurs qu'ils contiennent

- **Ligands monodentés:**  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ....
- **Ligands bidentés:**

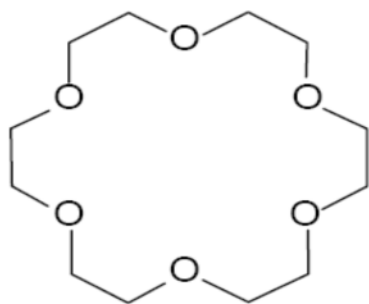


- **Ligands polydentés**



On peut complexer sélectivement des cations selon leur taille, en utilisant des ligands macrocycliques particuliers, comme les éthers couronne, les cryptants et les cyclodextrines

Exemple : [2]



éther 18-couronne-6

Dans ce travail nous nous intéresserons particulièrement aux complexes de cuivre II, de cérium III et de lanthane III, avec comme ligands les acides dicarboxyliques aliphatiques.

## I.6. Les lanthanides

### I.6.1 Définition

Les lanthanides sont les 15 éléments de la première période du bloc f, allant du lanthane ( $Z = 57$ ) au lutécium ( $Z = 71$ ). Le lanthane, de configuration électronique  $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2 4f^0$  est inclus par extension. Les autres lanthanides ont, pour la majorité, la configuration  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{n+1}$  et sont représentés en jaune dans le tableau périodique ci-dessous (Figure I.1). La perte d'un électron  $4f$  et des deux électrons  $6s$  conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour tous les éléments de la série.



### I.6.3. Le cérium et le lanthane

#### I.6.3.1 le cérium

Le moins rare des terres rares, le cérium est un métal gris argent, obtenu à partir de la monazite (phosphate de terres rares et de lithium), il a été identifié en 1803 par Martin Heinrich Klaproth. [5]

**Tableau I-1** : propriétés physico-chimiques du cérium. [6]

Symbole	Ce
Numéro atomique	58
Masse molaire atomique	140,1 g/mol
Point de fusion	799° C
Point d'ébullition	3426°C
Nombre d'oxydation	+3 et +4
Etat physique	Solide
Famille chimique	Terres rares
Structure cristalline	Cubique face centrée

#### I.6.3.2 Le lanthane

Le lanthane, le premier élément de la série à laquelle il donne son nom, « les lanthanides » Il a été découvert en 1839 par le chimiste suédois Carl Mosander. C'est un métal blanc argenté, malléable et ductile. Le lanthane pur est plutôt rare dans la nature mais cet élément est généralement isolé de minéraux ou de composé métalliques qui ont des traces de lanthane. L'ion lanthane III, en solution est incolore.

**Tableau I-2 : Propriétés physico-chimiques du lanthane. [6]**

<b>Symbole</b>	La
<b>Numéro atomique</b>	57
<b>Masse molaire atomique</b>	138,91
<b>Point de fusion</b>	920 °C
<b>Point d'ébullition</b>	3464 °C
<b>Nombre d'oxydation</b>	+3
<b>Eta physique</b>	Solide
<b>Famille chimique</b>	Terres rares
<b>Structure cristalline</b>	Hexagonale

## I.7. Les métaux de transitions

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d, leurs métaux et alliages, possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables utilisés dans la vie de tous les jours (fer, cuivre, zinc, ...). Ces éléments, ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaisons et des complexes moléculaires de structures très variés.

### 1.7.1. Structure électronique, configuration de l'état fondamental

Le bloc d est situé entre les groupes 2 et 13 de la classification périodique et comporte 3 lignes de 10 éléments (élément 3d, 4d et 5d). On peut définir les éléments de transition comme des éléments à couche d incomplète -dans l'un de leur état d'oxydation- à l'exception de la colonne 12 (Zinc, Cadmium, Mercure) dont les éléments ont une configuration  $nd^{10}$  dans leur degré d'oxydation usuel le plus élevé (2+). Les configurations électroniques à l'état fondamental des éléments de transition, sont le plus souvent  $3d^n4s^2$ ,  $4d^n5s^2$  et  $5d^n5s^2$ .

### 1.7.2. Propriétés chimiques

Tous les éléments de transition sont des métaux. Ils sont presque tous durs, à haute température de fusion et d'ébullition – avec un maximum vers le milieu de la ligne -. Ils sont de bon conducteur de chaleur et d'électricité. Certains sont des aimants (fer, cobalt, nickel).

Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides. La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au).

### I.7.3. Le cuivre

Le cuivre métallique est malléable et ductile, de couleur rouge. Il présente une bonne conductivité thermique et électrique. Les ions de cuivre quant à eux, sont de couleur bleu en solution. La date de la découverte du cuivre est assez vague mais les premiers objets sont apparus en 5000 avant J.C.

**Tableau I-3** : Propriétés physico-chimiques du cuivre. [7]

<b>Symbole</b>	Cu
<b>Numéro atomique</b>	29
<b>Masse molaire atomique</b>	63,54
<b>Point de fusion</b>	1083 °C
<b>Point d'ébullition</b>	2570 °C
<b>Nombre d'oxydation</b>	+1, +2
<b>Etat physique</b>	Solide
<b>Famille chimique</b>	Elément de transition
<b>Structure cristalline</b>	Cubique à faces centrées

### I.8. Les ligands dicarboxylates

Les acides dicarboxyliques sont des composés organiques possédant deux fonctions carboxyle. La formule moléculaire de ces composés est généralement notée **HOOC-R-COOH**, où R peut être un groupe alkyle, alcényle, alcynyl ou aryl et la formule du ligand peut correspondre à  **$\cdot\text{OOC-R-COO}\cdot$**  ou à  **$\cdot\text{OOC-R-COOH}$** . On donne ci-dessous quelques exemples de ligands dicarboxylates représentés par ordre de carbone croissant. [5]



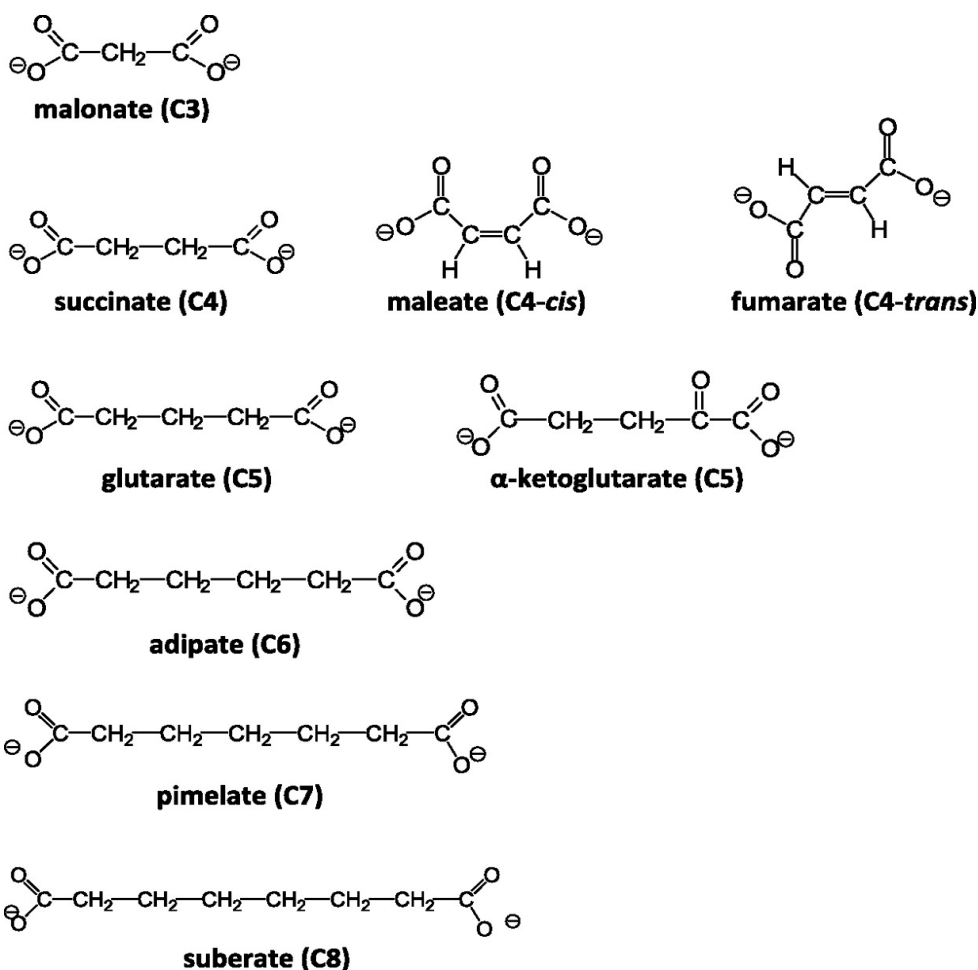


Figure I-2 : Exemples de ligands dicarboxylates. [5]

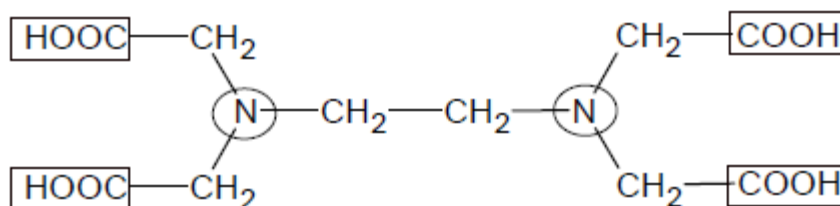
## I.9. Le dosage complexométrique

Le dosage complexométrique est une méthode de dosage volumétrique reposant sur la capacité que possèdent certaines molécules pour complexer des ions. Au cours du dosage, un agent complexant (EDTA), capable de piéger les ions à doser, est peu à peu ajouté à la solution à doser. Lorsque tous les ions à doser sont piégés, un indicateur complexométrique change de couleur permettant de visualiser l'équivalence.

### I.9.1L'agent complexant

L'agent complexant ou chélatant est un ligand capable de piéger des ions. Les ligands utilisés dans les dosages de cations doivent posséder au moins une paire d'électrons non-liants disponible pour se lier à l'ion piégé (dit « central ») par le biais d'une liaison dative.

L'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) est un puissant agent de complexation, il possède 06 sites de fixation possible pour les ions métallique.



**Figure I-3 :** Représentation de l'EDTA (les sites de fixation possibles sont entourés ou encadrés)

### I.9.2. Indicateurs colorés

Ce sont aussi des agents complexants dont la couleur change en fonction de la présence ou de l'absence de certains ions en solution, on cite à titre d'exemple : le Noir Eriochrome T (NET), le xylénol orange et la murexide. [8]

### I.10. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique, est une technique décrite pour la 1<sup>ère</sup> fois par Walsh en 1955. Cette méthode étudie les absorptions de la lumière par l'atome libre, elle permet de doser essentiellement les métaux en solution. Son principe consiste à porter l'échantillon à une température de 2000 à 3000 °C afin de détruire toutes les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments à doser sont engagés. La spectrométrie d'absorption atomique, est basée sur la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier d'un passage d'un de ses électrons d'un niveau électronique à un autre. Les photons absorbés étant caractéristique des éléments à doser est leur quantité étant proportionnelles au nombre d'atome d'élément absorbant, l'absorption permet donc de mesurer les concentrations des éléments à doser. [9]

### I.11. Effet antioxydant

Un antioxydant peut être définie comme toute substance ayant la capacité, à des concentrations relativement faibles d'entrer en compétition avec d'autre substrats oxydables et ainsi retarder ou empêcher l'oxydation de ces substrats. Les antioxydants les plus connus sont le β-carotène (provitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C), le tocophérol (vitamine E) ainsi que les composés phénoliques.

### I.11.1. Les espèces oxygénées réactives (EOR)

Dans les conditions normales, le métabolisme aérobie chez l'être humain génère des substances appelées, espèces oxygénées réactives ou (radicalaires) (ERO) qui sont impliquées à faibles quantités dans des processus biologiques. [10]

Les EOR regroupent des radicaux libres tels que l'anion ( $O^{2-}$ ) ou le radical hydroxyle ( $HO^{\bullet}$ ) et également des dérivés non radicalaires tels que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) ou les hydroperoxydes (ROOH).

Les EOR, de par leurs réactivités, participent à de nombreuses fonctions :

- a. Phagocytose et bactéricide.
- b. Amélioration du captage musculaire du glucose.
- c. Reconstruction des stocks en glycogène musculaire. [11]

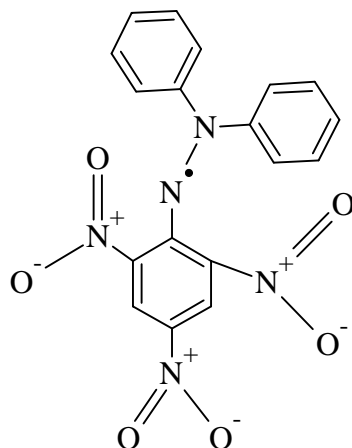
Cependant, l'excès de production des EOR peut devenir toxique pour les composantes majeures de la cellule, les lipides, les protéines et les acides nucléiques et par conséquent, donne lieu au stress oxydatif. [10]

### I.11.2 Stress oxydant (SO)

Le SO apparaît lorsque l'on observe un déséquilibre de la balance pro-oxydant/antioxydant, en faveur des premiers. Les espèces pro-oxydantes sont représentées par les espèces réactives dérivées de l'oxygène et de l'azote (ERDO et ERDA). Elles sont produites en permanence par les cellules notamment au niveau des mitochondries lors de la respiration cellulaire. L'équilibre antioxydant/pro-oxydant peut être rompu, soit par une production excessive d'ERO, soit par une diminution des capacités antioxydantes. On parle alors de stress oxydant. Ce déséquilibre peut avoir plusieurs origines : Stress d'origine exogène (agent environnementaux pro-oxydant), intoxication aux métaux lourds, irradiations, carence en antioxydants apportés par la nutrition ou anomalies génétiques. [12]

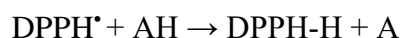
### I.11.3 Test au DPPH

Le DPPH (2,2-diphényl-1-picryl-hydrazyle) est un radical libre, stable, de couleur violette intense en solution présentant un maximum d'absorption caractéristique à 517 nm, qui devient jaune pâle lorsqu'il est réduit par un donneur de protons.



**Figure I-4 :** Formule chimique du DPPH

Le teste au DPPH s'effectue à température ambiante, il est recommandé pour des composés contenant les groupements SH, NH et OH. Il est basé sur la réduction d'une solution de DPPH en présence d'un antioxydant qui donne un proton  $H^+$ , alors cette réaction donne lieu à la forme réduite (DPPH-H) avec perte de la couleur violette [13], selon la réaction suivante :



### I.12 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie est une technique physique, permettant l'analyse de la matière grâce à ses interactions avec des radiations électromagnétiques. On parle de spectroscopie UV-Visible lorsque ces interactions sont observées dans le domaine UV-Visible (UV : 200 à 400 nm et visible : 400 à 800 nm). Un spectrophotomètre UV-visible permet de visualiser ces bandes d'absorption. Pour des espèces chimiques en solution aqueuse, la couleur de celle-ci est souvent due à la présence d'ions en solution. Les ligands qui entourent ces ions sont responsables de la couleur de la solution.

