



**HAL**  
open science

# Etude par spectroscopie électronique de la complexation de Al(III), Pb(II) et Cu(II) par des molécules modèles des substances humiques

Stéphanie Say-Liang-Fat

► **To cite this version:**

Stéphanie Say-Liang-Fat. Etude par spectroscopie électronique de la complexation de Al(III), Pb(II) et Cu(II) par des molécules modèles des substances humiques. Chimie théorique et/ou physique. Université Lille1 - Sciences et Technologies, 2012. Français. NNT: . tel-01262883

**HAL Id: tel-01262883**

**<https://hal.science/tel-01262883>**

Submitted on 27 Jan 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE 1

ECOLE DOCTORALE : SCIENCES DE LA MATIERE, DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

*En vue de l'obtention du titre de*

DOCTEUR

MENTION : OPTIQUE ET LASERS, PHYSICO-CHIMIE, ATMOSPHERE

*par*

Stéphanie SAY-LIANG-FAT

---

Étude par spectroscopie électronique de la complexation de Al(III),  
Pb(II) et Cu(II) par des molécules modèles des substances humiques

---

*soutenue le 27 novembre 2012, devant la commission d'examen :*

Dr H. VEZIN	Université de Lille 1	Président
Dr F. GUILLAUME	Université de Bordeaux 1	Rapporteur
Pr M. RAHAL-SEKKAL	Université de Sidi-Bel-Abbes	Rapporteur
Pr L. JOUBERT	Université de Rouen	Examineur
Pr G. BILLON	Université de Lille 1	Examineur
Pr J.-P. CORNARD	Université de Lille 1	Directeur de thèse



*A la mémoire de Christine...*



## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR CNRS 8516). Je remercie Monsieur Guy Buntinx, directeur du laboratoire, de m'avoir accueillie au sein du LASIR.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Professeur Jean-Paul Cornard, mon directeur de thèse, pour avoir accepté de m'encadrer pendant ces trois années. Je le remercie d'avoir toujours été à mon écoute, de sa patience, de sa confiance et de sa disponibilité. Je le remercie également de m'avoir soutenue dans les décisions que j'ai dû prendre, en particulier au cours des derniers mois de ma thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Hervé Vezin, Directeur de Recherche à l'Université de Lille 1 et directeur-adjoint du LASIR, pour m'avoir fait découvrir le monde merveilleux de la RPE et à présent de me faire l'honneur de présider mon jury.

Mes remerciements vont également à Madame Madja Rahal-Sekkal, Professeur au Laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la matière et Spectroscopie Moléculaire à l'Université de Sidi-Bel-Abbes, ainsi qu'à Monsieur François Guillaume, Directeur de Recherche au sein du Groupe Spectroscopie Moléculaire de l'Institut des Sciences Moléculaires à l'Université de Bordeaux 1, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, et par leurs remarques et suggestions, de contribuer à l'amélioration de la qualité de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs Laurent Joubert, Professeur à l'Institut de Recherche en Chimie Organique Fine à l'Université de Rouen, et Gabriel Billon,

Professeur au sein de l'Equipe de Chimie Analytique et Marine du Laboratoire Géosystèmes à l'Université de Lille 1, pour avoir accepté de participer au jury de ma soutenance et de me faire l'honneur de juger également mon travail.

Je remercie plus particulièrement Annaïg et Aurélien pour leurs encouragements, et surtout pour l'énergie et le temps qu'ils ont su m'accorder pour me conseiller et m'aider tout au long de ma thèse, en particulier lors de l'élaboration de ce mémoire. Un bureau dans lequel mes petites pantoufles ont toujours trouver une place...

Je remercie également mes collègues de bureau de m'avoir supporté toutes ces années et pour tous les moments partagés, dans les périodes de fête comme difficiles. Que demander de plus que de se savoir en très bonne compagnie en prenant le métro le matin ! Ou de partager une simple tasse de thé l'après-midi.

J'ai eu un très grand plaisir de travailler au sein de ce laboratoire et je témoigne toute ma reconnaissance à l'ensemble du personnel du LASIR, pour leur gentillesse et leur accueil, leur soutien et leurs encouragements mais aussi pour leurs conseils. Des sourires, de simples mots, qui parfois suffisent à égayer toute une journée. Je remercie plus particulièrement toutes les personnes avec qui j'ai travaillé et qui ont su trouver du temps pour m'aider dans mes missions.

Mes remerciements vont également à mes parents, à ma famille et à tous mes amis pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de ma thèse. Je remercie plus particulièrement Cédric, Sonia, Béatrice et Imane pour leur présence et leur soutien pendant ces trois années, William et François de m'avoir accompagné quotidiennement les dernières semaines de rédaction, et Lukas pour la détermination qu'il a su m'insuffler.





# *SOMMAIRE*



## SOMMAIRE

---

Introduction générale.....	17
----------------------------	----

Chapitre I : Contexte et présentation de l'étude
--

1. La pollution des sols par les métaux .....	26
1.1 Origine de la pollution métallique .....	26
1.2 Problématique environnementale et métaux étudiés .....	28
1.2.1 L'aluminium.....	29
1.2.2 Le plomb .....	30
1.2.3 Le cuivre.....	31
2. Les substances humiques .....	32
2.1 Composition et propriétés.....	33
2.2 Structure.....	34
2.3 Formation.....	35
2.4 Complexation des cations métalliques .....	36
3. Les systèmes modèles étudiés .....	36
Bibliographie.....	39

Chapitre II : Techniques et mises en œuvre expérimentales
---

1. Techniques spectroscopiques électroniques.....	47
1.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	47

## Sommaire

1.1.1	Principe et loi de Beer-Lambert .....	47
1.1.2	Instrumentation et spectres d'absorption.....	49
1.2	Spectroscopie de fluorescence.....	49
1.2.1	Principe.....	49
1.2.2	Instrumentation et spectres de fluorescence.....	51
2.	Dispositif expérimental .....	52
3.	Exploitation des données expérimentales.....	53
3.1	Méthode des rapports molaires.....	53
3.2	Analyse chimiométrique.....	55
4.	Calculs de chimie quantique.....	56
4.1	Equation de Schrödinger et sa résolution .....	57
4.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité et énergie d'échange-corrélation .....	58
4.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps .....	60
4.4	Méthodes utilisées .....	61
	Bibliographie.....	62

Chapitre III : Complexation par les dérivés de l'acide cinnamique
---

Introduction .....	67
1. Complexation de l'aluminium (III) .....	71
2. Complexation du plomb (II).....	82
3. Complexation du cuivre (II).....	93
Conclusion.....	114
Bibliographie.....	117

Chapitre IV : Complexation par les dihydroxyanthraquinones
--

Introduction .....	125
1. L'alizarine .....	128
1.1 Ligand libre et transfert de proton intramoléculaire .....	128
1.2 Complexation de l'aluminium (III) .....	136
1.2.1 Etude expérimentale de la complexation .....	136
1.2.2 Etude théorique du complexe 1:1 .....	139
1.3 Complexation du plomb (II) .....	144
2. La chrysazine.....	147
2.1 Ligand libre.....	148
2.2 Complexation de l'aluminium (III) .....	149
2.2.1 Etude expérimentale de la complexation .....	149
2.2.2 Etude théorique du complexe 1:1 .....	154
2.2.3 Etude théorique du complexe 2:1 .....	158
2.3 Complexation du plomb (II) .....	162
Conclusion.....	166
Bibliographie.....	168
Conclusion générale.....	175
Annexe.....	181



# *INTRODUCTION GÉNÉRALE*



Depuis la découverte des métaux, l'homme n'a cessé de les extraire et de les produire. Jusqu'à l'époque néolithique, ils étaient déjà utilisés pour la bijouterie. Plus d'un millénaire plus tard, le cuivre était extrait et utilisé de façon intensive (Âge du cuivre), remplacé ensuite par un alliage plus résistant, le bronze, pour la production d'objets quotidiens, d'outils, d'armes. Les métaux occupent encore actuellement une place importante dans les activités humaines d'origines industrielles et agricoles, ainsi que dans la construction. Leur utilisation a cependant entraîné une importante accumulation de ces derniers dans les milieux naturels, en particulier dans les sols et les sédiments. Non biodégradables, ils présentent des risques environnementaux et sanitaires aujourd'hui avérés.

Situé à l'interface entre la lithosphère et l'atmosphère, le sol joue un véritable rôle de filtre vis-à-vis des polluants. La matière organique du sol est essentiellement composée de biomolécules et de substances dites humiques. Les substances humiques sont des systèmes chimiques complexes, présentant des noyaux aromatiques et des chaînes aliphatiques, ainsi que de nombreux groupements fonctionnels capables de fixer les métaux. Elles jouent un rôle majeur dans la rétention de ces derniers principalement par des réactions de complexation. Les interactions régissant le phénomène sont néanmoins encore mal connues, ce qui explique l'intérêt de notre étude.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe « Spectrochimie de milieux complexes » du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, dans la thématique « complexation métallique par des modèles de substances humiques ». Cette thématique a été créée suite à la mise en place il y a quelques années d'un programme régional de recherches concertées intitulé « étude de sites pollués par les métaux », en raison d'importants problèmes de pollution métallique rencontrés dans la région Nord-Pas-de-Calais.

Un des objectifs de notre travail est d'apporter une meilleure compréhension, à l'échelle moléculaire, du problème actuel de rétention des métaux dans les sols. L'étude des interactions métaux-substances humiques restent néanmoins délicate en raison de la taille

macromoléculaire et de la poly-fonctionnalité de ces dernières. Une solution proposée pour répondre au problème est d'utiliser des systèmes modèles de petite taille présentant des groupements fonctionnels identiques à ceux observés dans les substances humiques. Les fonctions complexantes les plus abondantes rencontrées en milieu naturel sont les groupements carboxyliques, hydroxy-phénoliques,  $\beta$ -hydroxycétones, et plus minoritairement des groupements  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{N}-$ ,  $-\text{SH}$  et  $-\text{C}=\text{O}$ .

Nous avons choisi pour notre étude des molécules de la famille des polyphénols, qui sont des composés omniprésents dans le règne végétal et des précurseurs des substances humiques. Les ligands étudiés possèdent plusieurs sites potentiels de fixation afin de mieux apprécier les effets de la compétition entre groupements complexants au sein d'une même structure, comme rencontré dans les substances humiques.

L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter une meilleure compréhension de la complexation en solution de trois cations métalliques polluants, l'aluminium (III), le plomb (II) et le cuivre (II), par deux familles de molécules modèles. La première famille est constituée de molécules comparables à l'acide cinnamique. Quelques uns de ces composés ont déjà fait l'objet d'études au laboratoire dans d'autres conditions physico-chimiques, notamment de pH. Les ligands étudiés présentent un noyau aromatique, une chaîne aliphatique et deux sites de fixation en compétition : la fonction catéchol et la fonction acide carboxylique. L'étude de la complexation par cette première famille de ligands va permettre de juger de l'influence de la délocalisation électronique et de la substitution sur le processus de complexation. La deuxième partie de l'étude porte sur des molécules appartenant à la famille des dihydroxyanthraquinones. Elles possèdent également différents sites complexants en compétition, dont la fonction  $\beta$ -hydroxycétone.

Les spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence sont connues pour être bien adaptées à l'étude de complexes métalliques. Dans notre étude en solution diluée, elles se sont révélées particulièrement intéressantes étant donné les concentrations utilisées.