La loi de Beer-Lambert permet de relier absorbance et concentration en espèces colorée :

$A = \epsilon \times l \times c$  A est l'absorbance (sans unité),

$\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

l : longueur de la cuve, en général en cm.

c: concentration en mol/L [14]

# **Chapitre II : Caractérisation des complexes par spectrométrie IR**

---

Il existe plusieurs méthodes spectroscopiques permettant la caractérisation des complexes de coordinations, parmi ces méthodes, la spectroscopie vibrationnelle compte parmi les plus importantes. Elle est utilisée pour des tests d'identifications simple ou approfondi pour l'analyse quantitative ou qualitative, sur une vaste gamme de température et d'états physiques (gaz, liquides, poudres, latex, fibres, etc.). La spectroscopie vibrationnelle implique des techniques différentes, les plus importantes sont le proche IR, le milieu IR et la spectroscopie Raman. [14] L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 par Raman et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg et Mandelstam dans des travaux sur les solides. Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et lié aux vibrations des atomes constituant l'échantillon observé. [15]

Dans la suite de ce travail, nous nous focaliserons sur la caractérisation de nos complexes par spectroscopie infrarouge, mais avant cela, il est commode de donner quelques notions générales en rapport avec cette méthode.

## II.1 Généralités

### II.1.1 Nature du rayonnement

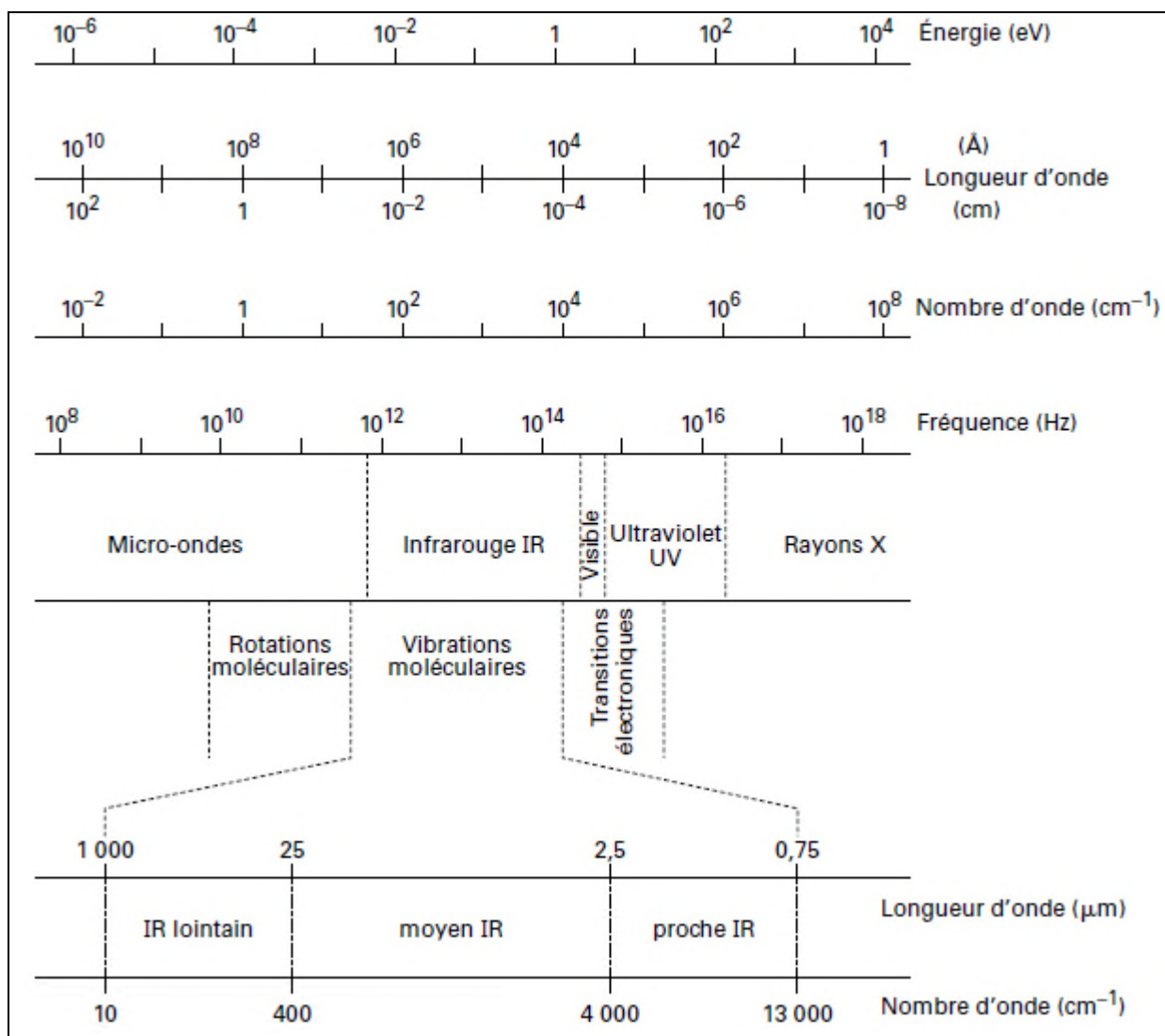
Toute la lumière y compris l'infrarouge est classée comme une radiation électromagnétique [14] cette dernière correspond à la propagation d'énergie grâce aux variations périodiques de fréquence  $\nu$ , d'un champ électrique  $E$  et d'un champ magnétique  $H$ . Ces deux champs quand ils sont variables, sont indépendants et constituent le champ électromagnétique, qui lorsqu'il se propage, donne l'onde électromagnétique (onde sinusoïdale), celle-ci est dite monochromatique si elle correspond à une radiation de fréquence  $\nu$  bien définie et polychromatique pour une source composée de fréquences diverses. [16]

D'après la mécanique quantique, le rayonnement électromagnétique présente un double aspect : ondulatoire et corpusculaire. Ses propriétés ondulatoires conditionnent les phénomènes d'interférences, de diffraction et de polarisation. Le rayonnement peut aussi être considéré comme un flux de particules : les photons, possédant une masse au repos nulle et se déplaçant à une vitesse égale à celle de la lumière dans le vide.

L'énergie  $E$  d'un photon associé à une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$  est donnée par l'expression :  $E = h\nu$ . Ainsi, de manière générale, une onde peut être indifféremment caractérisée par sa périodicité spatiale (longueur d'onde  $\lambda$ ), sa périodicité temporelle (fréquence  $\nu$ ) ou par l'énergie des photons qui lui sont associés :  $E = h\nu$ ,  $h$  étant la constante de Planck.

On définit aussi le nombre d'onde, exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  :  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ .

Les différents domaines spectraux sont représentés sur la Figure ci-dessous :



**Figure II-1** : Les différents domaines spectraux du rayonnement électromagnétique. [16]

## II.1.2. Niveaux d'énergie d'une molécule

Selon la mécanique quantique, l'énergie  $E$  d'une molécule est quantifiée, elle dépend des nombres quantiques (nombres entiers). Si on considère la molécule comme étant formée d'atome dont les liaisons chimiques sont assurées par les électrons. L'approximation de Born Oppenheimer permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux et découpler leurs énergies, ainsi l'énergie de la molécule peut s'écrire comme suit :

$$E = E_e + E_v + E_r$$

Tel que :

$E_e$  : Dépend du nombre d'électron et de la forme de la molécule.

$E_r$  : Due à la rotation de la molécule.

$E_v$  : Due aux vibrations des noyaux de la molécule, elle dépend de leurs masses et de leur arrangement.

Ces vibrations peuvent être appréhendées à partir du modèle de l'oscillateur harmonique décrit par la loi de Hooke, dans lequel deux masses réunies par un ressort représentent de manière satisfaisante une liaison covalente.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad \nu : \text{Fréquence.}$$

$k$  : constante de raideur.

$\mu = mM / (m + M)$  masse réduite de l'oscillateur reliant entre elles les masses  $m$  et  $M$ . [16]

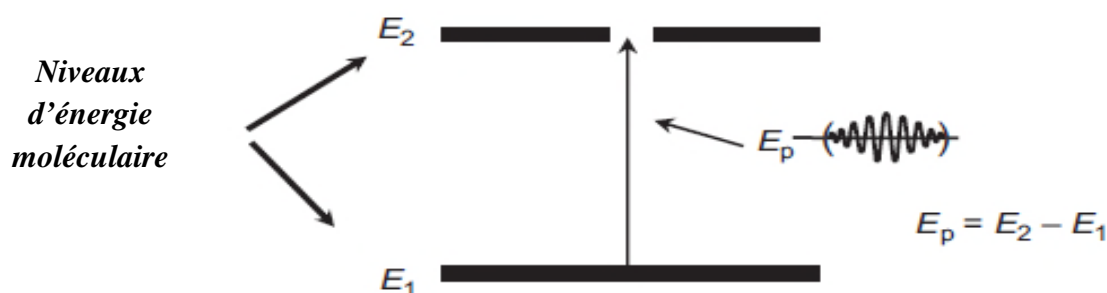


Figure II-2 : Absorption des radiations électromagnétiques. [14]

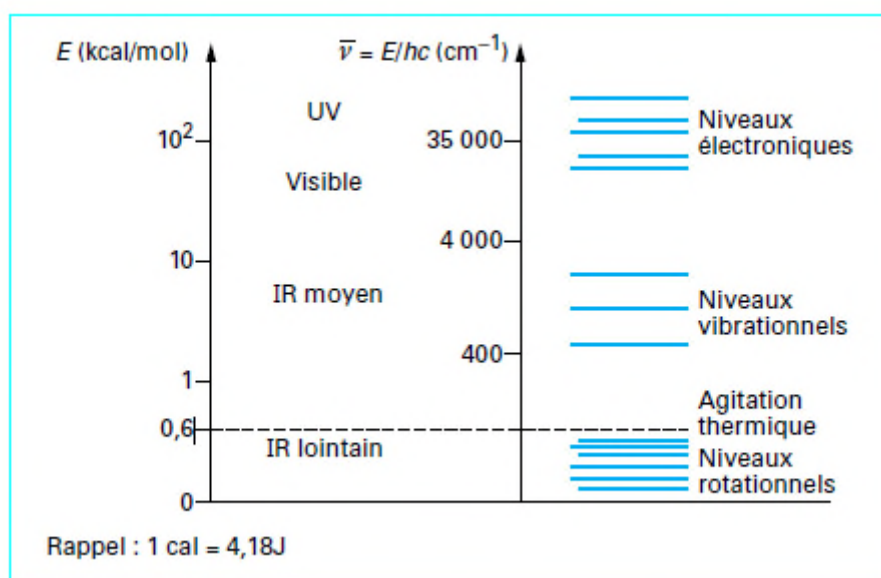


### II.1.3. Interaction matière-rayonnement

Par action d'une radiation lumineuse, il est possible de faire passer une molécule d'un état d'énergie  $E_1$  vers un état d'énergie supérieure  $E_2$ . Comme l'illustre la Figure II-3, si les radiations incidentes sont de faible énergie (longueur d'onde de l'ordre du millimètre), seule l'énergie de rotation de la molécule est modifiée : c'est la spectroscopie micro-onde.

Dans le cas où le rayonnement incident est dans l'infrarouge (longueur d'onde de l'ordre du micromètre), l'énergie vibrationnelle et rotationnelle sont modifiées, on parle donc de la spectroscopie infrarouge.

Si par contre le rayonnement incident est de forte énergie (visible et proche ultra-violet), le spectre obtenu est complexe, car les trois énergies seront modifiées.



**Figure II-3 :** Valeurs respectives des contributions électroniques, vibrationnelle et rotationnelle d'une molécule. [16]

L'interaction rayonnement- matière, peut être divisée en 03 classes de phénomènes :

- L'absorption :** Correspond à l'absorption des rayonnements IR par l'échantillon
- La diffusion :** C'est l'ensemble des phénomènes décrivant le changement de direction de propagation par un rayonnement dans un milieu donné. La diffusion peut être élastiques (sans changement de longueur d'onde) ou inélastiques (avec changement de longueur d'onde).
- L'émission :** Tout corps porté à une température donnée émet un rayonnement thermique, qui résulte d'une conversion de l'énergie interne de ce corps.

### II.1.4. Modes de vibration

Les vibrations moléculaires peuvent être classées en deux groupes :

- a. **Les vibrations d'élongations** : Symétriques et asymétriques (la longueur des liaisons qui varie)
- b. **Les vibrations de déformation** : Elles comportent, le cisaillement, le balancement, la rotation pur et la torsion (ce sont les angles entre les liaisons qui varient).

Afin d'illustrer ces modes de vibrations, on prend l'exemple du groupement CH<sub>2</sub> comme le montre la figure ci-dessous :

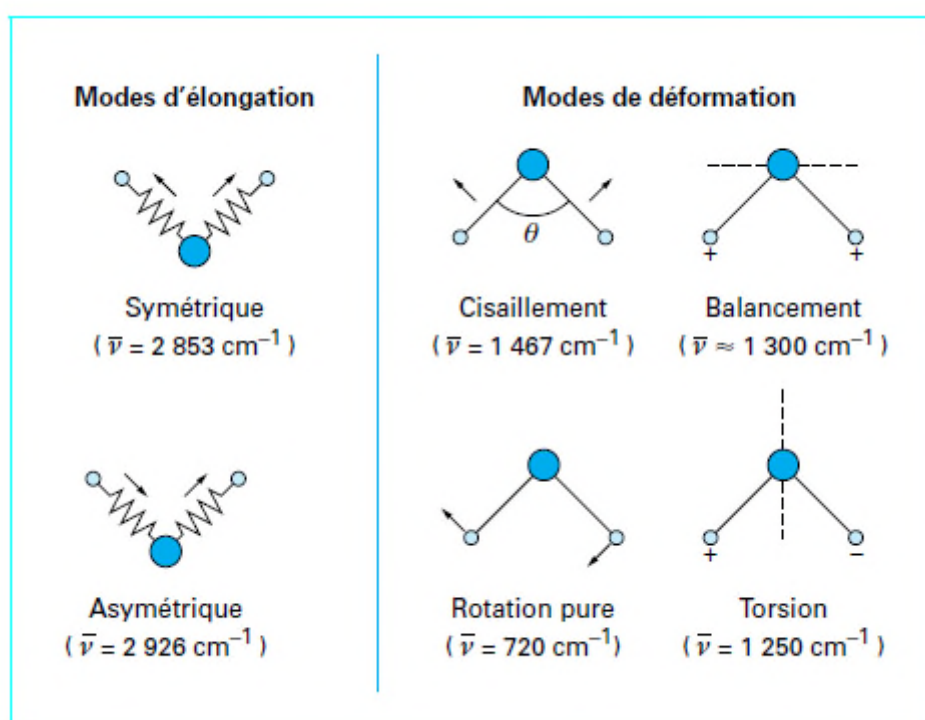


Figure II-4 : Modes de vibration du groupement CH<sub>2</sub>. [16]