Dans un premier chapitre, nous nous intéresserons à la problématique actuelle de la pollution des sols par les métaux, puis plus particulièrement aux trois cations métalliques retenus pour cette étude. Nous décrirons ensuite la structure et les principales propriétés des substances humiques. Enfin, nous discuterons des molécules modèles étudiées.

Dans un second chapitre, nous décrirons les différentes techniques et le dispositif expérimental utilisés pour suivre le phénomène de complexation. Puis, nous développerons la démarche d'exploitation des données expérimentales par des méthodes chimométriques. Enfin, nous aborderons les notions de base de la chimie quantique, et notamment la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).

Dans un troisième chapitre, l'étude présentée concernera la complexation à pH 5,5 d'Al(III), de Pb(II) et de Cu(II) par les dérivés de l'acide cinnamique. Cette étude a pour objectif de :

- déterminer la signature spectrale des complexes ;
- obtenir les stœchiométries et les constantes de formation des complexes formés simultanément ou successivement ;
- déterminer l'influence de la délocalisation électronique, de la longueur de la chaîne carbonée ainsi que la substitution de cette chaîne sur le pouvoir complexant des sites de complexation ;
- classer les cations métalliques selon leur affinité pour les différents ligands.

Dans un dernier chapitre, l'étude reportée concernera les complexes d'Al(III) et de Pb(II) formés dans le méthanol avec des dihydroxyanthraquinones. Hormis l'influence de la délocalisation électronique et la chaîne aliphatique, les objectifs de cette étude sont les mêmes que ceux cités précédemment. De plus, dans le cas d'Al(III), la confrontation des expériences de spectroscopie électronique à des résultats de calculs de chimie quantique a pour but de déterminer (i) le site préférentiel de fixation, (ii) le mode de fixation (mono- ou bidentate), (iii) la sphère de coordination du métal, (iv) l'état de protonation du site.



# *CHAPITRE I*

## *CONTEXTE ET PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE*



## CHAPITRE I : CONTEXTE ET PRESENTATION DE L'ETUDE

---

1. La pollution des sols par les métaux .....	26
1.1 Origine de la pollution métallique .....	26
1.2 Problématique environnementale et métaux étudiés .....	28
1.2.1 L'aluminium.....	29
1.2.2 Le plomb .....	30
1.2.3 Le cuivre.....	31
2. Les substances humiques .....	32
2.1 Composition et propriétés.....	33
2.2 Structure.....	34
2.3 Formation.....	35
2.4 Complexation des cations métalliques .....	36
3. Les systèmes modèles étudiés .....	36
Bibliographie .....	39



Les sols remplissent de nombreuses fonctions. Ils constituent le support des activités humaines (production agricole, source de matériaux) et des infrastructures. Ils représentent un patrimoine culturel et historique (archéologie, paysages). Ils abritent de nombreux micro-organismes, espèces animales et végétales, et jouent un rôle significatif dans leur croissance et leur développement. Ils ont également un rôle déterminant dans la qualité de l'air et celle des eaux superficielles et souterraines. Au même titre que les autres compartiments environnementaux, il convient également de leur appliquer les principes du développement durable afin d'assurer leur viabilité. En France, une politique a été mise en place afin de protéger et de gérer les sites et les sols pollués.

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous attachons à la problématique de la contamination due au rejet et à la persistance de métaux dans les sols. Les principaux constituants des sols responsables de la rétention de ces derniers, les substances humiques, sont décrits dans une seconde partie. Le choix d'utiliser des molécules modèles des substances humiques est expliqué dans une dernière partie.

## 1. La pollution des sols par les métaux

### 1.1 Origine de la pollution métallique

La pollution des sols peut être de différentes origines : physique (érosion, tassement, etc.), chimique (contamination), biologique ou radioactive [1]. Parmi les contaminants chimiques les plus fréquemment rencontrés, on peut citer les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les solvants chlorés, les dioxines, les métaux, l'ammoniac, les oxydes d'azote et de soufre [2]. La pollution nous intéressant dans le cadre de cette étude est la contamination d'origine métallique.

La présence de métaux dans les sols n'est pas forcément signe de pollution. En effet, ils sont présents naturellement et font partie d'un groupe d'éléments dont les teneurs naturelles sont très variables, comprises en général entre 0,1 et 50 mg.kg<sup>-1</sup> (éléments traces métalliques) (Tableau 1) [3-4]. Ces derniers regroupent non seulement des métaux (cadmium, cuivre, plomb) mais également des métalloïdes (sélénium, arsenic) et des non-métaux (brome, chlore). Dans la croûte terrestre et les roches, le plomb existe par exemple à des teneurs variant entre 10 et 30 mg/kg et le cuivre à des teneurs variant entre 45 et 150 mg/kg [3].

**Tableau 1** - Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols [3].

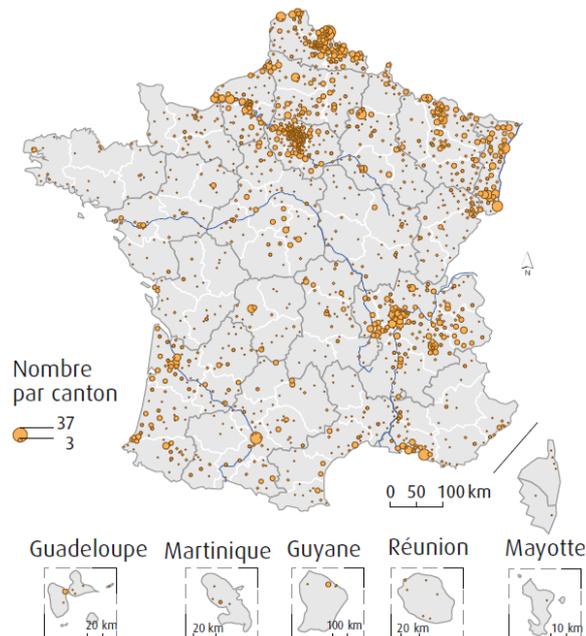
Elément trace	Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols (mg/kg)	
	Concentration moyenne dans la croûte terrestre	Valeurs extrêmes relevées dans les roches
cadmium	0,2	46
cobalt	23	100 - 200
chrome	100 - 200	1 500 - 3 000
cuivre	45 - 70	80 - 150
nickel	80	2 000
plomb	13 - 16	30
zinc	70 - 132	120

Dès lors que la teneur totale en ces éléments est supérieure à leur teneur naturelle, on parle de contamination. L'augmentation de leur teneur est due à des apports anthropiques (Tableau 2), principalement à des activités industrielles, urbaines et agricoles [4,5].

**Tableau 2** - Nature des apports anthropiques de quelques éléments traces dans les sols : (1) retombées de poussières atmosphériques, (2) épandages de boues de station d'épuration, (3) activités industrielles, (4) activités urbaines et trafic routier, (5) activités agricoles, (6) activités minières [3].

Elément trace	Nature des apports anthropiques
cadmium	2 - 4 - 5
cobalt	3 - 2
chrome	1 - 2
cuvivre	3 - 4 - 5
nickel	3
plomb	1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6
zinc	3 - 4 - 5 - 6

En France, 4499 sites et sols pollués ont été recensés en septembre 2012, les régions Rhône-Alpes (13,6 % des sites) et Nord-Pas-de-Calais (13,1 % des sites) [6]. Il s'agit majoritairement d'anciennes zones minières ou fortement industrialisées.



**Figure 1** - Sites et sols pollués sur lesquels l'état a entrepris des actions de remédiation au 16 janvier 2012 [7].

Parmi les polluants principalement rencontrés (Fig. 2), on peut citer de nombreux métaux : le plomb, le chrome, le cuivre, le nickel, le zinc.

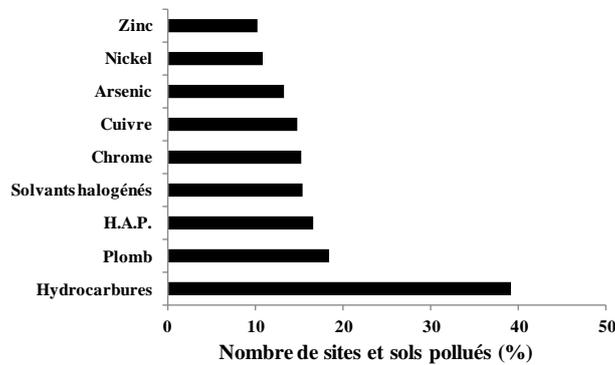


Figure 2 - Principaux polluants chimiques des sites et sols pollués recensés en France [6].

## 1.2 Problématique environnementale et métaux étudiés

Au sein des sols, les métaux sont retenus mais sont également mobiles et peuvent être transportés vers les autres compartiments environnementaux (eaux, atmosphère), par exemple par transport particulaire et/ou colloïdal, ruissellement, volatilisation [8]. La qualité de l'air et celle des eaux superficielles et souterraines peuvent alors être altérées. La surveillance des sols est d'ailleurs souvent liée à celle des eaux souterraines. Connus pour être non biodégradables et persister dans l'environnement, leur présence peut avoir des conséquences graves sur le fonctionnement des cycles biogéochimiques en cas de très forte pollution [4].

Dans ce contexte environnemental, nous avons retenu pour notre étude trois métaux. L'aluminium, sous la forme  $Al^{3+}$ , dont la solubilité augmente dans les sols sujets à des problèmes d'acidification, est toxique pour de nombreuses espèces vivantes [9]. Le plomb est à l'origine d'une pollution particulièrement importante dans la région Nord-Pas-de-Calais, liée à l'activité d'une ancienne fonderie (Métaleurop). Le cuivre, sous la forme de sels, est à la base de nombreux pesticides dont l'utilisation intensive explique une contamination actuelle non négligeable des sols.

### 1.2.1 L'aluminium

L'aluminium (Al) est le plus abondant des métaux constituant la croûte terrestre et se trouve naturellement sous le degré d'oxydation +III [2]. Il est blanc-argenté, léger, malléable et ductile. A l'état naturel, il est souvent combiné à d'autres éléments sous formes de minéraux (saphirs, rubis), d'argiles ou dans des roches ignées [10]. La bauxite est le principal minerai à partir duquel il est produit. Exposé à l'air, il se recouvre progressivement d'une fine couche protectrice d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

En solution aqueuse, l'aluminium se présente sous différentes formes selon le pH [11]. A pH faible ( $< 4$ ), il est majoritairement sous la forme d'ions  $\text{Al}^{3+}$ , ou plus exactement sous la forme hydratée  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Lorsque le pH augmente,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (trihydroxyde d'aluminium) devient l'espèce prédominante, bien que cette dernière coexiste avec les espèces  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Pour des pH supérieurs à 8, c'est l'ion  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  qui prédomine. Al peut également se polymériser et former des espèces telles que  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$  et  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ .

L'aluminium est très utilisé dans la fabrication de canettes de boisson, d'ustensiles de cuisine (marmites, casseroles), des avions, des toitures. Sous forme de poudre, il est employé dans les explosifs et les feux d'artifice. Les composés à base d'aluminium, tels que l'alun ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) et l'alumine, sont utilisés dans le traitement de l'eau et d'effluents, et comme abrasifs [12]. L'aluminium fait également partie de la composition de certains cosmétiques et déodorants, additifs alimentaires, substances astringentes et antacides, verres, céramiques, détergents [13-15]. L'hydroxyde d'aluminium est quant à lui utilisé comme retardateur de flamme pour l'intérieur de certains véhicules, tapis et tapisserie [16].