## II.2. Définition et historique de la spectroscopie IR

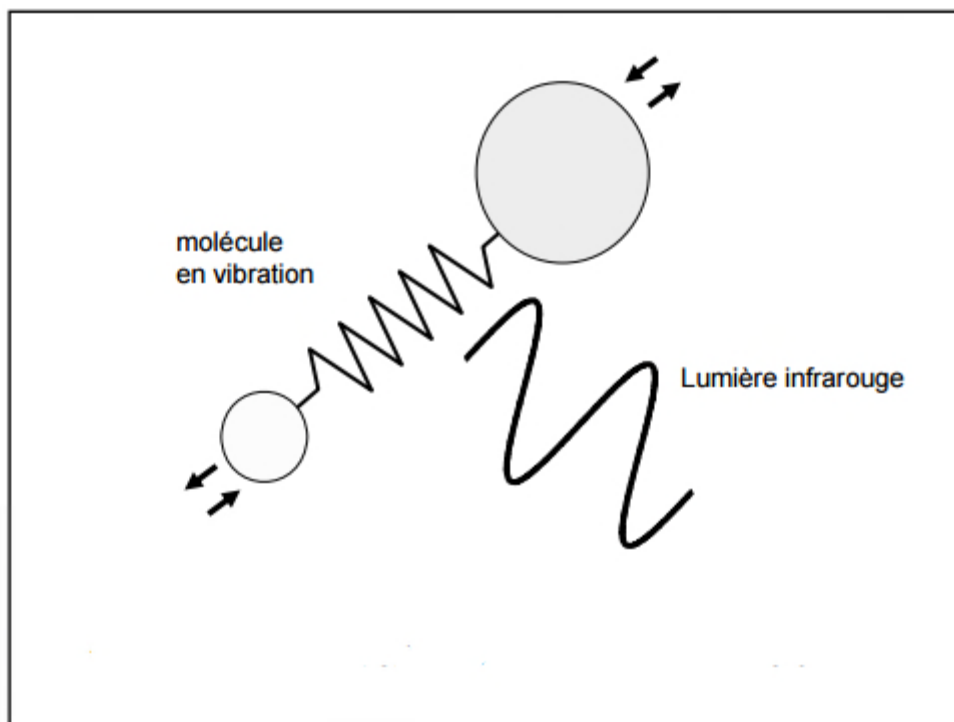
La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation d'emploi courant qui permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures de certaines molécules simples. Les spectres infrarouges d'absorption proviennent de l'absorption des photons dans la région infrarouge grâce aux transitions entre deux niveaux vibratoires de la molécule à l'état électronique fondamentale. [17]

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel, un astronome anglais, il mesure la température dans chaque zone du spectre lumineux, il constate que les bleus et les verts réchauffent moins que les rouges. Il s'aperçoit qu'à côté du rouge, dans les teintes non visibles pour l'œil humain, la température est encore plus élevée, c'est ainsi qu'il découvre les radiations infrarouges. 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  $\text{cm}^{-1}$ ). Mais ce n'est qu'en 1924 qu'on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. [18]

### II.3. Principe de la spectroscopie IR

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du milieu infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . [19]



**Figure II-5 :** Vibration d'une molécule sous l'effet des radiations. [20]

## II.4. Description d'un spectromètre IR

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.

### II.4.1 Spectromètres dispersifs

Les spectromètres dispersifs sont les premiers spectromètres infrarouges. Ils sont construits à partir de monochromateurs à prismes de chlorure de sodium, de fluorure de calcium ou de bromure de césium. Ils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la Figure II-6.

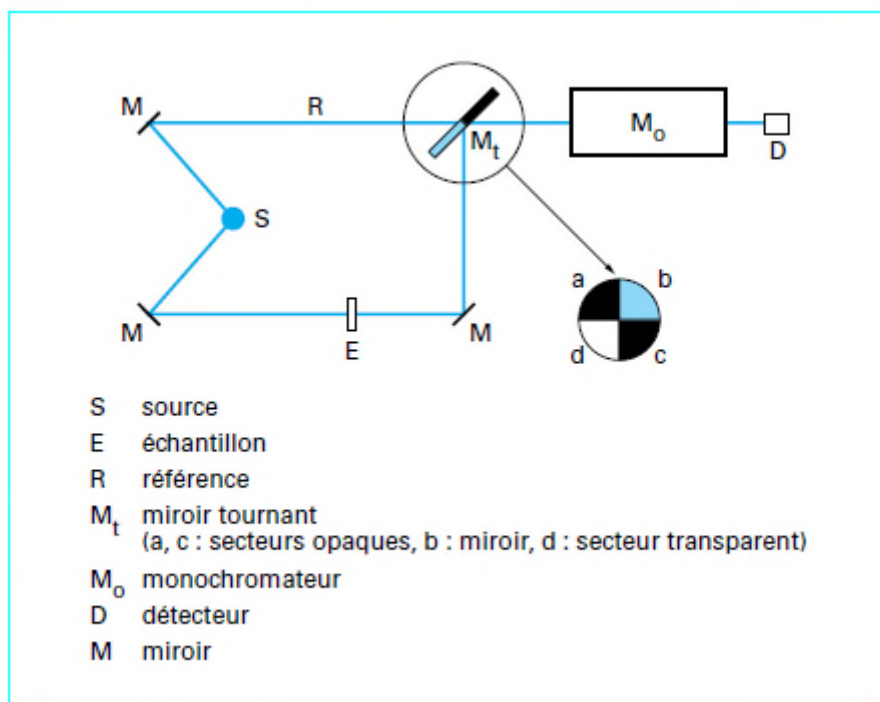


Figure II-6 : Schéma du principe d'un spectromètre dispersif. [15]

## II.4.2 Spectromètre à transformé de Fourier (FT-IR)

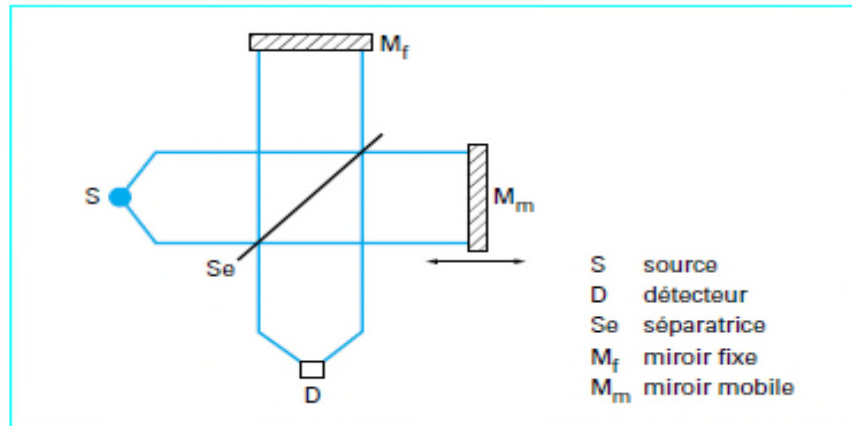
Le spectromètre à transformée de Fourier est venue résoudre le problème de la lenteur d'acquisition des spectromètres dispersifs et cela n'a été possible que grâce à un dispositif qui a permis de mesurer toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre de Michelson. [18]

### II.4.2.1 Description de l'interféromètre de Michelson

L'interféromètre de Michelson se compose de deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. L'un est fixe et l'autre est mobile (se déplace avec une vitesse constante le long de son axe  $x$ =quelque mm). Une lame séparatrice semi-transparente placée au centre du montage. Elle permet de diviser en deux faisceaux provenant de la source, l'un va être réfléchi vers le miroir fixe et l'autre transmet vers le miroir mobile. Dans le domaine moyen infrarouge, la séparatrice est formé d'une lame support en KBr et d'un film mince en Germanium. [16]

Le faisceau sortant de l'interféromètre va être réfléchi sur l'échantillon, puis arrivera sur le détecteur qui va le transformer en signal électrique. Le signal du détecteur va apparaître sous forme d'interférogramme donnant l'intensité en fonction du déplacement du miroir mobile,

$I = f(\delta)$ , et c'est à l'aide de la transformé de Fourier qu'on obtient le tracé de la courbe intensité en fonction du nombre d'onde.  $I = f(\bar{\nu})$ . [18]



**Figure II-7** : Schéma d'un interféromètre de Michelson. [16]

#### II.4.2.2 La transformée de Fourier

La transformée de Fourier est un outil mathématique de traitement de signal numérique. L'analyse harmonique d'un signal déterministe est l'instrument de base de la théorie et du traitement de signal. Cette analyse harmonique, obtenue par la transformation de Fourier, est une représentation spectrale des signaux. Elle exprime la répartition en fréquence de l'amplitude et de la phase de l'énergie ou de la puissance d'un signal.

Dans un spectromètre interférométrique, c'est l'intensité en fonction du déplacement du miroir mobile ou du temps qui est enregistré.

Le passage au spectre, (intensité en fonction de la fréquence) se fait grâce à une transformé de Fourier :

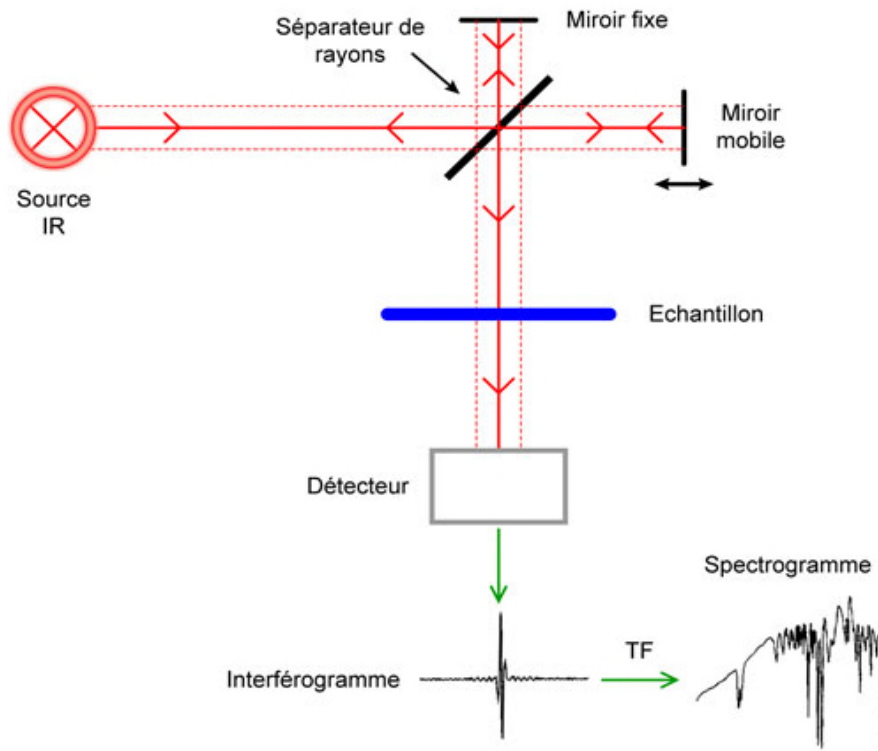
$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\delta$$

Le spectromètre dit à transformée de Fourier comprend un ordinateur doté de logiciels de calcul permettant la conversion de  $I(\delta)$  en  $B(\bar{\nu})$ . [21]

### II.4.2.3 Principe de fonctionnement d'un spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR est composé essentiellement de :

- Une source lumineuse
- Un séparateur de rayons
- Un dispositif permettant de générer des interférences : l'interféromètre
- Un compartiment échantillon
- Un détecteur photosensible
- Un système de traitement de signal (transforme le signal analogique en signal numérique manipulable par le système informatique). [18]



**Figure II-8** : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier. [19]

## II.5. Source lumineuse des radiations IR

Il existe différents domaines de spectroscopie IR, (le proche IR, le moyen IR et l'IR lointain) mais la spectroscopie moyen IR est considérée comme la plus adaptée pour l'identification des groupements fonctionnels et des structures moléculaires d'un composé. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à la spectroscopie moyenne IR qui présente deux types de sources lumineuses :

### a. Source thermique

Les radiations sont produites par réchauffement d'un filmant métallique, parcourue par un champ électrique :

- **Filament de global** (*glowing bar*, « barre lumineuse ») : Il s'agit d'une baguette de carbure de silicium SiC de diamètre 5 à 7 mm, de longueur de 4 à 7 cm donnant un spectre continu entre 10000 et 250  $\text{cm}^{-1}$  et fonctionnant à une température de 1300°C.
- **Filament de Nichrome** : Il s'agit d'un fil résistant sous forme de bobine, composé de Nickel et de Chrome, il émet dans l'infrarouge à une longueur d'onde comprise entre 2 et 15  $\mu\text{m}$ , lorsqu'il est traversé par un courant électrique.

### b. Diodes émettrices de lumière (DEL)

Les DEL produisent de la lumière par électroluminescence. Elles sont constituées d'un semi-conducteur solide à base de gallium de jonction type p-n. Les plus courantes sont celles à base de GaAs (Gallium-Arsenic).

## II.6. Méthodes d'échantillonnages

Le choix de la méthode d'échantillonnage dans la spectroscopie infrarouge dépend essentiellement de la nature du composé à analyser (gaz, liquide, solide, film, etc.). L'expérience peut se faire soit par transmission dans le cas des composés transparents, ou bien par réflexion dans le cas des composés opaques. [18]



### II.6.1. Méthode d'échantillonnage des gaz

La mesure est faite en transmission. Le gaz est introduit par un robinet dans la cellule d'échantillonnage, puis le faisceau est déclenché. Il traverse la fenêtre (partie de la cellule, laissant passer les rayonnements) qui est, elle-même composée de deux faces en NaCl, KCl ou LiF, composés transparents aux rayonnements infrarouges.

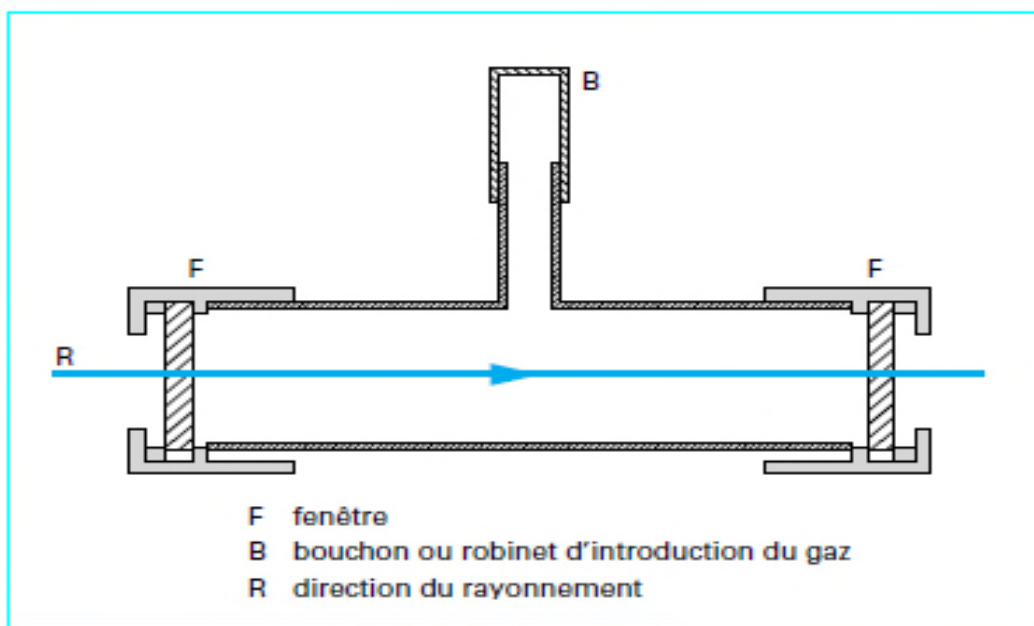


Figure II-9 : Schéma de la cellule d'échantillonnage d'un gaz. [16]

### II.6.2. Méthode d'échantillonnage des liquides

L'expérience peut se faire soit par transmission ou par réflexion.