L'homme est exposé à l'aluminium principalement par ingestion d'aliments, d'eau ou de médicaments [17]. Les effets néfastes les plus importants pour la santé seraient d'ordres respiratoire et neurotoxique [15,17]. En cas d'exposition à de fortes concentrations, il serait mis en cause dans le développement de la maladie d'Alzheimer, mais des études supplémentaires seraient nécessaires afin de clarifier son rôle réel [15,18].

### **1.2.2 Le plomb**

A l'état naturel, le plomb (Pb) existe principalement sous le degré d'oxydation +II et plus rarement 0. Pb(II) est l'espèce la plus réactive et forme des oxydes et hydroxydes mono et polynucléaires [19]. Dans des conditions extrêmement oxydantes, il se trouve également sous le degré d'oxydation +IV. Complexé par des ligands organiques, il peut adopter un environnement hémidirectionnel ou holodirectionnel (aucune direction spatiale préférentielle de son orbitale 6s) [20].

Parmi les minerais de plomb, les trois plus importants sont la galène (PbS), l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>) et la cérusite (PbCO<sub>3</sub>). Exposé à l'air et à l'eau, un film de sulfate, de carbonate ou d'oxyde se forme à la surface du plomb et le protège de la corrosion. Cette résistance à la corrosion, ainsi qu'aux acides, sa densité élevée et son faible point de fusion [21-22] en font un des métaux les plus exploités aujourd'hui. A l'état pur, dans des alliages ou à la base de nombreux composés, on lui connaît des applications multiples : la fabrication de poids, de batteries de stockage pour véhicules, de conduites, de munitions, de vitres céramiques, de peintures.

L'utilisation du plomb dans le passé (tétraéthyl et tétraméthyl de Pb) en tant qu'anti-détonant dans l'essence, et dans certains pesticides (arséniate de Pb), peintures et conduites d'eau potable, explique une part importante de la pollution actuelle par ce métal [23]. Contrairement aux composés solubles qui peuvent migrer profondément dans les sols et atteindre les nappes phréatiques, le plomb se dépose et s'accumule essentiellement dans les couches supérieures des sols [3].

L'exposition au plomb peut provoquer une intoxication chronique (saturnisme) et présente des risques pour la santé humaine tels que cardiovasculaires, de croissance, gastro-intestinaux, musculaires, rénaux, reproductifs (infertilité masculine) [23,24]. Des troubles cérébraux, voire des retards mentaux chez les enfants, ont aussi été constatés [5]. A très fortes concentrations, il peut également causer la mort.

### **1.2.3 Le cuivre**

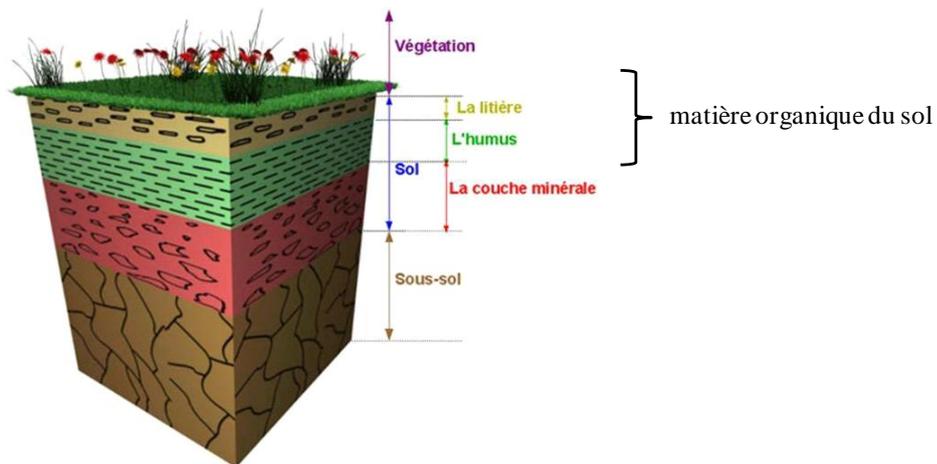
Le cuivre (Cu) peut exister sous 4 degrés d'oxydation : 0, +I, +II et +III. A l'état naturel, il se trouve majoritairement à l'état natif et sous le degré d'oxydation +II dans les roches, les sols et les eaux, ainsi que sous forme de minerais tels que la chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), la chalcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ) et la malachite ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) [10]. En solution, l'ion cuivreux  $\text{Cu}^+$  se dismute très rapidement pour former l'ion cuivrique  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}(0)$ . En effet, il est généralement présent dans l'eau sous le degré d'oxydation +II et est entouré de 6 molécules d'eau, adoptant une géométrie octaédrique déformée (4 molécules d'eau dans un même plan que Cu et 2 autres plus faiblement liées dans un plan perpendiculaire au premier). La plupart de ces composés se reconnaissent à leur couleur bleue-verte. En milieu naturel, le cuivre se trouve rarement sous forme libre et plus souvent sous forme complexée ou adsorbée. Lorsqu'il est exposé à l'air, une couche d'hydroxocarbonate se forme à sa surface [10].

Ses très bonnes conductivités thermique et électrique, sa malléabilité et sa résistance à la corrosion expliquent son importante exploitation actuelle. A l'état pur, sous forme de sels (sulfate, acétate) ou dans différents produits dont il est la base, il est utilisé dans les pigments et les peintures, les engrais, les insecticides pour les vignes et les fongicides (bouillie bordelaise), les conservateurs de bois et de cuir, dans l'industrie du pétrole et des caoutchoucs [25]. Ses alliages tels que le laiton (cuivre et zinc) et le bronze (cuivre et étain) sont aussi très sollicités en industrie.

Le cuivre est un élément essentiel au fonctionnement de l'organisme humain, mais à forte concentration, il peut avoir des effets néfastes sur sa santé. En cas d'exposition à long-terme sous forme de poussière, il peut causer une irritation des voies respiratoires et des yeux, des maux de tête, des vertiges, de la diarrhée [26]. L'ingestion de quantités de cuivre au-delà des doses normales peut aussi causer des nausées, des vomissements et des crampes d'estomac, voire des dommages au foie et aux reins, et même la mort dans les cas extrêmes [8]. La toxicité la plus forte est observée pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  [27].

## 2. Les substances humiques

Dans le sol, les phénomènes chimiques se déroulent essentiellement en phase liquide et aux interfaces avec la phase solide. Ils mettent en jeu les propriétés de surface (capacité d'échange cationique, capacité de complexation) et colloïdales (dispersion, floculation) des constituants de la matière organique du sol [28]. Cette dernière se situe à la surface du sol et à l'interface sol-atmosphère (Fig. 3), ce qui en fait un véritable capteur de la pollution aérienne. Elle est composée de matière organique non altérée, de matière organique particulaire correspondant à des fragments de tissus végétaux et animaux, et de matière organique moléculaire constituée de substances dites humiques et non humiques. Les substances non humiques sont constituées de molécules appartenant à des familles bien connues telles que les protéines, les lipides, les sucres et les acides aminés. Les substances humiques (SH) sont des composés relativement plus complexes qui ne peuvent être considérés comme de simples molécules. Elles correspondent en effet à des mélanges impliquant des masses molaires élevées [29].



**Figure 3** – Localisation de la matière organique dans les sols.

Parmi les constituants de la matière organique du sol, les substances humiques sont les principaux impliqués dans le phénomène de rétention des espèces métalliques.

## 2.1 Composition et propriétés

Les substances humiques sont caractérisées par une couleur brune à noire. Elles regroupent les acides fulviques, solubles à la fois en milieu alcalin et acide, les acides humiques, solubles uniquement en milieu alcalin, et l'humine, insoluble quelque soit le milieu. La composition du sol varie à la fois dans l'espace et dans le temps, fonction de son utilisation, de facteurs anthropiques et climatiques. Il en est de même pour les SH puisque celles-ci sont issues de la transformation de la matière organique d'origines végétale et animale. Les informations disponibles dans la littérature les concernant correspondent en fait à une moyenne de leurs constituants [30].

Des études chimiques et spectroscopiques [31] (absorption UV-visible, absorption infrarouge, diffusion Raman, fluorescence, RMN) ont permis la mise en évidence de certaines de leurs caractéristiques :

- une composition élémentaire (C, H, N, S, O) et des rapports O/C et H/C tels que ceux présentés dans le Tableau 2 ;
- des dimensions colloïdales, intermédiaires entre celles de la molécule et de la particule ;
- des masses molaires moyennes comprises entre 20 000 et 50 000 Da [32] ;
- des structures constituées de noyaux aromatiques, de chaînes aliphatiques et de groupements fonctionnels à caractère acide ;
- une capacité importante à adsorber des molécules organiques et à complexer des cations métalliques.

**Tableau 3** – Composition élémentaire moyenne de substances humiques (en %) [33]. Les rapports O/C et H/C sont des pourcentages atomiques.

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>O/C</b>	<b>H/C</b>
<b>acides hmiques</b>	55,1	5,0	3,5	1,8	35,6	0,50	1,10
<b>acides fulviques</b>	46,2	4,9	2,5	1,2	45,6	0,76	1,28
<b>humine</b>	56,1	5,5	3,7	0,4	34,7	0,46	1,17

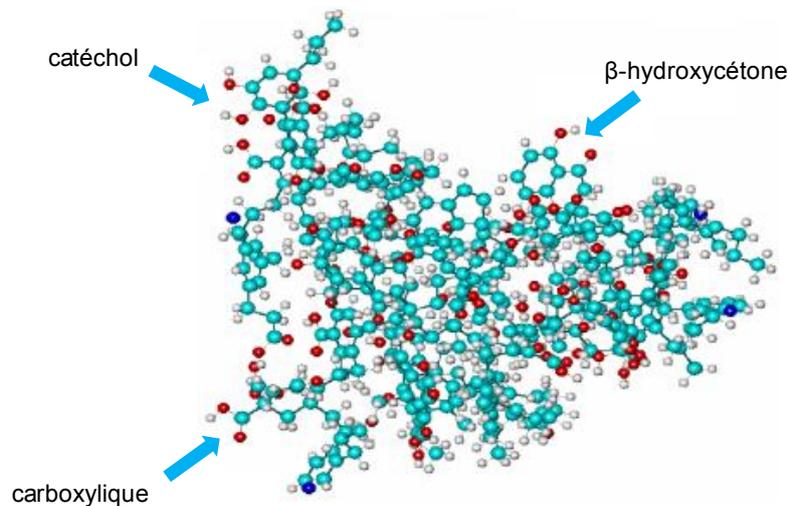
Leur grande réactivité s'explique par la présence de groupements fonctionnels récurrents dont des groupements azotés (amine primaire, imine, amide), oxygénés aliphatiques (aldéhyde, cétone, alcool, acide carboxylique) et aromatiques (phénol, quinone, hydroxyquinone) [34]. Les groupements acide carboxylique et phénolique sont les plus

importants et représentent environ 50 % des atomes d'oxygène des acides fulviques et des acides humiques [4].

## 2.2 Structure

Si les structures des substances non humiques sont bien connues, il n'en est pas de même pour celles des substances humiques. A ce jour, aucune structure réelle n'a été identifiée, seules des structures hypothétiques (Fig. 4) ont été proposées sur la base de leurs propriétés et des groupements fonctionnels récurrents qu'elles possèdent.

Deux approches ont été envisagées pour tenter de déterminer leur structure [34]. La première consiste à s'appuyer sur des structures moléculaires isolables respectant parfaitement toutes leurs propriétés (compositions élémentaire et fonctionnelle, aliphaticité, aromaticité). La seconde est d'élaborer des pseudo-structures ne respectant qu'en partie ces propriétés et n'ayant ni formule chimique ni masse moléculaire précise, le but étant de réduire les contraintes afin de mieux comprendre les quelques, et non plus toutes, propriétés visées.



**Figure 4** – Structure hypothétique de substances humiques résultant d'un assemblage aléatoire de différentes fractions observées dans la matière organique du sol [30].

Plusieurs modèles ont été proposés pour les décrire. Selon Schnitzer [35], les substances humiques résulteraient de la polymérisation d'unités aromatiques substituées, liées entre elles par des forces de Van der Waals et liaisons hydrogènes. Au contraire, Stevenson [30] et MacCarthy [36] préfèrent décrire les SH comme des macromolécules

résultant de l'assemblage aléatoire de composés de la matière organique du sol ayant des structures moins complexes. Selon Piccolo [37], elles résulteraient d'associations supramoléculaires de molécules plus petites dérivant de précurseurs biologiques de la matière organique, possédant de nombreux groupements amides et mettant en jeu des liaisons faibles du type Van der Waals,  $\pi$ - $\pi$ ,  $\pi$ -CH et hydrogènes. Plus récemment, Sutton et Sposito ont proposé un concept de « composés humiques » [38], selon lequel certaines molécules organiques s'associeraient aux SH et ne pourraient en être séparées sans altération significative de leurs propriétés chimiques.

### **2.3 Formation**

Le processus de formation des substances humiques, appelé humidification, est encore mal connu à ce jour. Différentes voies ont été proposées pour tenter de l'expliquer.

La théorie de la lignine [39] se base sur les propriétés communes existant entre les SH et la lignine, considérant cette dernière comme précurseur. Les SH seraient ainsi issues de la combinaison de molécules de lignine modifiées (apparition de groupements acide carboxylique et phénolique associée à une perte de groupement méthoxy) et de protéines synthétisées par des micro-organismes.

La théorie des polyphénols [30] considère, dans un premier temps, la formation de polyphénols à partir de biopolymères (essentiellement la lignine) dégradés, et dans un second temps, la polymérisation de ces polyphénols après transformation en composés quinoniques.

La théorie des polysaccharides [35,36] se justifie par la quantité importante de sucres et de composés azotés présents dans les sols. Les SH se formeraient suite à la polymérisation de sucres réducteurs et d'acides aminés. Les réactions mises en jeu sont néanmoins très lentes et rendent cette théorie très contestée.

Chacun des processus décrits ci-dessus serait susceptible de former des SH dans les sols. Bien qu'ils aient été décrits de façon indépendante, le déroulement simultané de plusieurs d'entre eux reste cependant envisageable.

## **2.4 Complexation des cations métalliques**

Le phénomène essentiellement mis en jeu dans la rétention des métaux polluants est celui de la complexation. Il a lieu majoritairement dans la solution du sol [4] et concerne les métaux sous la forme de cations, forme sous laquelle ils sont les plus disponibles dans cette phase. Les substances humiques portent des fonctions particulièrement complexantes vis-à-vis des cations métalliques dont les plus importantes sont les fonctions acide carboxylique et phénolique [40].

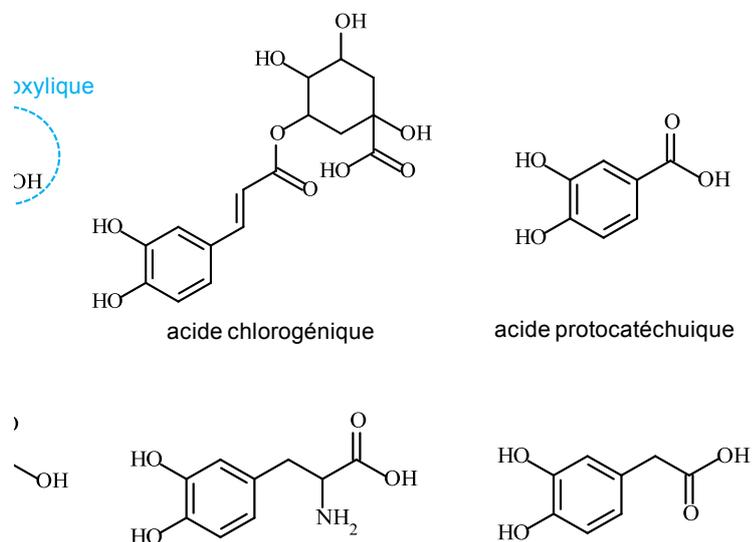
Les propriétés du milieu telles que le pH et la force ionique déterminent la forme sous laquelle se trouve le métal (spéciation), ainsi que l'ionisation des composés organiques (dissociation des groupements acides) [41]. Le phénomène de complexation est par conséquent régi par les conditions du milieu. Un cation métallique est par exemple plus mobile en milieu acide et a plutôt tendance à précipiter ou à s'adsorber sur des surfaces minérales à pH plus élevé [42].

## **3. Les systèmes modèles étudiés**

La compréhension du phénomène de rétention des métaux dans les sols amène à s'intéresser davantage aux interactions substances humiques-cations métalliques. L'étude de ces interactions est cependant très limitée par la taille macromoléculaire des SH, ainsi que par leur poly-fonctionnalité et leur grande hétérogénéité. Le recours à des molécules de tailles raisonnables présentant des fonctions récurrentes des SH [43-46] permet une étude à l'échelle moléculaire de ces interactions [47]. Il permet également une meilleure connaissance de la nature et du pouvoir complexant des sites impliqués.

Le choix de molécules organiques précurseurs ou fragments de la matière organique du sol apparaît tout à fait adapté [48-49] à cette démarche. Plusieurs molécules modèles ont été étudiées au laboratoire, dont des dérivés de l'acide cinnamique tels que l'acide caféique [50], l'acide chlorogénique [51] et l'acide protocatéchuique [52] (Fig. 5). Ces acides font partie de la famille des acides phénoliques qui représente jusqu'à 35% des SH [53]. Ils possèdent deux fonctions complexantes en compétition : la fonction catéchol et la fonction acide carboxylique (Fig. 5). Ces dernières sont particulièrement intéressantes car elles font partie des fonctions les plus complexantes des SH [54]. De plus, comme reporté

précédemment, elles contribuent à hauteur d'environ 50 % des atomes d'oxygène des acides fulviques et humiques. Les études réalisées jusqu'à présent au laboratoire ont porté sur la complexation de différents cations métalliques polluants, l'aluminium (III), le plomb (II), le zinc (II) [55].

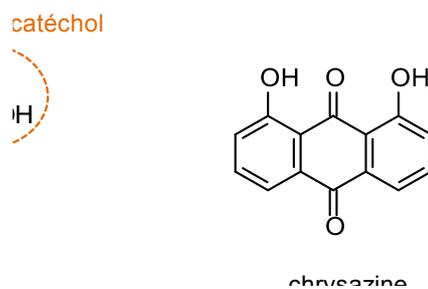


**Figure 5** – Structures des molécules modèles étudiées appartenant à la famille des dérivés de l'acide cinnamique.

Dans l'objectif d'une extrapolation des résultats à des macromolécules telles que les substances humiques, il convient de considérer un grand nombre de molécules modèles. Ceci permet également de juger de l'influence de l'environnement des sites de fixation sur le phénomène de complexation, ainsi qu'une comparaison des pouvoirs complexants de différentes fonctions vis-à-vis des cations métalliques étudiés.

Dans la première partie de notre travail, nous avons entrepris de poursuivre les recherches portant sur la complexation de deux des cations métalliques cités précédemment, Al(III) et Pb(II), par les dérivés de l'acide cinnamique. L'étude a également concerné un autre ion métallique, le cuivre (II). Les ligands choisis (Fig. 5) permettent de juger de l'influence sur la complexation de paramètres tels que la délocalisation électronique et la substitution. Le travail a été réalisé à un pH moyen (pH 5,5) de ceux relevés dans la plupart des sols (pH généralement compris entre 4 et 9).

La seconde partie de notre étude a porté sur la complexation des ions métalliques Al(III) et Pb(II) par d'autres ligands multi-sites, appartenant à la famille des dihydroxy-9,10-anthraquinones. Ces molécules présentent d'autres sites de fixation : les fonctions carbonyles et  $\beta$ -hydroxycétone (Fig. 6). Le travail a été réalisé dans le méthanol en raison de l'insolubilité des molécules dans l'eau.



**Figure 6** - Structures des molécules modèles étudiées appartenant à la famille des dihydroxy-9,10-anthraquinones.

## **Bibliographie**

- [1] Directive du Parlement Européen et du Conseil définissant un cadre pour la protection des sols et modifiant la directive 2004/35/CE, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2006:0232:FIN:FR:PDF>.
- [2] M. Van der Perk, *Soil and water contamination : from molecular to catchment scale*, Taylor & Francis ed., Londres, 2006.
- [3] D. Baize, *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*, Inra-Quae ed., Paris, 1997.
- [4] M.-C. Girard, C. Walter, J.-C. Rémy, J. Berthelin, J.-L. Morel, *Sols et environnement*, Dunod ed., Paris, 2005.
- [5] *L'eau douce une ressource précieuse*, <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/accueil.html>.
- [6] Pollution des sols : BASOL, 24/09/2012, <http://basol.environnement.gouv.fr/tableaux/home.htm>.
- [7] Les sites et sols pollués en 2012, [http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/documents/Produits\\_editoriaux/Publications/Le\\_Point\\_Sur/2012/lps142-2.pdf](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/documents/Produits_editoriaux/Publications/Le_Point_Sur/2012/lps142-2.pdf).
- [8] R. Calvet, *Le sol : propriétés et fonctions, Tome 2*, Dunod ed., Paris, 2003.
- [9] F. Guerold, J.-P. Boudot, G. Jacquemin, D. Vein, D. Merlet, J. Rouiller, *Biodivers. Conserv.*, 9 (2000) 767.
- [10] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bchmann, *Advanced inorganic chemistry*, NY: John Wiley and Sons ed., New York, 1999.
- [11] K.M. Elkins, D.J. Nelson, *Coord. Chem. Rev.*, 228 (2002) 205.
- [12] R.J. Lewis, *Hawley's condensed chemical dictionary*, John Wiley & Sons ed., New York, 2001.
- [13] S. Budavari, M.J. O'Neil, A. Smith, P.E. Heckelman, J.F. Kinneary, *The Merck index : an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, NJ : Merck ed., Whitehouse Station, 1996.
- [14] S.M. Saiyed, R.A. Yokel, *Food Addit. Contam.*, 22 (2005) 234.
- [15] M.G. Soni, S.M. White, W.G. Flamm, G.A. Burdock, *Regul. Toxicol. Pharm.*, 33 (2001) 66.
- [16] *Subcommittee on Flame-Retardant Chemicals, Toxicological Risks of Selected Flame-Retardant Chemicals, National Academy Press Ed., Washington, 2000.*
- [17] *Toxicological profile for aluminium*, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp22.pdf>.