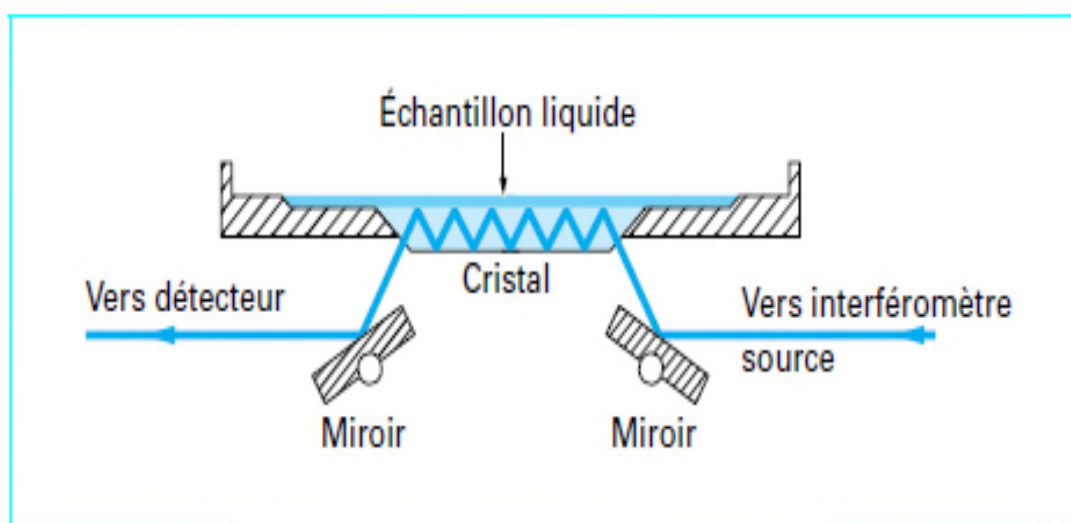
#### II.6.2.1 Transmission

Dans cette méthode des cellules à faces démontables, transparentes aux rayonnements infrarouges ont été utilisées. Elles sont constituées soit de  $\text{CaF}_2$ , KCl ou de KBr, entre lesquelles on écrase une goutte de l'échantillon liquide. [16]

### II.6.2.2. Réflexion totale atténuée (ATR)

Lorsqu'on irradie un cristal (Ge, ZnSe, CaF<sub>2</sub> ...) d'indice de réfraction supérieure à celui de la source d'irradiation, on crée une onde à la surface de ce dernier.

Si on place un liquide sur la surface de ce cristal, ce dernier peut absorber une partie de ces radiations, car le champ électrique de l'onde créée passe à travers une petite partie de la surface du liquide. [14]



**Figure II-10 :** Schéma de l'accessoire d'échantillonnage d'un liquide par réflexion totale atténuée. [16]

### II.6.3. Méthode d'échantillonnage des solides

Les échantillons solides peuvent se présenter sous plusieurs formes, exemple : poudre, pulvérulents ou rugueux, c'est pour cela qu'il existe différents montages adaptés à la nature de chaque échantillon.

#### II.6.3.1 Transmission

- **Suspension dans une huile de paraffine**

Cette méthode est utilisée dans le cas des échantillons pulvérulents. On prend quelque milligramme d'échantillon, on les met dans l'huile de paraffine qu'on comprime entre deux plaques en KBr.

- **Pastilles de KBr**

On prend quelque milligramme de l'échantillon, on les broie en présence de poudre de KBr, puis on comprime le mélange de poudre dans une presse hydraulique, afin d'obtenir des pastilles. Le spectre obtenu est caractéristique de l'échantillon puisque le KBr a la propriété d'être transparent dans l'IR. [14]

### **II.6.3.2 Réflexion spéculaire**

Cette méthode est utilisée uniquement dans le cas des échantillons transparents ayant une surface réfléchissante (vernis, film de polymère, etc.). [18]

### **II.6.3.3 Réflexion-Absorption**

Cette méthode est utilisée dans le cas d'un film très mince dont l'épaisseur est très petite devant la longueur d'onde, posé sur un métal réflecteur exemple : l'or. [16]

### **II.6.3.4 Réflexion diffuse**

Cette méthode d'échantillonnage concerne les échantillons rugueux et pulvérulents. Dans le cas d'un échantillon pulvérulent, on prend quelques milligrammes de la poudre qu'on mélange avec du KBr, le mélange est broyé. Un faisceau infrarouge frappe le mélange échantillon-KBr et interagit avec les particules donnant lieu à un phénomène de diffusion. Le spectre réflexion diffuse de l'échantillon est enregistré en tenant compte du spectre réflexion diffuse du KBr. [16]

## **II.7. Exploitation des informations obtenues par spectroscopie IR**

### **II.7.1 Identification des groupements fonctionnels**

Dans un premier temps l'identification des groupements fonctionnels, se fait en comparant les spectres obtenus à de tables se trouvant dans des bases de données.

### **II.7.2 Identification d'une molécule**

L'identification d'un échantillon s'effectue en recherchant le spectre qui lui est le plus proche dans une base de données. Cette base de données peut fournir des informations sur l'intensité des pics principaux, leurs positions et leurs largeurs.

On peut éventuellement rechercher dans cette base de données :

- Le sous ensemble A des spectres ayant le pic a
  - Le sous ensemble B des spectres ayant le pic b
  - Et les sous ensemble ayant à la fois les pics a et b grâce à l'opérateur booléen « ET ».
- [15]

## **II.8. Avantage de la spectrométrie par transformée de Fourier**

- Rapidité : la mesure dure quelques secondes.
- Reproductibilité et fiabilité.
- Haute résolution spectrale.
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile est le miroir mobile.
- Sensibilité : La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit.
- Calibration interne : ce type de spectromètre sont auto-calibrés. Grâce à un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile. [18]

## **II.9. Exemples d'application de la spectroscopie IR en chimie**

- Identification et dosage de substances connues.
- Caractérisation de substances inconnues.
- Discussion des modes de liaison. [21]

# **Chapitre III : Matériels et méthodes**

---

Cette partie est consacrée à la description du matériel et de l'ensemble des expériences effectuées.

### III.1 Matériels et appareils utilisés

- **pH-mètre**

Le pH est un paramètre qui indique le niveau d'acidité ou d'alcalinité des solutions. Le contrôle de ce paramètre a été assuré par un pH-mètre marque BOECO, BT-675.

- **Agitateur magnétique :**

L'agitation a été effectuée avec des plaques de marque STUART.

- **Balance**

Les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance de marque KERN ACS 220-4.

- **Etuve**

L'étuve utilisée est de marque BINDER

- **Montage à reflux**

Un chauffe ballon, un système de refroidissement et une colonne à boule.

- **Spectromètre IR**

Le spectromètre IR utilisé est de marque Agilent Technologies Cary 630 FTIR.

- **Spectromètre UV-Visible**

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé est de marque SHIMADZU, UVmini-1240.

- **Spectromètre à absorption atomique**

Le spectromètre à absorption atomique utilisé est de marque analytikjenaovAA 400P.

### III.2 Verreries utilisées

- Bêchers (250 mL, 150mL...);
- Fioles (100mL, 25mL, 10mL);
- Erlenmeyer;
- Ballon(250mL);
- Eprouvettes (100 mL, 25 mL);
- Burette;
- Une cuve en quartz (4 mL);
- Micro pipette;

### III.3 Produits chimiques utilisés

Les différents produits, réactifs et solvants utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III-1** : Les différents produits et réactifs utilisés

Nom du produit	Formule brute	Masse molaire g/mol	Pureté %	Fournisseur
Acides malonique	$C_3H_4O_4$	104	99 %	ALFA AESAR
Acide succinique	$C_4H_6O_4$	118	-	BIOCHEM
Acide glutarique	$C_5H_8O_4$	132	99%	ALDRICH
Acide adipique	$C_6H_{10}O_4$	146	-	BIOCHEM
Acide pimélique	$C_7H_{12}O_4$	160	+98 %	ALFA AESAR
Acide fumarique	$C_4H_4O_4$	116	-	BIOCHEM
Chlorure de Cuivre	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170,48	-	BIOCHEM
Nitrate de lanthane	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	432,9	-	MERCK
Nitrate de cérium	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434,1	-	-
EDTA	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$	372,23	-	BIOCHEM
Acide nitrique	$HNO_3$	63,01	65 %	SIGMA-ALDRICH
Ammoniaque, solution 25%	$NH_3$	17,03	-	SCHARLAU
Acétate de sodium	$NaOOCCH_3 \cdot 3H_2O$	136,08	98 %	PROLABO
Murexide	$C_8H_8N_6O_6$	284,19	-	BIOCHEM
Orange de xylénol	$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$	672,67	-	-
DPPH	$C_{18}H_{12}N_5O_6$	394,32	-	-
DMSO	$C_2H_6OS$	78,13	-	BIOCHEM

### III.4. Synthèse des complexes

#### III.4.1. Synthèse des complexes de cuivre

Nous avons utilisé deux méthodes de synthèses, à froid et sous chauffage à reflux.

- **Mode opératoire(à froid)**

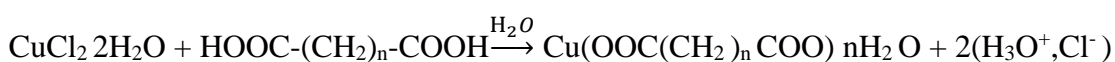
Dans un bécher de 250 mL, on introduit 1 g ( $5,86 \cdot 10^{-3}$  mol) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qu'on dilue dans 100 mL d'eau bidistillée puis on rajoute une masse de 0,624 g ( $6 \cdot 10^{-3}$  mol) d'acide malonique. On met sous agitation le mélange pendant 1h30, après on le sépare dans 02 béchers en quantité égale, l'un on le met dans une étuve chauffée à 40 °C tandis que l'autre on le couvre et on le laisse à température ambiante jusqu'à ce qu'il précipite.

Le même mode opératoire sera appliqué pour les acides restants sauf pour l'acide fumarique qui sera comme suit :

- **Mode opératoire(sous reflux)**

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 1 g ( $5,86 \cdot 10^{-3}$  mol) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qu'on dilue dans 100 mL d'eau bidistillée puis on rajoute une masse de 0,696 g ( $6 \cdot 10^{-3}$  mol) d'acide fumarique. On met sous chauffage à reflux le mélange pendant 2h, après on le sépare dans 02 béchers en quantité égale, l'un on le met dans une étuve chauffée à 40 °C tandis que l'autre on le couvre et on le laisse à température ambiante jusqu'à précipitation.

La réaction mise en jeu lors de la formation des complexes de cuivre peut s'écrire sous la forme suivante :



#### III.4.2. Synthèse des complexes de lanthane

- **Mode opératoire(à froid)**

Dans un bécher de 250 mL, on introduit 0,6 g ( $1,38 \cdot 10^{-3}$  mol) de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qu'on dilue dans 100 mL d'eau bidistillée puis on rajoute une masse de 0,156 g ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol) d'acide malonique. On met sous agitation le mélange pendant 1h30, après on le sépare dans 02 béchers en quantité égale, l'un on le met dans une étuve chauffée à 40 °C tandis que l'autre on le couvre et on le laisse à température ambiante jusqu'à ce qu'il précipite.

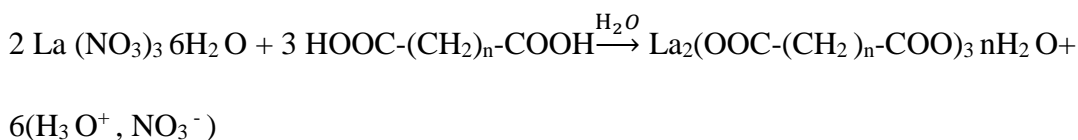


Le même mode opératoire sera appliqué pour les acides restants sauf pour l'acide fumarique qui sera comme suit :

- **Mode opératoire (sous reflux)**

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 0,6 g ( $1,38 \cdot 10^{-3}$  mol) de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qu'on dilue dans 100 mL d'eau bidistillée puis on rajoute une masse de 0,174 g ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol) d'acide fumarique. On met sous chauffage à reflux le mélange pendant 2h, après on le sépare dans 02 béchers en quantité égale, l'un on le met dans une étuve chauffée à 40 °C tandis que l'autre on le couvre et on le laisse à température ambiante jusqu'à précipitation.

La réaction mise en jeu lors de la formation des complexes de lanthane peut s'écrire sous la forme suivante :



### III.4.3. Synthèse des complexes de cérium

- **Mode opératoire (à froid)**

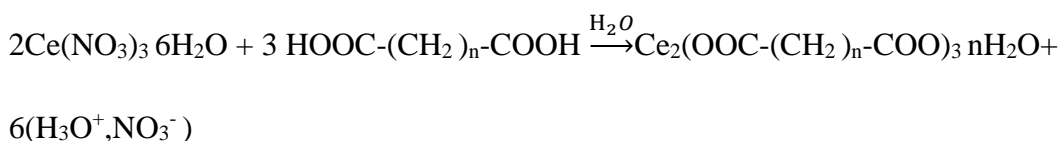
Dans un bécher de 250 mL, on introduit 1 g ( $2,30 \cdot 10^{-3}$  mol) de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qu'on dilue dans 100 mL d'eau bidistillée puis on rajoute une masse de 0,312 g ( $3 \cdot 10^{-3}$  mol) d'acide malonique. On met sous agitation le mélange pendant 1h30, après on le sépare dans 02 béchers en quantité égale, l'un on le met dans une étuve chauffée à 40 °C tandis que l'autre on le couvre et on le laisse à température ambiante jusqu'à ce qu'il précipite.

Le même mode opératoire sera appliqué pour les acides restants sauf l'acide fumarique qui sera comme suit :

- **Mode opératoire (sous reflux)**

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 1g ( $2,30 \cdot 10^{-3}$  mol) de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qu'on dilue dans 100 mL d'eau bidistillée puis on rajoute une masse de 0,348 g ( $3 \cdot 10^{-3}$  mol) d'acide fumarique. On met sous chauffage à reflux le mélange pendant 2h, après on le sépare dans 02 béchers en quantité égale, l'un on le met dans une étuve chauffée à 40 °C tandis que l'autre on le couvre et on le laisse à température ambiante jusqu'à précipitation.