- [18] Q.R. Smith, *A further evaluation of the aluminum hypothesis of Alzheimer's disease*, Proceedings, 2nd International Conference on Aluminum and Health, Tampa, 1992.
- [19] L.A. Smith, J.L. Means, A. Chen, B. Alleman, C.C. Chapman, J.S.J. Tixier, S.E. Brauning, A.R. Gavaskar, M.D. Royer, *Remedial options for metals-contaminated sites*, Taylor & Francis ed., 1995.
- [20] E. André, *Apport des méthodes de chimie quantique (DFT et TD-DFT) à l'étude des mécanismes de complexation des métaux par des molécules modèles des substances humiques*, Villeneuve d'Ascq, 2008.
- [21] E.E. Shea, *Lead regulations handbook*, MD : Government Institutes ed., Rockville, 1996.
- [22] C.A. Sutherland, E.F. Milner, *Lead*, in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, VCH ed., New York, 1990.
- [23] *Toxicological profile for lead*, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>.
- [24] S. Lin, S.-A. Hwang, E.G. Marshall, R. Stone, J. Chen, *Ann. Epidemiol.*, 6 (1996) 201.
- [25] C. McQuarrie, D.A. McQuarrie, P.A. Rock, *Chimie générale*, De Boeck ed., Belgique, 2000.
- [26] *Toxicological profile for copper*, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132-p.pdf>.
- [27] M.D. LaGrega, P.L. Buckingham, J.C. Evans, *Hazardous waste management*, New York, 1994.
- [28] M.-C. Girard, C. Walter, J.-C. Rémy, J. Berthelin, J.-L. Morel, *Sols et environnement*, Paris, 2011.
- [29] D.O. Hessen, L.J. Tranvik, *Aquatic humic substances : ecology and biogeochemistry*, Springer ed., Berlin, 1998.
- [30] F.J. Stevenson, *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, Wiley ed., 1994.
- [31] P. MacCarthy, J.A. Rice, *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, John Wiley and Sons ed., New York, 1985.
- [32] R.S. Cameron, B.K. Thornton, R.S. Swift, A.M. Posner, *J. Soil Sci.*, 23 (1972) 394.
- [33] J.A. Rice, P. MacCarthy, *Org. Geochem.*, 17 (1991) 635.
- [34] R. Calvet, *Le sol : propriétés et fonctions, Tome 1*, Dunod ed., Paris, 2003.
- [35] M. Schnitzer, S.U. Khan, *Soil organic matter, Volume 8*, Elsevier Science ed., 1978.
- [36] P. MacCarthy, *Soil Science*, 166 (2001) 738.
- [37] A. Piccolo, *Soil Science*, 166 (2001) 810.

- [38] R. Sutton, G. Sposito, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 9009.
- [39] S.A. Waksman, *Soil Science*, 34 (1932) 43.
- [40] M. Fukushima, S. Tanaka, K. Hasebe, M. Taga, H. Nakamura, *Analytica Chimica Acta*, 302 (1995) 365.
- [41] J.S. Rieuwerts, I. Thornton, M.E. Farago, M.R. Ashmore, *Chem. Spec. Bioavailab.*, 10 (1998) 61.
- [42] D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, *J. Hydraulic Eng.*, 113 (1987) 430.
- [43] H.B. Bradl, *J. Colloid Interface Sci.*, 277 (2004) 1.
- [44] G. Brunelot, P. Adrian, J. Rouiller, B. Guillet, F. Andreux, *Chemosphere*, 19 (1989) 1413.
- [45] T. Karlsson, K. Elgh-Dalgren, E. Björn, U. Skyllberg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71 (2007) 604.
- [46] J. Sebastia, J. Labanowski, I. Lamy, *Chemosphere*, 68 (2007) 1245.
- [47] R.M. Town, H. Kipton J. Powell, *Anal. Chim. Acta*, 279 (1993) 221.
- [48] P.A.W. Van Hees, D.L. Jones, L. Nyberg, S.J.M. Holmström, D.L. Godbold, U.S. Lundström, *Soil Biol. Biochem.*, 37 (2005) 517.
- [49] P.A.W. Van Hees, S.I. Vinogradoff, A.C. Edwards, D.L. Godbold, D.L. Jones, *Soil Biol. Biochem.*, 35 (2003) 1015.
- [50] J.P. Cornard, C. Lapouge, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 4470.
- [51] J.-P. Cornard, C. Lapouge, L. Dangleterre, C. Allet-Bodelot, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 12475.
- [52] E. André, J.-P. Cornard, C. Lapouge, *Chem. Phys. Lett.*, 434 (2007) 155.
- [53] H. Zhang, R. Zhou, L. Li, J. Chen, L. Chen, C. Li, H. Ding, L. Yu, L. Hu, H. Jiang, X. Shen, *J. Biol. Chem.*, 286 (2011) 1868.
- [54] Y.-L. Chen, H.-F. Lu, F.-M. Hung, A.-C. Huang, S.-C. Hsueg, C.-M. Liu, J.-S. Yang, C.-C. Yu, J.-H. Chiang, C.-C. Lu, T.-H. Chiu, J.-G. Chung, *In Vivo*, 25 (2011) 393.
- [55] L. Dangleterre, *Apport des spectroscopies moléculaires à l'étude des mécanismes de fixation des ions métalliques polluants par les substances humiques. Complexation de Al(III), Pb(II) et Zn(II) par des systèmes modèles*, Villeneuve d'Ascq, 2007.



## *CHAPITRE II*

### *TECHNIQUES ET MISES EN ŒUVRE EXPÉRIMENTALES*



## CHAPITRE II : TECHNIQUES ET MISES EN ŒUVRE EXPERIMENTALES

---

1. Techniques spectroscopiques électroniques.....	47
1.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	47
1.1.1 Principe et loi de Beer-Lambert .....	47
1.1.2 Instrumentation et spectres d'absorption.....	49
1.2 Spectroscopie de fluorescence.....	49
1.2.1 Principe.....	49
1.2.2 Instrumentation et spectres de fluorescence.....	51
2. Dispositif expérimental .....	52
3. Exploitation des données expérimentales.....	53
3.1 Méthode des rapports molaires.....	53
3.2 Analyse chimiométrique.....	55
4. Calculs de chimie quantique.....	56
4.1 Equation de Schrödinger et sa résolution .....	57
4.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité et énergie d'échange-corrélation .....	58
4.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps .....	60
4.4 Méthodes utilisées .....	61
Bibliographie.....	62



## 1. Techniques spectroscopiques électroniques

Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique, plusieurs processus peuvent être mis en jeu. L'échange d'énergie se fait par des photons porteurs d'une énergie  $h\nu$ ,  $h$  étant la constante de Planck ( $6,62 \times 10^{-34}$  J.s) et  $\nu$  la fréquence de la radiation. Cette dernière varie (Figure 1) suivant la technique utilisée, c'est-à-dire les informations que l'on souhaite obtenir (niveaux énergétiques mis en jeu, structure, environnement, composition, etc.).

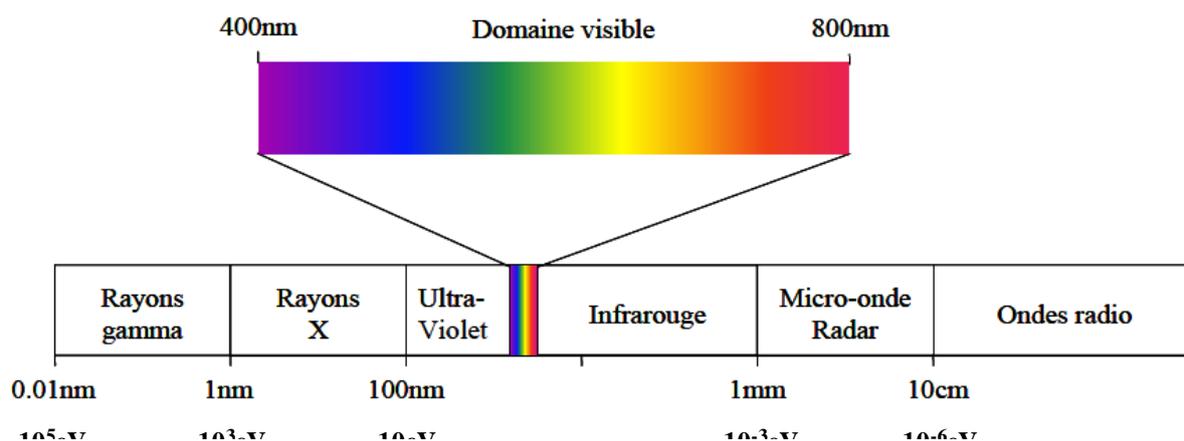


Figure 1 – Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie.

### 1.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

#### 1.1.1 Principe et loi de Beer-Lambert

La molécule passe d'un état fondamental à un état électronique excité après absorption d'un photon d'énergie correspondant au domaine UV-visible. La transition électronique a lieu entre des orbitales moléculaires de type  $\sigma$  (associations d'orbitales atomiques s ou p ayant leurs axes de symétrie colinéaires),  $\pi$  (associations d'orbitales atomiques p se recouvrant

latéralement) ou n (paire d'électrons non liants localisés sur des hétéroatomes). Pour un état électronique donné, l'ordre croissant des énergies de ces orbitales est généralement  $\sigma < \pi < n$ , expliquant ainsi celui des transitions électroniques généralement observé :  $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ . En spectroscopie d'absorption, seules les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont observables, correspondant à un rayonnement UV-visible, les autres transitions nécessitent un rayonnement trop énergétique [1]. Les spectres d'absorption sont composés de bandes larges s'expliquant par de nombreuses transitions de longueurs d'onde voisines vers des niveaux vibrationnels excités très proches en énergie.

Lorsqu'une solution est placée sur le trajet d'un rayonnement, ce dernier peut être en partie absorbé. La mesure de l'absorbance  $A(\lambda)$  ou de la transmittance  $T(\lambda)$  permet de rendre compte de l'efficacité de cette absorption :

$$A(\lambda) = \log \frac{1}{T(\lambda)} = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$$

où  $I_0(\lambda)$  est l'intensité du faisceau incident et  $I(\lambda)$  l'intensité du faisceau transmis.

$A(\lambda)$  dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ , de la nature et de la concentration  $c$  (exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) de la substance analysée, ainsi que de l'épaisseur traversée  $l$  de la solution (généralement 1 cm). La loi de Beer-Lambert permet de décrire la relation existant entre  $A(\lambda)$  et ces différents paramètres :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lc$$

où  $\varepsilon(\lambda)$  est le coefficient d'extinction molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) caractéristique de la substance analysée. Cette loi n'étant valable que dans un domaine de linéarité, les concentrations des espèces étudiées sont choisies de sorte à conserver la proportionnalité entre  $A(\lambda)$  et  $c$ . Il convient notamment de travailler avec des solutions diluées afin que  $A(\lambda)$  soit inférieure à 2, c'est-à-dire qu'il y ait au minimum 1% de transmittance.

Lors de l'absorption, la molécule peut être représentée par un dipôle oscillant. L'absorption peut alors être décrite par une force d'oscillateur (sans dimension) telle que [2] :

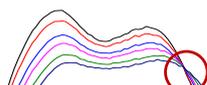
$$f = 2303 \frac{mc^2}{N_A \pi e^2 n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{4,32 \cdot 10^{-9}}{n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

où  $m$  et  $e$  sont respectivement la masse et la charge de l'électron,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $n$  l'indice de réfraction,  $\bar{\nu}$  le nombre d'onde et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

### 1.1.2 Instrumentation et spectres d'absorption

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary UV 100 Bio (Varian) entre 200 et 800 nm avec une résolution spectrale de 1 nm.