La réaction mise en jeu lors de la formation des complexes de cérium peut s'écrire sous la forme suivante :



Voici un tableau regroupant les quantités de réactifs utilisés pendant la synthèse de nos complexes.

**Tableau III-2 : Masses des réactifs**

	Masses des diacides en gramme					
	Acide malonique	Acide succinique	Acide glutarique	Acide adipique	Acide pimélique	Acide fumarique
Pour 1g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,624 ( $6 \times 10^{-3}$ )	0,708 ( $6 \times 10^{-3}$ )	0,792 ( $6 \times 10^{-3}$ )	0,876 ( $6 \times 10^{-3}$ )	0,96 ( $6 \times 10^{-3}$ )	0,696 ( $6 \times 10^{-3}$ )
Pour 1g de nitrates de cérium	0,312 ( $3 \times 10^{-3}$ )	0,354 ( $3 \times 10^{-3}$ )	0,396 ( $3 \times 10^{-3}$ )	0,438 ( $3 \times 10^{-3}$ )	0,48 ( $3 \times 10^{-3}$ )	0,348 ( $3 \times 10^{-3}$ )
Pour 0,6 g de nitrates de lanthane	0,156 ( $1,5 \times 10^{-3}$ )	0,177 ( $1,5 \times 10^{-3}$ )	0,198 ( $1,5 \times 10^{-3}$ )	0,219 ( $1,5 \times 10^{-3}$ )	0,24 ( $1,5 \times 10^{-3}$ )	0,174 ( $1,5 \times 10^{-3}$ )

### III.5. Méthodes de caractérisation des complexes obtenus

Afin de caractériser les complexes obtenus, nous avons utilisé les trois méthodes suivantes :

#### III.5.1. Le dosage complexométrique des complexes de lanthanides

- **Mode opératoire**

- On pèse une masse  $m = 0,01\text{g}$  du complexe à analyser, qu'on dissout dans 25 mL d'eau bidistillée.
- On prélève 5 mL de la solution précédente.
- On fixe le pH à 5,5 en ajoutant environ 20 mL d'acétate de sodium (0,1 M).
- On ajoute une pointe de spatule de l'indicateur coloré orangé de xylénol.
- On dose cette solution avec une solution d'EDTA 0,025 M, obtenue par dilution d'une solution 0,1 M.
- Au point équivalent, la couleur de la solution passe du violet-rouge au jaune citron.

- Enfin, on note le volume à l'équivalence.

### **III.5.2. Le dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAA)**

Afin de déterminer la teneur en cuivre de nos complexes de coordination, nous avons procédé à une analyse par spectrométrie d'absorption atomique en utilisant un spectromètre à flamme de marque analytikjena(novAA 400P). Ce dispositif est composé d'une source, lampe à cathode creuse, d'un brûleur (flamme acétylène/air d'environ 2500 °C), d'un monochromateur et d'un détecteur, le tous relié à un ordinateur.

- **Mode opératoire**

- On introduit 0,0455 g de l'échantillon à analyser.
- On effectue une attaque avec l'eau régale 21 mL HCl et 7 mL HNO<sub>3</sub>.
- On chauffe jusqu'à sécher l'échantillon.
- On reprendre avec 30 mL HCl + H<sub>2</sub>O.
- On fait bouillir.
- On filtre.
- On transvase le filtrat dans une fiole jaugée de 200 mL après refroidissement puis on jauge et on homogénéise.

### **III.5.3. La caractérisation par spectroscopie IR**

Les analyses par spectroscopie IR ont été réalisées sur un spectromètre de marque Agilent Technologies, assister par un ordinateur, muni d'un logiciel Microlab intuitif et simple à utiliser.

- **Mode opératoire**

On prend quelque mg de notre échantillon séché au préalable, qu'on répartit de manière à couvrir entièrement la surface du petit cercle en diamant qui sera ciblé par le faisceau lumineux, puis on lance l'analyse.

### **III.6 Evaluation de l'activité antioxydante des complexes synthétisés**

Le pouvoir antioxydant des complexes de cérium, de lanthane et du cuivre synthétisés a été déterminé en mesurant la variation de l'absorbance du radicale libre DPPH à 517 nm par spectroscopie UV-Visible.

- **Test du DPPH**

Des solutions mères de 500µL de tous les échantillons à tester et du DPPH ont été préparées dans le DMSO.

Une solution de 400 µL de DPPH a été ajoutée aux solutions des échantillons à une concentration de  $0,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L puis diluée avec du DMSO pour un volume total de 4 mL.

Un volume de 400 µL de DPPH a été également dilué avec du DMSO à un volume de 4 mL. Toutes les solutions préparées ont été laissées en incubation à température ambiante pendant 30 minutes et enfin, l'absorbance a été mesurée à 517 nm.

L'activité antioxydante, a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$(\%) = \frac{A_0 - A_S}{A_0} \times 100$$

Où :

$A_0$  : absorbance du DPPH en l'absence de l'échantillon (solution contrôle).

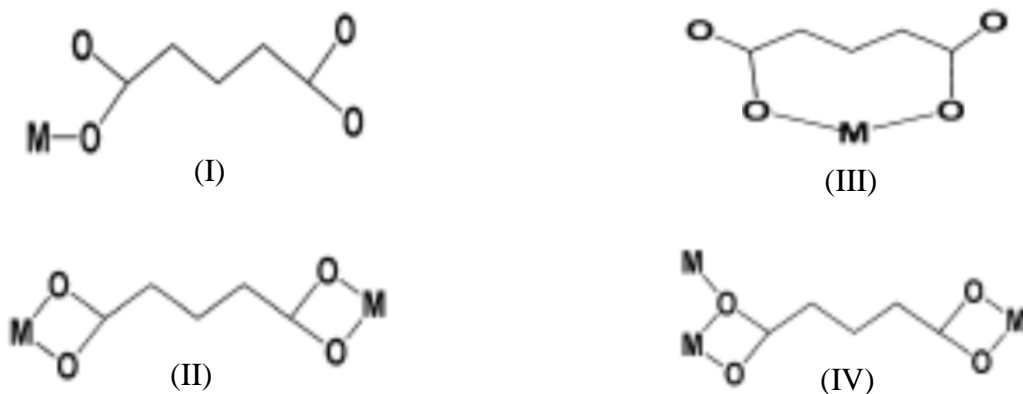
$A_S$  : absorbance du DPPH en présence de l'échantillon.

# **Chapitre IV Résultats et discussions**

---

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la présentation et l'interprétation des principales bandes caractéristiques de vibration des spectres IR de certains composés que nous avons obtenus.

Les ions dicarboxylates  $^-OOC-(CH_2)_n-COO^-$  peuvent se lier à un cation métallique de différentes façons : comme ligand monodentate (I), comme ligand bidentate (chélatant) par la même fonction carboxylate (II) ou par les deux fonctions carboxylates (III) et en tant que ligand chélatant et pontant (IV).



L'attention est portée dans les études structurales par spectroscopie d'absorption infrarouge essentiellement aux intervalles de fréquences :

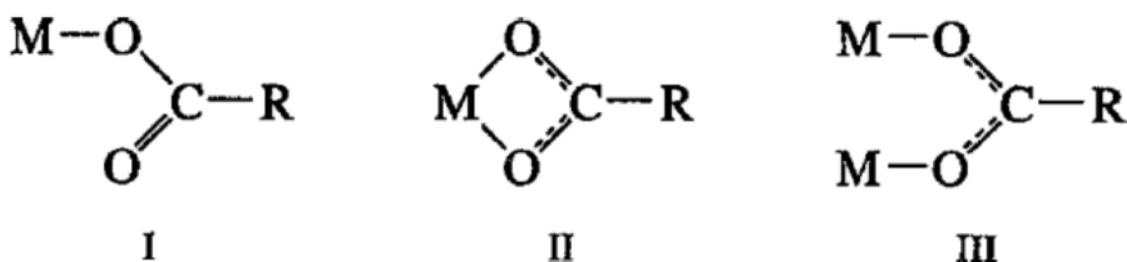
- (3550-3200)  $cm^{-1}$  : Cet intervalle concerne exclusivement la vibration d'élongation de la liaison (O-H) des molécules d'eau d'hydratation ou de coordination.
- (2990-2800)  $cm^{-1}$  : Ce domaine couvre les bandes de vibration asymétrique et symétrique de la liaison (C-H) des groupements méthylène ( $CH_2$ ) de la chaîne carbonée du ligand dicarboxylate.
- (1600-1350)  $cm^{-1}$  : Cette gamme de fréquences est importante car on y trouve les bandes de vibration de valence asymétrique  $\nu_{as}$  et symétrique  $\nu_s$  du groupement carboxylique lié ( $COO^-$ ). Le mode de vibration de déformation de la molécule d'eau apparait également dans ce domaine généralement entre (1630-1600)  $cm^{-1}$ .
- La vibration de valence métal-oxygène est observée dans la gamme (510-450)  $cm^{-1}$ .

Les nombres d'onde de vibration d'élongation asymétrique et symétrique du groupement ( $COO^-$ ) sont utilisés pour formuler des hypothèses sur le mode de coordination des ligands dans ces complexes. En effet, Deacon et Philips [23] ont montré que l'écart  $\Delta\nu$  entre les

fréquences asymétrique et symétrique du groupement ( $\text{COO}^-$ ),  $[\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)]$ , indique la nature de la coordination des complexes avec des ligands telles que le formate ( $\text{HCOO}^-$ ) et l'acétate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) ou des ligands analogues comme les dicarboxylates.

Pour ce faire, ils ont examiné un nombre très important de spectres IR de composés acétates et trifluoroacétates dont les structures cristallographiques ont été déterminé par diffraction des RX sur monocristaux.

D'après Nakamoto[24], Les ions carboxylates peuvent se coordiner à l'ion métallique selon l'un des modes suivant :

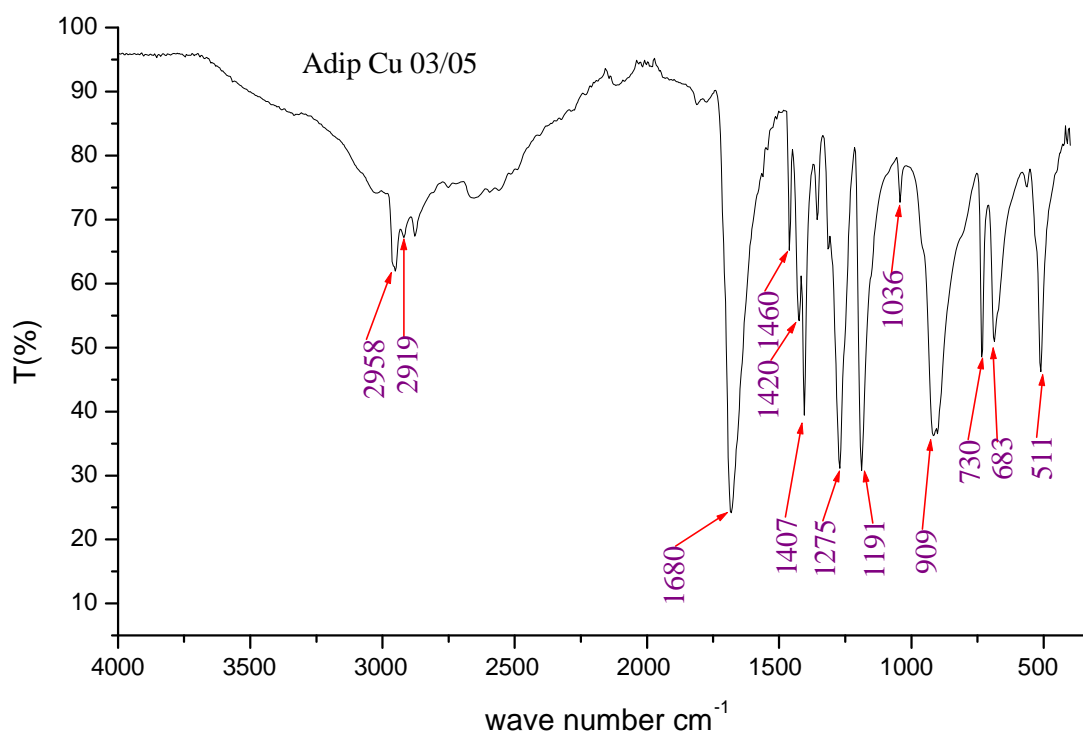


En se référant aux travaux de Deacon et Philips [23], Nakamoto propose les conclusions suivantes :

- (1) Les complexes monodentates (structure I) présentent des valeurs  $\Delta\nu$  bien plus élevées que celles qui correspondent aux complexes ioniques.
- (2) Les complexes chélatant (bidentate) (structure II) présentent des valeurs de  $\Delta\nu$  nettement inférieures à celles qui correspondent aux complexes ioniques.
- (3) Les valeurs de  $\Delta\nu$  des complexes pontant (structure III) sont supérieures à celles des complexes chélatant (bidentate) et proches des valeurs qui correspondent aux complexes ioniques.

## IV.1. Caractérisation par spectroscopie IR des complexes obtenus

### IV.1.1 Le complexe adipate de cuivre



**Figure IV-1 :** Spectre IR du complexe adipate de cuivre.



**Tableau IV-1** : Attribution des principales bandes caractéristique IR du complexe adipate de cuivre.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Aspect	Attribution	Référence
2958	Faible-fine	$\nu_{\text{as}}\text{C-H (CH}_2\text{)}$	25
2919	Très faible-fine	$\nu_{\text{s}}\text{C-H(CH}_2\text{)}$	25
1680	Très forte-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	26
1460	Faible-fine	$\delta \text{CH}_2$	27
1420	Moyenne-fine	$\delta \text{CH}_2$	27
1407	Forte-fine	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	27
1275	Forte-fine	$\nu(\text{C-O})$	26
1191	Forte-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$	25, 26
909	Moyenne-fine	$\delta \text{C-C, } \delta \text{CCC, } \delta \text{OCO}$	27
511	Faible-fine	$\nu\text{Cu-O}$	28

$\nu_{\text{s}}$  : vibration d'élongation symétrique

$\nu_{\text{as}}$  : Vibration d'élongation asymétrique

$\delta$  : Vibration de déformation

$\rho_{\text{w}}$  : (Wagging = balancement hors du plan)

$\rho_{\text{r}}$  : (rocking = rotation dans le plan)

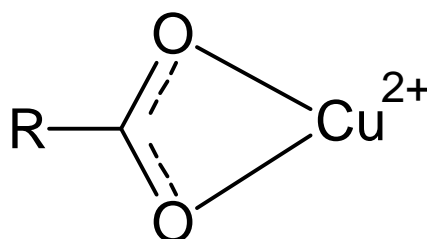
$\rho_{\text{t}}$  : (twisting = torsion dans le plan)

Le spectre IR du complexe adipate de cuivre présente deux principales bandes de vibration d'élongation caractéristique du groupe carboxyle OCO, une bande très intense vers  $1680\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique, et une bande d'intensité forte vers  $1407\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation symétrique. Une bande est observée vers  $909\text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration de déformation de la chaîne carbonée C-C-C et enfin une bande d'absorption est observée vers  $511\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la liaison métal-oxygène, ce qui indique qu'il s'agit bien du complexe adipate.

Afin de déterminer le mode de coordination du complexe adipate de cuivre, nous avons procédé au calcul de la différence de fréquence  $\Delta\nu$  entre la vibration d'élongation asymétriques et la vibration d'élongation symétriques du groupe OCO, que nous avons comparé avec les données de la littérature relatives aux différents modes de coordination [24]. Ce qui nous a permis de dire qu'il s'agit d'un complexe bidentate asymétrique.

**Tableau IV-2** : Mode de coordination du complexe adipate de cuivre

$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1680\text{ cm}^{-1}$	$1407\text{ cm}^{-1}$	$265\text{ cm}^{-1}$	$273\text{ cm}^{-1}$	Bidentate-asymétrique



**Figure IV-2** : Mode de coordination de l'adipate de cuivre

## IV.1.2 Le complexe adipate de lanthane

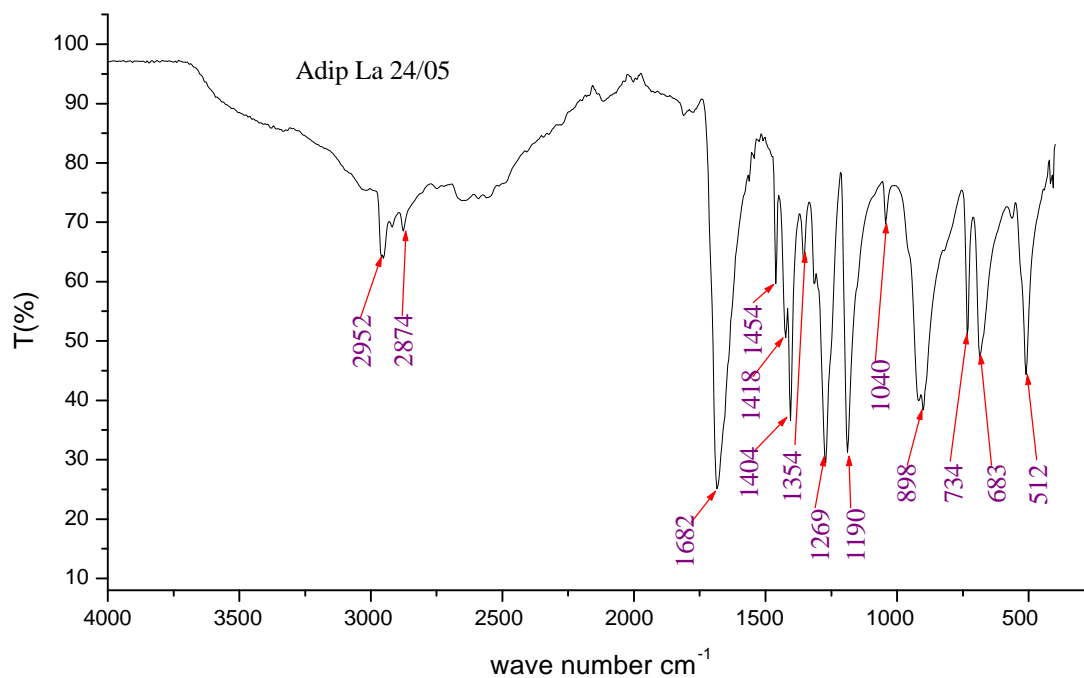


Figure IV-3 : Spectre IR du complexe adipate de lanthane

Tableau IV-3 : Attribution des principales bandes caractéristique IR du complexe adipate de lanthane

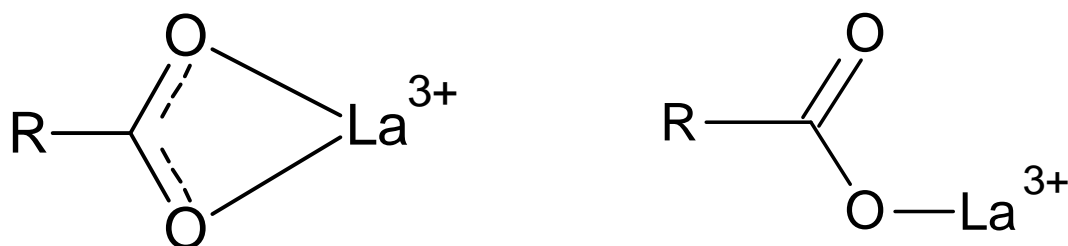
Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Aspect	Attribution	Référence
2952	Faible-fine	$\nu_{\text{as}}\text{C-H} (\text{CH}_2)$	25
2874	Très faible-fine	$\nu_{\text{s}}\text{C-H}(\text{CH}_2)$	26
1682	Forte-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	26
1454	Faible-fine	$\delta \text{CH}_2$	27
1418	Faible-fine	$\delta \text{CH}_2$	27
1404	Moyenne-fine	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	27
1354	Faible-fine	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	26
1269	Moyenne-fine	$\nu(\text{C-O})$	26
1190	Moyenne-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$	25, 26
512	Faible-fine	$\nu\text{La-O}$	28

L'analyse du spectre IR du complexe adipate de lanthane montre la présence d'une bande asymétrique et de deux bandes symétriques correspondantes à la vibration d'élongation du groupe OCO, la 1<sup>ère</sup> est située vers  $1682\text{ cm}^{-1}$ . Celles qui correspondent aux vibrations symétriques apparaissent à  $1404\text{ cm}^{-1}$  et  $1354\text{ cm}^{-1}$ .

Pour ce complexe, les calculs montrent qu'il présente deux modes de coordination bidentate asymétrique et monodentate.

**Tableau IV-4** : Modes de coordination du complexe adipate de lanthane

$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1682\text{ cm}^{-1}$	$1404\text{ cm}^{-1}$	265	278	Bidentate-asymétrique
$1682\text{ cm}^{-1}$	$1354\text{ cm}^{-1}$	315	328	Monodentate



**Figure IV-4** : Modes de coordination de l'adipate de lanthane

### IV.1.3 Le complexe adipate de cérium

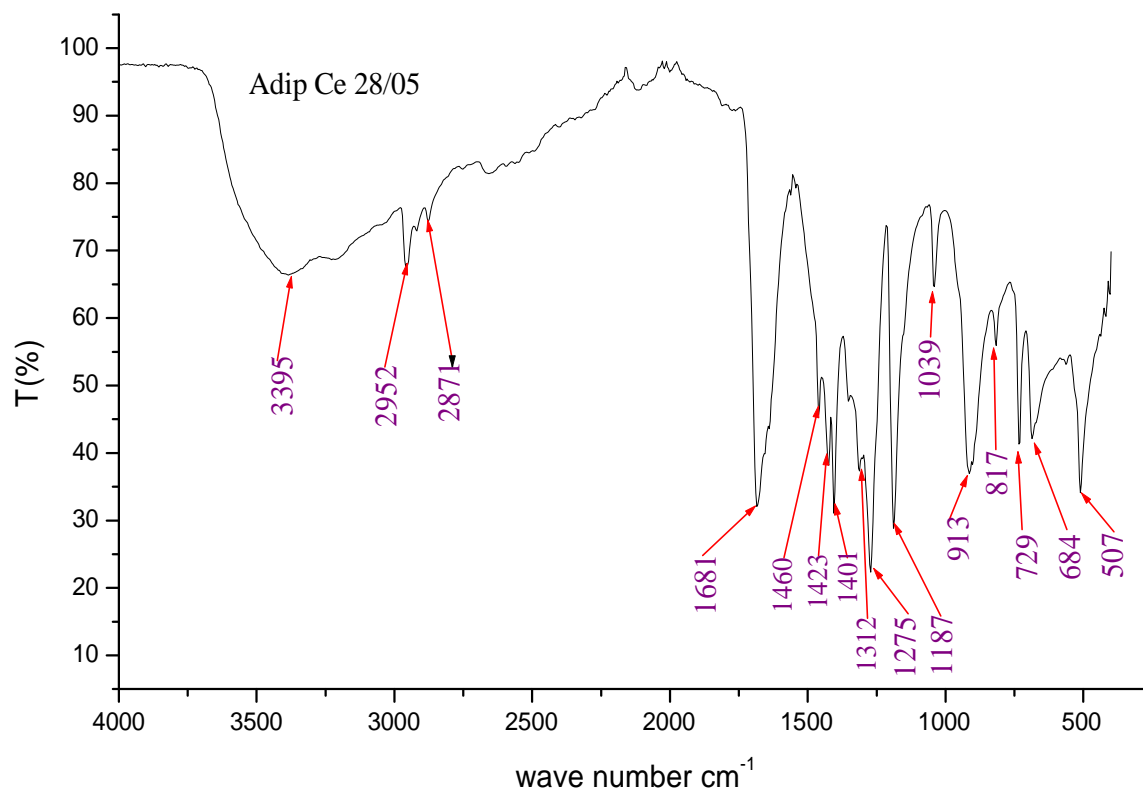


Figure IV-5 :Spectre IR du complexe adipate de cérium

**Tableau IV-5** : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe adipate de cérium

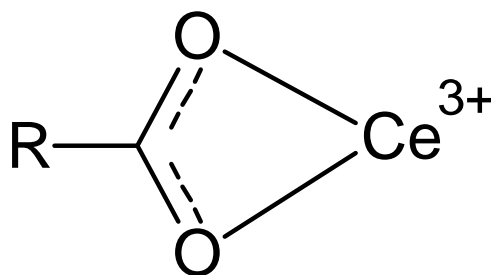
Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Aspect	Attribution	Référence
3395	Moyenne-large	$\nu$ OH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) coordonnée	29
2952	Faible-fine	$\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ ( $\text{CH}_2$ )	25
2871	Très faible-fine	$\nu_{\text{s}}\text{C-H}$ ( $\text{CH}_2$ )	26
1681	Forte-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	26
1460	Faible-fine	$\delta$ $\text{CH}_2$	27
1423	Faible-fine	$\delta$ $\text{CH}_2$	27
1401	Moyenne-fine	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	27
1312	Très faible-fine	$\rho_{\text{t}}\text{CH}_2, \rho_{\text{w}}\text{CH}_2$	27
1275	Moyenne-fine	$\nu(\text{C-O})$	26
1187	Forte-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$	25, 26
1039	Faible-fine	$\rho_{\text{r}}\text{H}_2\text{O}$	27
913	Moyenne-fine	$\delta$ C-C, $\delta$ CCC, $\delta$ OCO	27
817	Trésfaible-fine	$\rho\text{H}_2\text{O}$	27
729	Faible-fine	$\rho\text{H}_2\text{O}$	27
684	Faible-fine	$\rho_{\text{w}}\text{H}_2\text{O}$	27
507	Faible-fine	$\nu\text{Ce-O}$	28

Le spectre IR de ce composé présente une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3395\text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration du groupement O-H du  $\text{H}_2\text{O}$  coordonnée.

Les bandes du groupement OCO asymétrique et symétrique apparaissent respectivement à  $1681\text{ cm}^{-1}$  et  $1401\text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit d'un complexe hydraté bidentate asymétrique.

**Tableau IV-6 :** Mode de coordination du complexe adipate de cérium

$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1681\text{ cm}^{-1}$	$1401\text{ cm}^{-1}$	265	280	Bidentate- asymétrique



**Figure IV-6 :** Mode de coordination de l'adipate de cérium

## IV.1.4 Le complexe pimélate de cuivre

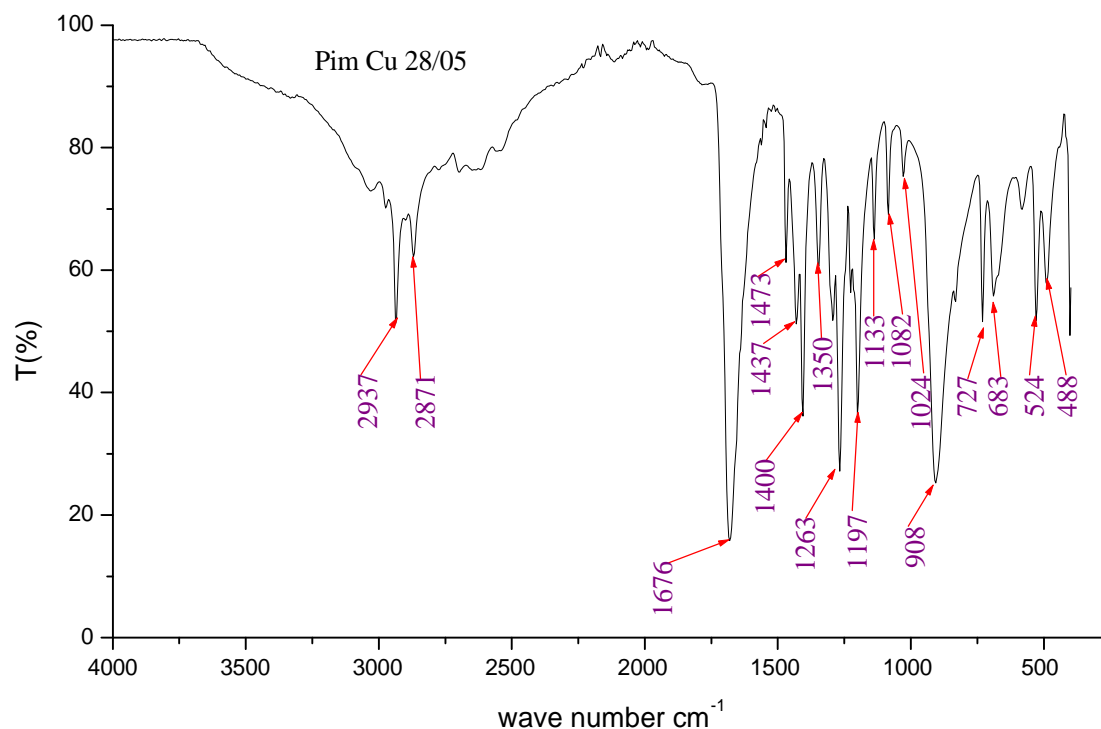


Figure IV-7 : Spectre IR du complexe pimélate de cuivre

Tableau IV-7 : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe pimélate de cuivre.