L'enregistrement de faisceau de spectres d'absorption laisse parfois apparaître des spectres passant par un même point, appelé point isobestique. La présence de tels points indique l'existence d'un unique équilibre entre deux espèces absorbantes en solution, possédant le même coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde correspondante. Lors de la complexation d'Al(III) par l'acide caféique (Fig. 2), des points isobestiques sont observés pour des faibles quantités d'Al(III) ajoutées.



**Figure 2** – Spectres d'absorption UV-visible enregistrés pour des faibles quantités d'Al(III) ajoutées à une solution d'acide caféique à pH 5,5. Les points isobestiques sont signalés par des cercles rouges foncés.

## 1.2 Spectroscopie de fluorescence

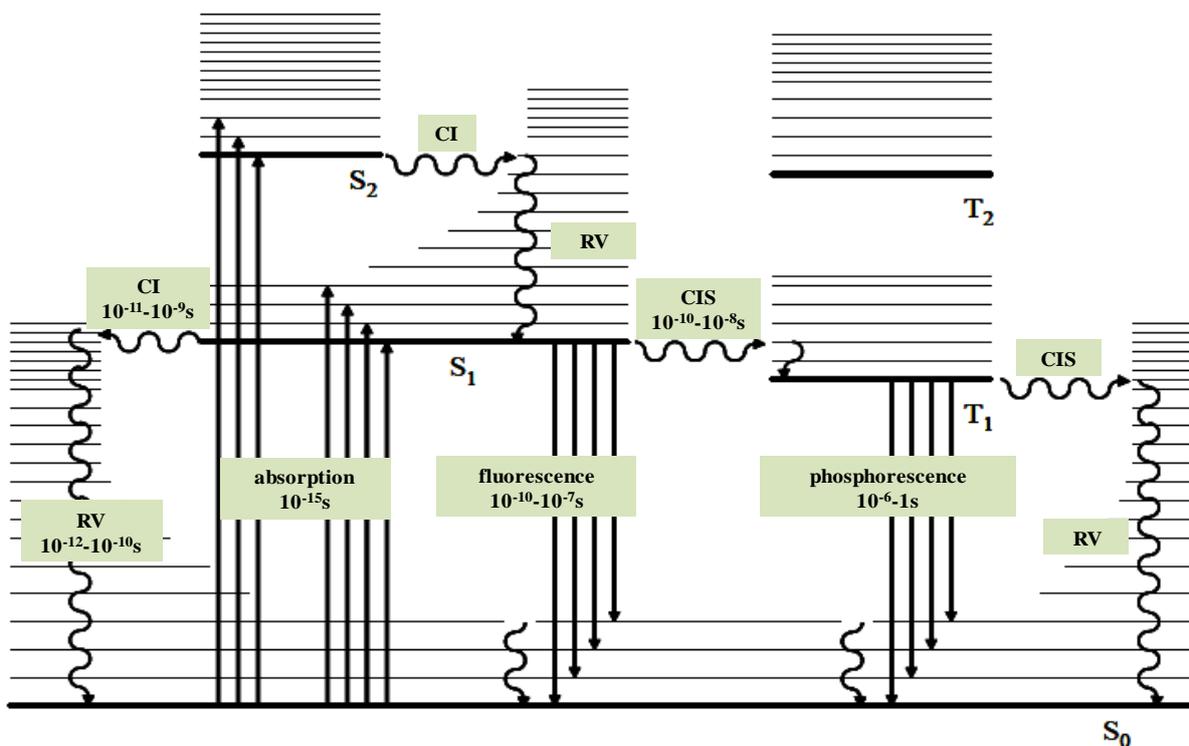
### 1.2.1 Principe

Après absorption de photons, plusieurs voies sont possibles pour le retour de la molécule excitée à l'état fondamental, dont l'émission de photons [2]. Lorsque l'émission est précédée d'une désexcitation non radiative, on parle de photoluminescence, ce qui est le cas de la fluorescence et de la phosphorescence. L'état à partir duquel se fait la désexcitation par

émission radiative permet de différencier les deux phénomènes : singulet excité en fluorescence et triplet excité en phosphorescence.

Dans le cas de la fluorescence, deux types d'émission se distinguent lorsque la longueur d'onde de la radiation émise  $\lambda_{em}$  et celle de la radiation incidente  $\lambda_{exc}$  sont comparées. Si  $\lambda_{em} = \lambda_{exc}$ , la fluorescence est dite de résonance. Dans le cas général, on parle de déplacement Stokes et  $\lambda_{em} > \lambda_{exc}$  (notre cas). Une espèce fluorescente sera détectée d'autant plus facilement que ce déplacement est grand.

Des phénomènes non radiatifs tels que la conversion interne (CI) et le croisement intersystème (CIS) peuvent aussi se produire. La CI est une transition entre deux états électroniques de même multiplicité de spin suivie d'une relaxation vibrationnelle (RV) conduisant au plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique concerné. Le CIS est une transition entre deux états de spin différents également suivie d'une RV. Les temps caractéristiques de ces différents mécanismes (Fig. 3), ainsi que la proximité de niveaux électroniques et le recouvrement de leurs niveaux vibrationnels possibles, expliquent la mise en compétition de la fluorescence avec ces derniers.



**Figure 3** – Diagramme de Perrin-Jablonski dans le cas d'un atome et temps caractéristiques des processus d'absorption, de fluorescence, de phosphorescence, de conversion interne CI, de croisement intersystème CIS et de relaxation vibrationnelle RV. Les états singulets et triplets sont respectivement notés  $S_i$  et  $T_i$ .

Par ailleurs, la fluorescence est une technique particulièrement intéressante de part sa haute sensibilité (partie par milliard), sa spécificité par rapport à une substance et à son environnement [1]. La plupart des molécules fluorescentes sont aromatiques ou insaturées.

Les orbitales moléculaires mises en jeu sont du même type qu'en absorption et le rendement quantique de fluorescence  $\Phi_f = \frac{\text{nombre de molécules fluorescentes}}{\text{nombre de molécules excitées}}$  le plus élevé est observé pour la transition  $\pi^* \rightarrow \pi$ . L'intensité de fluorescence  $I_f$  est également directement proportionnelle à l'intensité du rayonnement incident  $I_0$ , à la longueur du trajet optique  $l$ , à la concentration  $c$  de la molécule et au coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  :  $I_f \sim 2,3 \cdot \Phi_f \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c$ .

Lorsque l'intensité de fluorescence diminue par relaxation non radiative, on parle d'extinction (ou quenching) de fluorescence. Dans le cas où la désexcitation a lieu par contact avec une autre molécule, il s'agit de quenching dynamique. Il est également possible d'observer un quenching lors de la formation de complexes non fluorescents, le quenching est alors dit statique.

### 1.2.2 Instrumentation et spectres de fluorescence

Un spectrofluorimètre est généralement composé d'une source lumineuse permettant un rayonnement continu et de deux monochromateurs (Fig. 4) permettant de sélectionner la longueur d'onde d'excitation (monochromateur d'excitation) ou d'émission de fluorescence (monochromateur d'émission). La fluorescence est collectée à  $90^\circ$  par rapport au faisceau incident pour limiter les interférences avec ce dernier. Au cours de nos expériences, nous avons utilisé un spectrofluorimètre Fluoromax 3 (Jobin Yvon) avec une lampe Xenon comme source lumineuse.

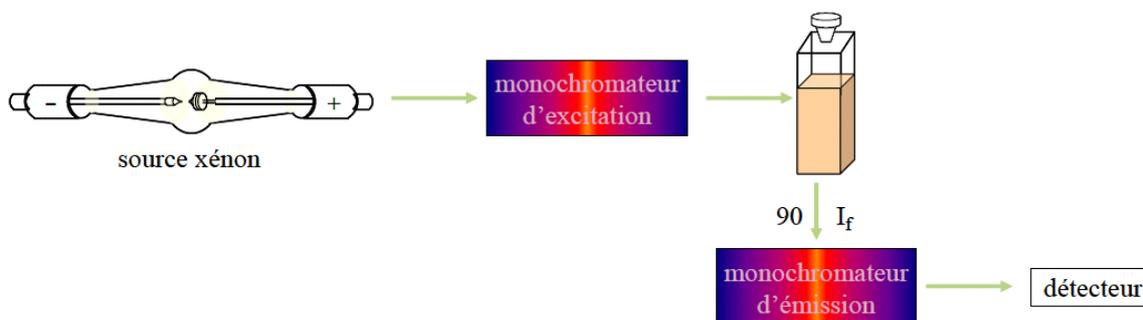


Figure 4 – Principe d'un spectrofluorimètre.

La possibilité de balayer ou de sélectionner une longueur d'onde  $\lambda$  autant pour l'excitation ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) que pour l'émission ( $\lambda_{\text{ém}}$ ) permet l'acquisition de plusieurs types de spectres. Les spectres d'émission consistent à balayer en  $\lambda_{\text{ém}}$  à une  $\lambda_{\text{exc}}$  donnée, contrairement aux spectres d'excitation consistant à balayer en  $\lambda_{\text{exc}}$  à une  $\lambda_{\text{ém}}$  donnée. Le balayage à la fois en  $\lambda_{\text{exc}}$  et en  $\lambda_{\text{ém}}$  avec une différence  $\Delta\lambda = \lambda_{\text{ém}} - \lambda_{\text{exc}}$  constante permet l'obtention de spectres synchrones, alors que l'acquisition de spectres d'émission à différentes  $\lambda_{\text{exc}}$  permet l'obtention de matrices excitation-émission.

Lors de notre étude, seule l'utilisation des deux premiers types de spectres a été nécessaire. Les spectres synchrones et les matrices sont plus particulièrement intéressants lorsque les bandes d'émission de deux composés sont très proches ou lorsqu'on souhaite connaître la zone de plus forte intensité de fluorescence de la substance analysée. Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés respectivement entre 290 et 800 nm et entre 200 et 600 nm, avec une résolution spectrale pouvant varier entre 3 et 5 nm et un temps d'acquisition entre 0,1 et 1 seconde.

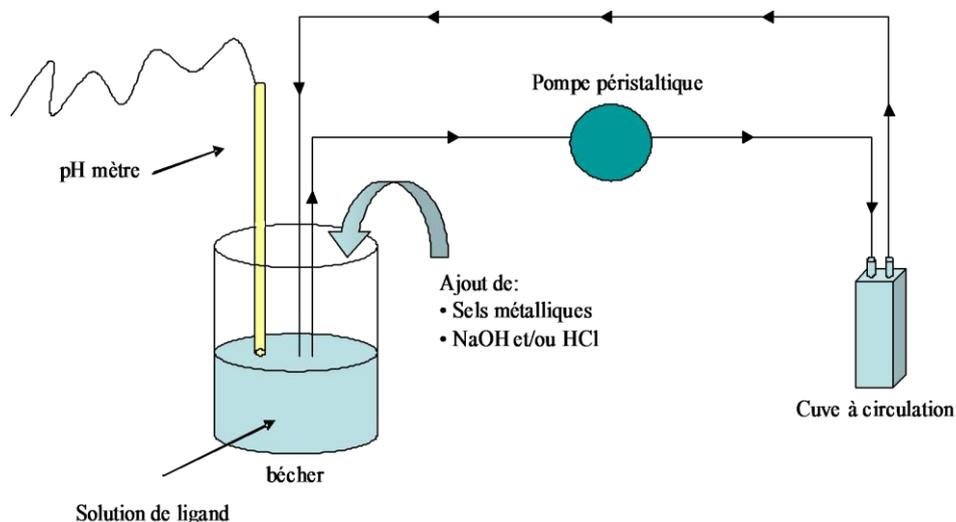
De même qu'en absorption UV-visible, il est également possible d'observer des spectres d'émission de fluorescence passant par un même point lors de l'ajout de sel métallique à une solution de ligand, à condition que les deux espèces soient fluorescentes. Ces points sont dits isoémissifs.