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Aspect	Attribution	Référence
2937	Faible-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	25
2871	Très faible-fine	$\nu_{\text{s}}\text{C-H}(\text{CH}_2)$	26
1676	Très forte-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	26
1473	Faible-fine	$\delta \text{CH}_2$	27
1437	Faible-fine	$\delta \text{CH}_2$	27
1400	Forte-fine	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	27
1350	Moyenne-fine	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	26
1179	Moyenne -fine	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$	25, 26
908	Moyenne-fine	$\delta \text{C-C}, \delta \text{CCC}, \delta \text{OCO}$	27
488	Faible-fine	$\nu_{\text{Ce-O}}$	28

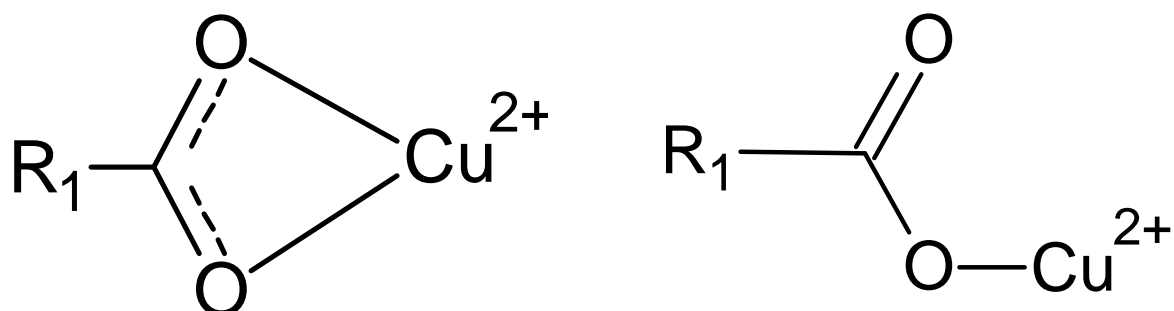


L'exploitation du spectre IR du complexe pimélate de cuivre montre la présence d'une bande asymétrique et de deux bandes symétriques correspondantes à la vibration d'élongation du groupe OCO, la 1<sup>ère</sup> est située vers  $1676\text{ cm}^{-1}$ . Celles qui correspondent à aux vibrations symétriques apparaissent à  $1400\text{ cm}^{-1}$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$ .

Pour ce complexe, les calculs montrent qu'il présente deux modes de coordination bidentate asymétrique et monodentate.

**Tableau IV-8** : Modes de coordination du complexe pimélate de cuivre

$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1676\text{ cm}^{-1}$	$1400\text{ cm}^{-1}$	265	276	Bidentate- asymétrique
$1676\text{ cm}^{-1}$	$1350\text{ cm}^{-1}$	315	326	Monodentate



**Figure IV-8** : Modes de coordination du pimélate de cuivre

## IV.1.5 Le complexe pimélate de lanthane

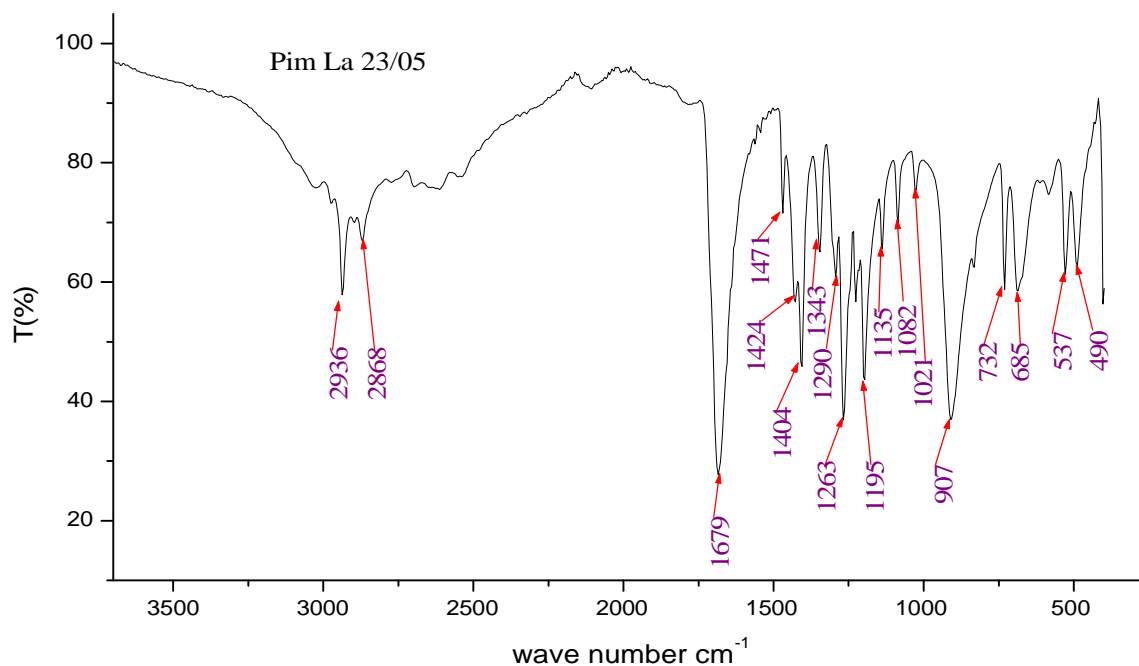


Figure IV-9 : Spectre IR du complexe pimélate de lanthane.

Tableau IV-9 : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe pimélate de lanthane

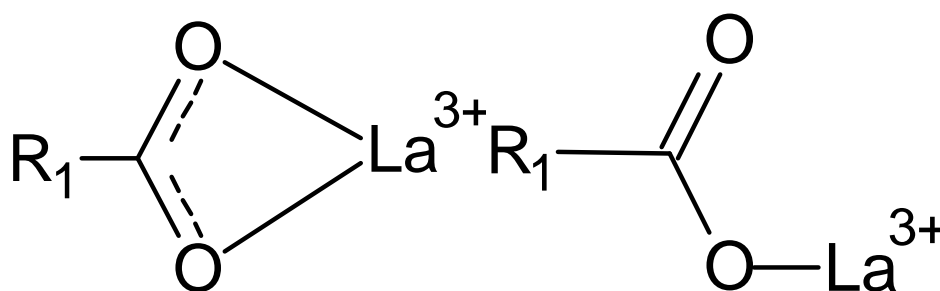
Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Aspect	Attribution	Référence
2936	Faible-fine	$\nu_{\text{as}}\text{C-H (CH}_2\text{)}$	25
2868	Très faible-fine	$\nu_{\text{s}}\text{C-H (CH}_2\text{)}$	26
1679	Forte-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	26
1471	Faible-fine	$\delta \text{CH}_2$	27
1424	Faible-fine	$\delta \text{CH}_2$	27
1404	Faible-fine	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	27
1343	Faible-fine	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	26
1290	Faible-fine	$\nu \text{(C-O)}$	26
1263	Faible-fine	$\nu \text{(C-O)}$	26
907	Moyenne-fine	$\delta \text{C-C, } \delta \text{CCC, } \delta \text{OCO}$	27
490	Faible-fine	$\nu\text{La-O}$	28

L'analyse du spectre IR du complexe pimélate de lanthane montre la présence d'une bande asymétrique et de deux bandes symétriques correspondantes à la vibration d'élongation du groupe OCO, la 1<sup>ère</sup> est située vers  $1679\text{ cm}^{-1}$ . Celles qui correspondent à aux vibrations symétriques apparaissent à  $1404\text{ cm}^{-1}$  et  $1343\text{ cm}^{-1}$ .

Pour ce complexe, les calculs montrent qu'il présente deux modes de coordination bidentate asymétrique et monodentate.

**Tableau IV-10 :** Modes de coordination du complexe pimélate de lanthane.

$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{Expérimental}}$	Mode de coordination
$1679\text{ cm}^{-1}$	$1404\text{ cm}^{-1}$	265	275	Bidentate- asymétrique
$1679\text{ cm}^{-1}$	$1343\text{ cm}^{-1}$	315	336	Monodentate



**Figure IV-10 :** Modes de coordination du complexe pimélate de lanthane.

## VI.1.6 Le complexe pimélate de cérium

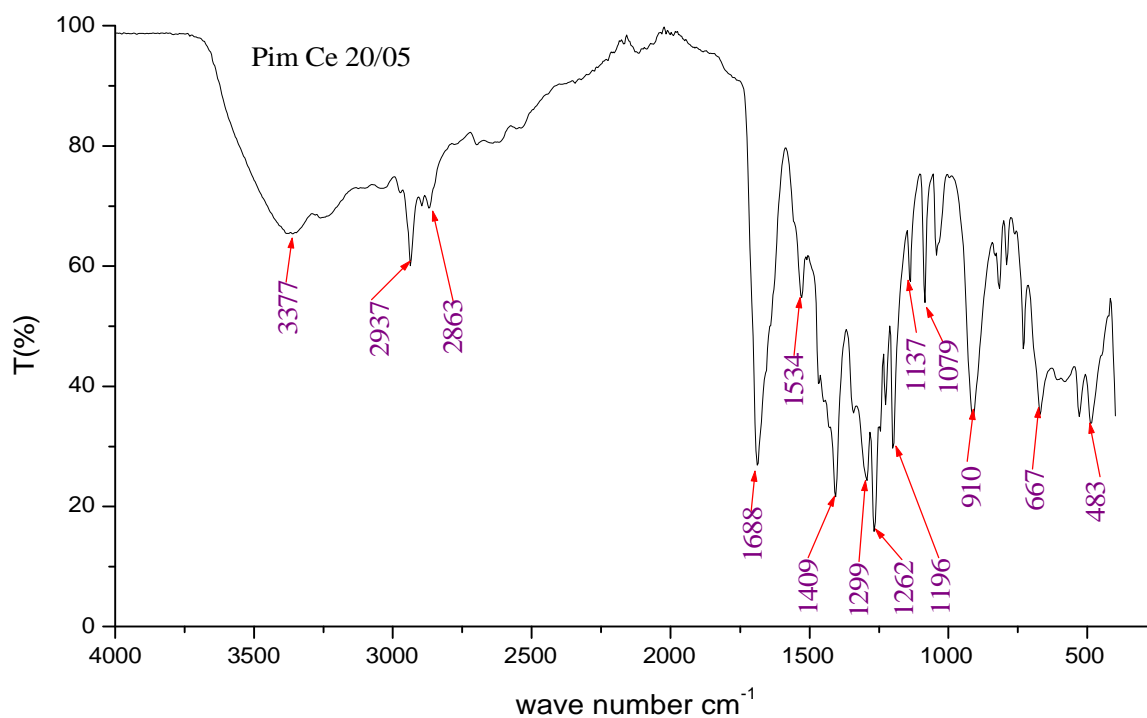


Figure IV-11 : Spectre IR du complexe pimélate de cérium

Tableau IV-11 : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe pimélate de cérium.

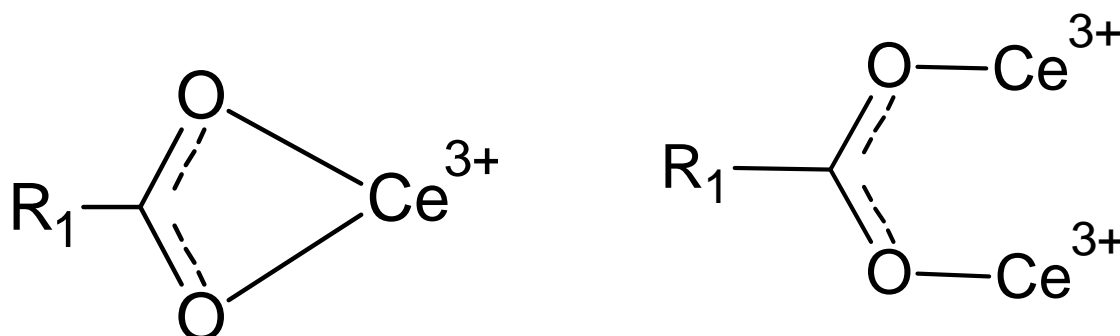
Nombre d'onde cm <sup>-1</sup>	Aspect	Attribution	Référence
3377	Moyenne-large	$\nu$ OH (H <sub>2</sub> O)	29
2937	Faible-fine	$\nu_{as}$ C-H (CH <sub>2</sub> )	25
2863	Très faible-fine	$\nu_s$ C-H (CH <sub>2</sub> )	25
1688	Forte-fine	$\nu_{as}$ (OCO)	26
1534	Faible-fine	$\nu_{as}$ (OCO)	26
1409	Moyenne-fine	$\nu_s$ (OCO)	27
1262	Moyenne-fine	$\nu$ (C-O)	26
1196	Moyenne-fine	$\nu_{as}$ (C-C)	25, 26
910	Moyenne-fine	$\delta$ C-C, $\delta$ CCC, $\delta$ OCO	27
667	Faible-fine	$\delta$ OCO	27
483	Faible-fine	$\nu$ Ce-O	28

Le spectre IR du complexe pimélate de cérium présente deux bandes asymétriques et une bande symétrique correspondantes à la vibration d'élongation du groupe OCO. Les deux premières sont situées vers  $1688\text{ cm}^{-1}$  et  $1534\text{ cm}^{-1}$ . Celle qui correspond à la vibration symétrique apparaît vers  $1409\text{ cm}^{-1}$ .

Pour ce complexe hydraté, les calculs montrent qu'il présente deux modes de coordination bidentate asymétrique et pontant.

**Tableau IV-12 :** Modes de coordination du complexe pimélate de cérium

$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1688\text{ cm}^{-1}$	$1409\text{ cm}^{-1}$	265	279	Bidentate- asymétrique
$1534\text{ cm}^{-1}$	$1409\text{ cm}^{-1}$	138	125	Pontant



**Figure IV-12 :** Modes de coordination du complexe pimélate de cérium

## IV.1.7 Le complexe glutarate de lanthane

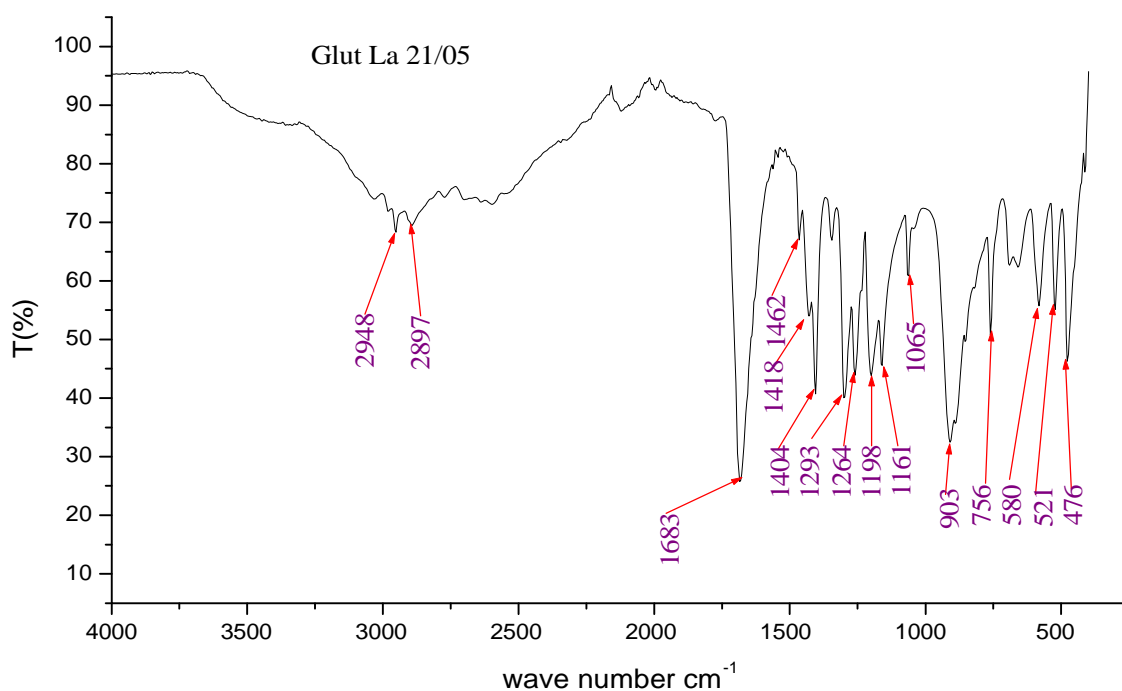


Figure IV-13 : Spectre IR du complexe glutarate de lanthane

Tableau IV-13 : Attribution des principales bandes caractéristiques IR du complexe glutarate de lanthane

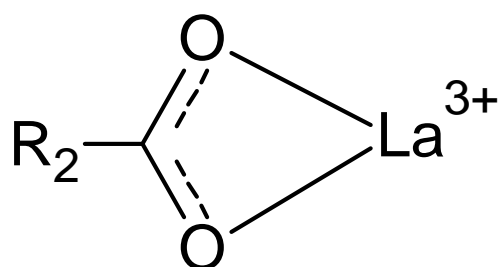
Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Aspect	Attribution	Référence
2948	Très faible-fine	$\nu_{\text{as}}\text{C-H (CH}_2\text{)}$	25
2897	Très faible-fine	$\nu_{\text{s}}\text{C-H}$	26
1683	Forte-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	26
1462	Faible-fine	$\delta \text{CH}_2$	27
1418	Faible-fine	$\delta \text{CH}_2$	27
1404	Moyenne-fine	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	27
1293	Faible-fine	$\nu (\text{C-O})$	26
1246	Faible-fine	$\nu (\text{C-O})$	26
1198	Faible-fine	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$	25, 26
1065	Faible-fine	$\nu_{\text{s}}(\text{C-C})$	27
903	Moyenne-fine	$\delta \text{C-C}, \delta \text{CCC}, \delta \text{OCO}$	27
476	Faible-fine	$\nu_{\text{La-O}}$	28

Deux principales bandes sont attribuées à la vibration d'élongation du groupe (OCO), la bande asymétrique est observée à  $1683\text{ cm}^{-1}$  et la bande symétrique à  $1404\text{ cm}^{-1}$ .

Après calcul, on constate que le complexe est bidentate-asymétrique.

**Tableau IV-14 :** Mode de coordination du complexe glutarate de lanthane

$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu_{\text{référence}}$	$\Delta\nu_{\text{expérimental}}$	Mode de coordination
$1683\text{ cm}^{-1}$	$1404\text{ cm}^{-1}$	265	279	Bidentate-asymétrique



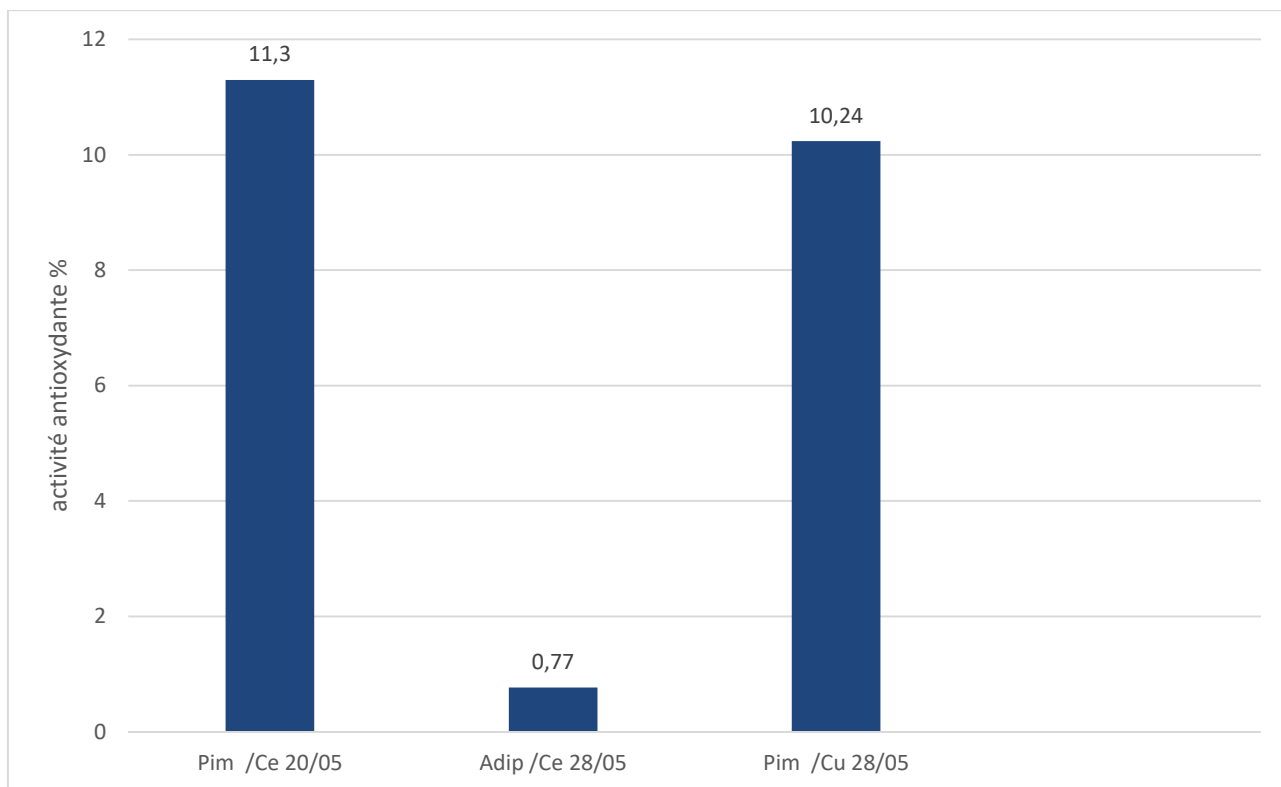
**Figure IV-14 :** Mode de coordination du complexe glutarate de lanthane

## IV.2 Etude de l'activité antioxydante des complexes obtenus

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous et représentés sous forme d'histogramme.

**Tableau IV-15 :** Résultat de l'étude de l'activité antioxydante des complexes obtenus.

Le complexe	Absorbance à 517 nm ( $0,5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ )	Activité antioxydante (%)
Solution contrôle (DPPH+DMSO)	1,034	-
Pimélate de cérium	0,917	11,3
Adipate de cérium	1,026	0,77
Pimélate de cuivre	1,49	10,24



**Figure IV-15 :** Pourcentage de l'activité antioxydante des complexes obtenus.

L'analyse des résultats montre que, le complexe le plus actif est le pimélate de cérium, avec une activité de 11,3%, vient après le complexe pimélate de cuivre avec une activité de 10,24 % enfin, le complexe adipate de cérium est quasiment inactif, avec une activité de 0,77%.



## **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé 03 complexes de lanthane (III), 02 complexes de cérium (III) et 02 complexes de cuivre (II).

Ces complexes ont été obtenus, en faisant réagir des acides dicarboxylates avec le nitrate de lanthane, le nitrate de cérium et le chlorure de cuivre.

Les complexes isolés ont été caractérisés par spectroscopie IR. L'analyse des spectres IR et la comparaison des valeurs de  $\Delta\nu_{\text{expérimental}}$  aux valeurs de  $\Delta\nu_{\text{référence}}$  ont montrés que les complexes obtenus sont coordonnés comme suit :

- ✓ Le complexes adipate de cuivre : bidentate-asymétrique.
- ✓ Le complexes adipate de lanthane : bidentate-asymétrique, monodentate.
- ✓ Le complexe hydraté adipate de cérium : bidentate-asymétrique.
- ✓ Le complexe pimélate de cuivre : bidentate-asymétrique, monodentate.
- ✓ Le complexe pimélate de lanthane : bidentate-asymétrique, monodentate.
- ✓ Le complexe hydraté pimélate de cérium : bidentate-asymétrique, pontant.
- ✓ Le complexe glutarate de lanthane : bidentate-asymétrique.

Leur activité antioxydante a été évaluée en mesurant leurs absorbances à 517 nm dans une solution contenant DPPH+DMSO et a montré que seul les complexes suivant sont actifs :

- ✓ Le complexe hydraté pimélate de cérium.
- ✓ Le complexe hydraté adipate de cérium.
- ✓ Le complexe adipate de cuivre.

Les complexes de cuivre ont été également caractérisés par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), sans pouvoir obtenir de résultat significatif car la concentration du cuivre dans nos complexes était très élevée pour être évalué en SAA.

Les complexes des lanthanides ont été dosés par dosage complexométrique avec l'EDTA, mais malheureusement nous n'avons pu pas obtenir de résultat significatif, car les quantités de complexe disponible était très faible.

## **Bibliographie**

## Liste des références bibliographiques

- [1] **J. Mc Cleverty**. Comprehensive coordination Chemistry II, vol 1. (2003).
- [2] **B. Faure**. Structure des complexes de métaux de transition, chimie inorganique. (2014-2015). p1, 2.
- [3] **F. Benaoudia ; H.Allol**. Aperçu sur quelque chélatants et leurs métaux de transition. Mémoire d'ingénieur, Université Abderrahmane Mira, Béjaia. (2006).
- [4] **A. Boussaadia**. Mémoire de magister. Synthèse, structure et caractérisation des carboxylates de Terres Rares. Université Mentouri, Constantine, faculté des sciences exactes. (2011). p18,19.
- [5] **M. Kaufhold; K. Schulz; D. Breljak**. Differential interaction of dicarboxylates with human sodium-dicarboxylate cotransporter 3 and organic anion transporters 1 and 3. American journal of Physiology. (2011), Vol.31, n°5.
- [6] **C. Colle ; C.Mourlon ; P.Herrer**. Fiche radio nucléide : Cérium 144 et environnement, IRSN. (2003), p 2. [http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Documents/environnement/Tellure\\_Te123m\\_v1.pdf](http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Documents/environnement/Tellure_Te123m_v1.pdf).
- [7] **M. Gerloch ; E.C. Constable**. Transition metal chemistry (the valence shell in d-Block chemistry). Edition: VCH verlegsgesell shaft (Allemagne) et VCH publisher (New York). (1994). P 1-4.
- [8] **N. Laoufi**. Complexométrie. Université Benyoucef Benkhedda, faculté de médecine, (2015-2016), p2. [http://univ.encyeducation.com/uploads/1/3/1/0/13102001/pharm2an16\\_ch\\_anal-complexometrie.pdf](http://univ.encyeducation.com/uploads/1/3/1/0/13102001/pharm2an16_ch_anal-complexometrie.pdf)
- [9] **M. Pinta**. Spectrométrie d'absorption atomique, problèmes généraux. Tome I. Edition : Masson et C<sup>le</sup>, 120. Paris VI. (1971). P 1-5.
- [10] **Y. Lado; J. Appl.Biosci**. Activité antioxydante des extraits méthanoliques des *PhragmantheraCapitata*. Journal of Applied Biosciences, 84 : 7636-7643. (2014). p 7636.
- [11] **N. Touati**. Mémoire de magister. Contribution à l'étude de l'activité antioxydante des substances végétales actives (polyphénols et huiles essentielles) et de l'activité antibactérienne des huiles essentielles de *Lavandulastoechaset Rosmarinusofficinalis*, Université Abderrahmane Mira de Bejaia. (2009). p 24.

- [12] **A. Carriere ; A. Galinier ; y. Fernandez et al (2006).** Les espèces actives de l'oxygène ; le yin et le yang de la mitochondrie. *Medicine science*. Vol 22, n° 1. (2006). p 47-53.
- [13] **C. Popovici ; I. Sayokova ; B. Tylkovsky.** *Revue de génie industriel*. Vol 4, (2009). p 25-39.
- [14] **P. Larkin.** *Infrared and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation*, Edition : Elsevier, Grande Bretagne, 2011, p 1.
- [15] **J. Barbillat; D. Bougeard; I. Buntinx Guy; M. Delhaye; P. Dhamelincourt ; F. Fillaux.** *Spectroscopie Raman. Revue : Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, volume n°9. Editeur : Technique de l'ingénieur, Paris, France. (1999). p 31.
- [16] **M. Dalibart ; L. Servant.** *Spectroscopie dans l'IR. Techniques de l'ingénieur*. Bordeaux, (2012). p 2-3.
- [17]**K. Nakamoto.** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry.*Sixth, Edition. WILEY, USA. (2009). p 5.
- [18]**A. Alhajji ; S. Zaydoun.** *Master sciences analytiques. Cours de Spectroscopie Infrarouge*. U.M. V, FSR. p1.
- [19] **M. Borella.** Thèse de Doctorat. Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique, institut national polytechnique de Lorraine. Nancy (2006). p 37
- [20] **D. Bertrand.** *Chimie-métrie, Bioinformatique : la spectroscopie infrarouge*. INRA, Nantes. (2008). p 7.
- [21] **R. PoilBlanc ; F. Crasnier.** *Spectroscopies Infrarouge et Raman*. Edition : EDP Sciences, collection : Grenoble Sciences. France. (2006). p 509,510,514.
- [22] **M. Veroy.** Les complexes :Description orbitalaire, structure, réactivité, spectroscopie. p 10.[http://perso.ens-lyon.fr/martin.verot/fichiers/complexes\\_master.pdf](http://perso.ens-lyon.fr/martin.verot/fichiers/complexes_master.pdf)
- [23]**G. B. Deacon; R. J. Phillips.** Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews* 33, 227-250. (1980). p 42,43.
- [24] **K. Nakamoto.** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. Sixth Edition. WILEY, USA. (2009). p 64.

- [25] **B. H. Doreswamy; M. Mahendra; J. Shashidhara Prasad; P. A. Varughese; G. Varghese.** Samarium Coordinated Polymer: Structural, Vibrational and Thermal Studies of  $[\text{Sm}_2 (\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 (\text{H}_2\text{O})_6]_n$  J. Inorg. Organomet. Polym. 21, 376-383. (2011). p 378.
- [26] **E. V. Brusau; J. C. Pedregosa; G.E. Narda; G. F. Puelles; E. P. Ayala ; E. A. Oliveira.** Vibrational and thermal study of hexaaquatriss (malonate) dieuropium (III) dihydrate. The Journal of the Argentine Chemical Society. Vol: 92. N° 1/3, 43-52. (2004). p 47, 48.
- [27] **M.C. Bernini; J.C. Garro; E.V. Brusau; G.E. Narda; E.L. Varetti.** Experimental and theoretical vibrational study of tetraaquatriss (succinate) diholmium (III) hexahydrate, a bidimensional hybrid coordination polymer. Journal of Molecular Structure 888, 113-123. (2008). p 117.
- [28] **B.H. Doreswamy; M. Mahendra; M.A. Sridhar; J. Shashidhara Prasad; P.A. Varughese; J. George; G. Varghese.** A novel three-dimensional polymeric structure of crystalline neodymium malonate hydrate. Materials Letters 59, 1206-1213. (2005). p 1208.
- [29] **M. C. Bernini; E. V. Brusau; G. E. Narda; G. E. Echeverria; C. G. Pozzi; G. Punte; C. W. Lehmann.** The effect of hydrothermal and non-hydrothermal synthesis on the formation of holmium(III) succinate hydrate frameworks. European Journal of Inorganic Chemistry, 684-693. (2007).