## **2. Dispositif expérimental**

Une solution de sel métallique M est ajoutée au moyen d'une burette automatique (Schott) à une solution de ligand L sous agitation magnétique (Fig. 5) à 20°C et à pression atmosphérique. La variation de volume (même faible) engendrée par l'ajout du sel métallique a été prise en compte en corrigeant chaque spectre de l'effet de dilution. Les concentrations utilisées lors des expériences sont les suivantes :

- $1.10^{-5} < C_L < 3,5.10^{-4} \text{ M}$  ;
- $1.10^{-3} < C_{\text{Al(III)}} < 3,5.10^{-2} \text{ M}$  ;
- $2,5.10^{-4} < C_{\text{Pb(II)}} < 3,5.10^{-2} \text{ M}$  ;
- $5.10^{-4} < C_{\text{Cu(II)}} < 3,5.10^{-2} \text{ M}$ .

La force ionique est fixée à 0,1 M (NaCl) et le pH à 5,5 (NaOH et HCl). Lorsque la complexation est étudiée en milieu méthanolique pour des raisons d'insolubilité, la mesure du pH (pH apparent) permet de rendre compte d'une éventuelle déprotonation. Un système de circulation constitué d'une cuve en quartz (Hellma) et d'une pompe péristaltique (Minipuls II, Gilson) permet le suivi de la complexation par absorption UV-visible et/ou par fluorescence.



**Figure 5** – Montage expérimental permettant le suivi de la complexation par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence.

### 3. Exploitation des données expérimentales

#### 3.1 Méthode des rapports molaires

Parmi les méthodes les plus utilisées pour déterminer les stœchiométries  $x:y$  des complexes d'ions métalliques  $M_xL_y$  tel que  $xM + yL \rightleftharpoons M_xL_y$  [3], on peut citer :

- la méthode des variations continues qui consiste à faire varier le rapport molaire

$$R = \frac{\text{nombre de moles de M}}{\text{nombre de moles de L}}$$

en conservant le volume et le nombre de moles total constants.

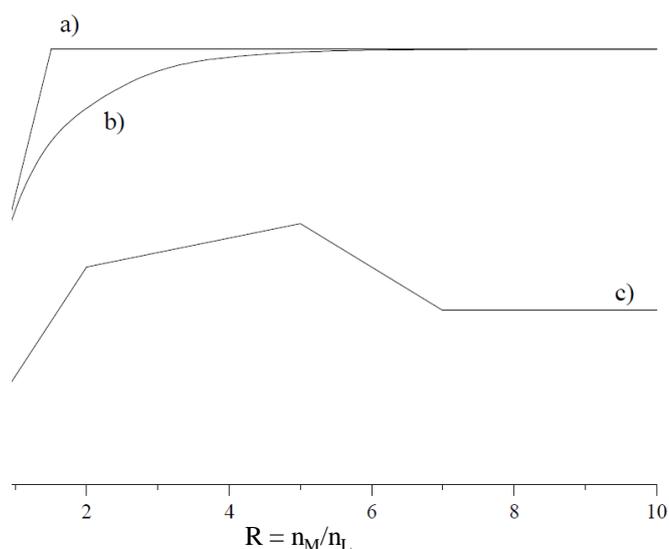
La fonction de Job  $[A_{\text{solution complexée}}(\lambda_{\text{max}}) - A_L(\lambda_{\text{max}})]$  est ensuite tracée en fonction de la fraction molaire en ligand libre  $x_L$ ,  $A(\lambda_{\text{max}})$  étant l'absorbance aux longueurs d'onde des maxima du ligand libre ou du complexe. La valeur  $x_L$  correspondant au maximum de la fonction de Job indique la stœchiométrie du complexe formé. Par exemple,  $x_L = 0,5$  indique une stœchiométrie 1:1, soit un complexe ML.

- la méthode des rapports molaires qui consiste à faire varier la concentration de M (ou de L) en maintenant la concentration totale de L (ou de M) constante.  $A(\lambda_{\max})$  est ensuite tracée en fonction de R et la stœchiométrie du complexe formé est repérée par la valeur de R correspondant à l'intersection des pentes (Fig. 6).

Dans notre étude, la méthode choisie est celle des rapports molaires car elle permet de suivre la formation successive de plusieurs complexes, à condition que ces derniers aient des coefficients d'extinction molaire différents et des constantes de formation suffisamment éloignées pour éviter le recouvrement des équilibres. Le suivi de la complexation peut se faire par un dosage de L par M. La méthode des variations continues est davantage adaptée pour la formation d'un complexe unique, des réactions pratiquement complètes ou des complexes peu stables. Elle nécessite la préparation d'une solution pour chaque rapport molaire afin de travailler à volumes constants, et par conséquent un temps de manipulation plus important.

Dans le cas de la méthode des rapports molaires, lorsque  $A(\lambda_{\max})$  est tracée en fonction de R, l'allure de la courbe diffère selon que :

- un complexe unique ayant une constante de formation élevée se forme. La stœchiométrie  $x:y$  est directement repérée par la valeur de R correspondant à l'intersection des deux pentes composant la courbe (Fig. 6a).
- un complexe unique ayant une constante de formation plus faible se forme. La pente observée varie graduellement jusqu'à obtention d'un plateau pour des R élevés, lorsque l'absorbance ne varie plus. La stœchiométrie est alors repérée par la valeur de R correspondant à l'intersection des deux tangentes à la courbe (Fig. 6b).
- plusieurs complexes ayant des constantes de formation distinctes se forment. La courbe est constituée de plusieurs segments de droite et les stœchiométries sont repérées par les valeurs de R correspondant aux changements de pentes (Fig. 6c).



**Figure 6** – Allure attendue de la courbe  $A(\lambda_{\max})$  en fonction du rapport molaire  $R$  dans le cas de la formation d'un complexe unique de constante de formation élevée (a) ou plus faible (b), et de la formation successive de trois complexes de constantes d'équilibre distinctes (c).

### 3.2 Analyse chimométrique

La chimométrie permet d'extraire le maximum d'informations à partir de mesures et de données issues d'analyses chimiques à l'aide d'outils mathématiques et de méthodes statistiques [4]. Les données expérimentales dont nous disposons étant des faisceaux de spectres, nous avons choisi une technique d'analyse chimométrique se basant sur la variation du signal enregistré et permettant d'extraire à la fois le profil de concentrations, c'est-à-dire l'évolution des concentrations de chaque espèce présente en solution au cours du dosage, et le spectre pur de chacune d'entre elles si celles-ci sont absorbantes (ou fluorescentes). Afin d'obtenir ces informations, nous avons utilisé deux logiciels, Specfit/32 [5] et Reactlab Equilibria [6], fonctionnant tous les deux selon les principes suivants :

- 1) détermination du rang chimique correspondant au nombre de spectres linéairement indépendants et donc au nombre d'espèces absorbantes présentes dans le milieu, par décomposition en valeurs singulières (SVD) de la matrice de données  $D$  et en tenant compte du bruit expérimental. Une valeur significative est associable à une espèce chimique alors qu'une valeur quasiment nulle représente du bruit (Fig. 7).
- 2) estimation initiale d'une matrice de profil de concentrations  $C$  par un algorithme appelé analyse factorielle évolutive (ou Evolving Factor Analysis (EFA)) [7-9].

- 3) calcul par moindres carrés de la matrice de spectres  $S$  à partir des matrices  $D$  et  $C$  tel que  $S = DC(C^T C)^{-1}$ .
- 4) calcul par moindres carrés à partir d'une nouvelle estimation de  $C^T$ .
- 5) reconstruction de  $D$  tel que  $D = SC^T + E$  et estimation de la matrice d'erreur résiduelle  $E$ .
- 6) retour à l'étape 3) si la convergence n'est pas atteinte.

Composante principale	Valeur singulière
1	<b>37,0492</b>
2	<b>7,83226</b>
3	<b>1,68357</b>
4	0,07163
5	0,03779
6	0,02653
7	0,02013
8	0,01498
9	0,01342

**rang 3**

**Figure 7** – Exemple de valeurs singulières obtenues à partir d'une matrice  $D$  expérimentale. Les valeurs en gras correspondent aux valeurs associées au signal, les autres valeurs au bruit.

Plusieurs modèles de complexation sont proposés afin de trouver celui décrivant au mieux les données expérimentales. Ils comprennent des complexes dont la stœchiométrie a été déterminée par la méthode des rapports molaires, des espèces absorbantes (ligand libre, cation métallique, complexes) affectées des spectres obtenus par EFA et une constante de formation de départ affectée à chaque complexe ensuite affinée lors du calcul par moindres carrés.

Cette méthode permet d'accéder aux spectres des espèces pures présentes en solution, ainsi qu'aux profils de concentrations. A partir de ces derniers, les constantes conditionnelles de stabilité  $\beta_{x,y} = \frac{[M_x L_y]}{[M]^x [L]^y}$  associées aux équilibres de complexation :  $xM + yL \rightleftharpoons M_x L_y$  sont ensuite calculées.

#### 4. Calculs de chimie quantique

Parmi les méthodes de calculs de chimie quantique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou Density Functional Theory (DFT)) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (ou Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT)) sont les

plus adaptées pour étudier les systèmes chimiques de grande taille, tout en prenant en compte les effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante. Nous y avons eu recours pour obtenir des informations telles que la conformation la plus stable des molécules, le mode et le site de fixation de l'ion métallique, ainsi que sa sphère de coordination. La confrontation des spectres électroniques calculés pour les structures les plus stables avec les spectres expérimentaux se révèle intéressante pour déterminer le site de fixation, en particulier lorsque plusieurs fonctions complexantes sont mises en compétition.

#### 4.1 Equation de Schrödinger et sa résolution

L'étude de la structure électronique des atomes et des molécules se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (cas stationnaire) :

$$\hat{H}.\Psi = E.\Psi$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du système,  $\Psi$  la fonction d'onde dépendant des coordonnées spatiales et de spin de chaque particule et  $E$  l'énergie. L'opérateur  $\hat{H}$  peut être défini par une somme d'opérateurs :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

où  $\hat{T}_e$  et  $\hat{T}_N$  correspondent respectivement aux opérateurs énergies cinétiques des électrons et des noyaux,  $\hat{V}_{Ne}$ ,  $\hat{V}_{ee}$  et  $\hat{V}_{NN}$  respectivement aux opérateurs énergies potentielles électrostatiques noyaux-électrons, électrons-électrons et noyaux-noyaux. Pour un système de  $n$  électrons (de charge  $e$ , de masse  $m_e$  et de coordonnées  $\mathbf{r}_i$ ) et  $N$  noyaux (de charge  $Z_j$ , de masse  $m_j$  et de coordonnées  $\mathbf{R}_j$ ) :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{1 \leq i < i' \leq n} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} + \sum_{1 \leq j < j' \leq N} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}$$

L'équation de Schrödinger ne peut cependant être résolue de façon exacte que dans les cas des atomes d'hydrogène et hydrogénoïdes. Afin de palier à ce problème, des approximations ont été proposées.

#### Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [10] consiste à étudier l'évolution des électrons dans un champ fixe créé par les noyaux, étant donné la masse bien plus importante

des noyaux par rapport à celle des électrons. Ceci permet de considérer les coordonnées  $\mathbf{R}_j$  des noyaux comme des paramètres et non plus des variables, et par conséquent de ne s'intéresser qu'à la solution de l'hamiltonien électronique :

$$\widehat{H}_{\text{elec}} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{\text{Ne}} + \widehat{V}_{\text{ee}} = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{1 \leq i < i' \leq n} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}$$

### Approximation orbitalaire

L'approximation orbitalaire permet de simplifier le système en séparant les coordonnées des électrons et en associant à chacun d'entre eux une fonction monoélectronique  $\Phi_i$  appelée orbitale moléculaire (OM) telle que :

$$\Psi(1,2\dots i\dots n) = \Phi_1(1) \Phi_2(2)\dots \Phi_i(i)\dots \Phi_n(n)$$

$$\widehat{H}(i) \cdot \Phi_i = E_i \cdot \Phi_i$$

Ces OM sont orthogonales et normalisées :  $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$ , où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker et vaut 0 (condition d'orthogonalité) ou 1 (condition de normalisation).

### Effets de solvant

Les calculs sont réalisés par défaut en phase gazeuse. Il est cependant nécessaire de tenir compte du solvant étant donné les interactions solvant-soluté souvent non négligeables. Pour cela et pour des raisons de temps de calculs, il est possible de le remplacer par un continuum plutôt que de le considérer molécule par molécule. Le modèle que nous avons utilisé est celui du milieu continu polarisable (ou Polarizable Continuum Model (PCM)). Cette méthode de type SCRF (Self-Consistent Reaction Field, ou champ de réaction auto-cohérent) considère le solvant comme un milieu homogène caractérisé par quelques unes de ses propriétés telles que la constante diélectrique, ainsi que la présence d'une cavité autour de la molécule dans laquelle le solvant ne peut pénétrer.

## 4.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité et énergie d'échange-corrélation

Cette approche initiée par Thomas [11] et Fermi [12] consiste à trouver l'énergie du système en se basant sur la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , fonction des coordonnées  $\mathbf{r}$  des

électrons. D'après Hohenberg et Kohn [13], il est possible d'obtenir n'importe quelle propriété électronique d'un système à partir de  $\rho(r)$ , dont son énergie  $E_{\text{exacte}} = T[\rho] + E_{\text{Ne}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho]$ . La DFT utilise les fonctionnelles reliant l'énergie électronique totale à la distribution de densité électronique.

L'expression délicate des différents termes a conduit Kohn et Sham [14] à introduire des fonctions d'onde monoélectroniques  $\Phi_i$  orthonormales pour décrire  $\rho(r)$  comme  $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2$ . Ceci permet de réécrire l'énergie :

$$E_{\text{elec}}[\rho] = T_S[\rho] + V_{\text{Ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

où  $T_S$  représente l'énergie cinétique électronique,  $V_{\text{Ne}}$  le potentiel fixe des noyaux,  $J$  l'interaction coulombienne et où toutes les approximations sont rejetées dans le terme d'échange-corrélation  $E_{\text{xc}}$ .

Le challenge de la DFT est de trouver des expressions analytiques pour  $E_{\text{xc}}$  pour déterminer un ensemble orthonormal d'orbitales minimisant l'énergie. Afin d'estimer ce terme, différents niveaux d'approximation ont été proposés.

### Approximation de densité locale

L'approximation de densité locale (ou Local Density Approximation (LDA)) constitue la façon la plus facile d'obtenir une expression de la fonctionnelle échange-corrélation  $V_{\text{xc}}$  [15]. Elle est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et considère que l'énergie ne dépend que de la valeur de  $\rho$  en chaque point de l'espace. L'énergie totale d'échange-corrélation s'obtient en intégrant sur tout l'espace :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(r)] dr$$

où  $\varepsilon_{\text{xc}}$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron qui est fonction de la densité du gaz uniforme d'électrons.

### Correction de gradient

La plupart des molécules constituent des systèmes dans lesquels la non-homogénéité de la densité est importante et nécessitent des approximations supplémentaires. La méthode la

plus courante est d'utiliser des fonctionnelles dépendant de  $\rho(r)$  et du gradient de  $\rho(r)$  en chaque point de l'espace. Parmi les fonctionnelles corrigées les plus connues et utilisées, on peut citer celles proposées par Becke [16] pour l'échange et Lee-Yang-Parr [17] pour la corrélation.

### Fonctionnelles hybrides

Une autre voie d'amélioration est d'introduire une certaine proportion de la partie échange  $E_x^{\text{HF}}$  obtenue dans le cadre de la théorie Hartree-Fock (HF) qui est connue exactement. Ces fonctionnelles dites hybrides ont une forme du type  $E_{xc}^{\text{hybride}} = a_{\text{HF}} \cdot E_x^{\text{HF}} + a_{\text{DFT}} \cdot E_{xc}^{\text{DFT}}$ , où  $a$  est un coefficient dont la valeur peut être fixée soit *a priori* soit par paramétrage de données expérimentales.

### 4.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

La TD-DFT permet de décrire la déformation du nuage électronique d'un système soumis à une perturbation dépendante du temps (champ électrique dans notre cas). Cette méthode se base sur le théorème de Runge et Gross [18] qui est l'équivalent des théorèmes d'Hohenberg-Kohn pour le cas stationnaire.

Les fonctionnelles d'échange-corrélation n'ont *a priori* pas de raison d'être les mêmes que dans le cas stationnaire. Cependant, l'approximation adiabatique consiste à négliger tout effet mémoire en ne prenant en compte que la densité instantanée afin de déterminer un  $V_{xc}$  local dans le temps  $V_{xc}[\rho(r,t)] \approx V_{xc}[\rho(r)]$ . Cette approximation n'est valide que pour des potentiels variant très lentement dans le temps (transformations adiabatiques), hypothèse que l'on supposera toujours vérifiée.

La théorie de la réponse linéaire permet d'obtenir la dépendance temporelle de propriétés à partir des solutions du système indépendant du temps, en appliquant à un système connu une perturbation dépendante du temps de faible intensité. Ceci permet de ne prendre en compte que la composante linéaire de la réponse et ainsi de simplifier les expressions des phénomènes étudiés.

#### **4.4 Méthodes utilisées**

Pour chaque molécule modèle étudiée, les différentes structures possibles ont été optimisées par DFT et les transitions électroniques correspondant à chacune d'entre elles calculées par TD-DFT. Dans un premier temps, parmi différents modèles proposés (fonctionnelles, bases), la comparaison des spectres expérimental et théoriques permet de valider celui décrivant au mieux le ligand libre. Dans un second temps, ce dernier modèle est utilisé pour déterminer la structure de la molécule lorsqu'un ion métallique (Al(III), Pb(II) ou Cu(II)) est fixé sur l'une des fonctions complexantes. La comparaison des différents spectres calculés et du spectre expérimental permet alors de conclure quant à la structure, au site et au mode de fixation du cation métallique, à son environnement et à l'état de protonation de la molécule.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du programme Gaussian (G03) avec la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP [17,19] et la base 6-311+G(d,p) incluant des fonctions diffuses et de polarisation pour prendre en compte les interactions longue distance et les liaisons hydrogène intramoléculaires du ligand.

Pour reproduire les spectres d'absorption UV-vis, les transitions électroniques ont été calculées pour des mono-excitations sur les 40 premiers états excités et traités en TD-DFT. Seules les transitions présentant des valeurs de force d'oscillateur  $f > 0,1$  ont été considérées. Les orbitales moléculaires impliquées dans les principales transitions électroniques calculées ont été représentées en utilisant le programme GaussView 3.00. Les effets de solvant ont été introduits par la méthode SCRF via le modèle PCM (Polarized Continuum Model).

**Bibliographie**

- [1] E. Biémont, *Spectroscopie moléculaire : structures moléculaires et analyse spectrale*, De Boeck ed., Bruxelles, 2008.
- [2] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, De Boeck ed., Bruxelles, 2004.
- [3] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Chimie analytique*, De Boeck & Larcier ed., Paris, 1997
- [4] B.R. Kowalski, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 112R.
- [5] Specfit Global Analysis System, Spectrum software Associates, Marlborough, MA, USA.
- [6] Reactlab Equilibria, version 1.00. Jplus Consulting Pty Ltd, Australie.
- [7] H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer, A.D. Zuberbühler, *Talanta*, 33 (1986) 943.
- [8] H. Gampp, M. Maeder, A.D. Zuberbühler, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 7 (1988) 111.
- [9] M. Maeder, A.D. Zuberbuehler, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 2220.
- [10] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84 (1927).
- [11] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23 (1927).
- [12] E. Fermi, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.*, 48 (1928) 73.
- [13] P. Hogenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 136B (1964).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133.
- [15] P.A.M. Dirac, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [16] A.D. Becke, *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.*, 38 (1988) 3098.
- [17] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 37 (1988).
- [18] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 52 (1984) 997.
- [19] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993).

## *CHAPITRE III*

# *COMPLEXATION PAR LES DERIVÉS DE L'ACIDE CINNAMIQUE*



## CHAPITRE III : COMPLEXATION PAR LES DERIVES DE L'ACIDE CINNAMIQUE

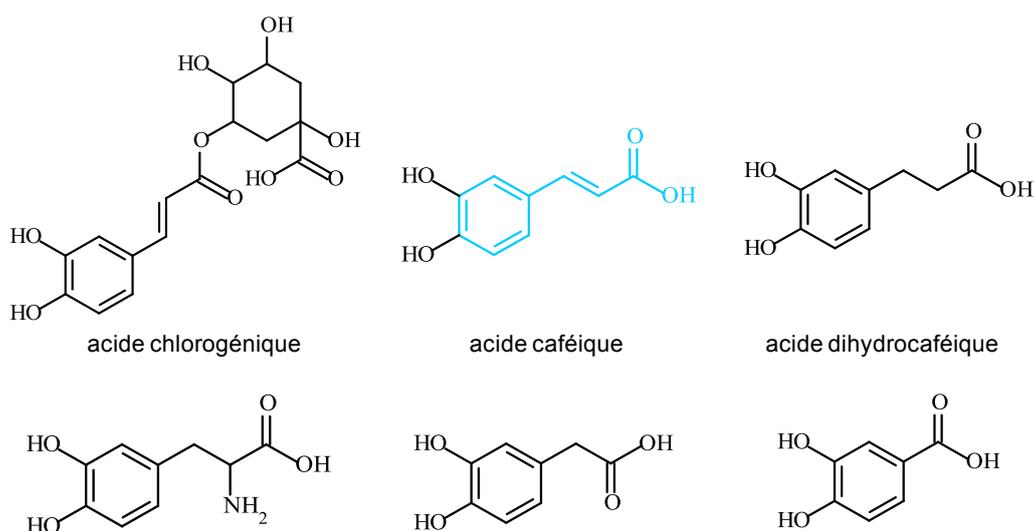
---

Introduction .....	67
1. Complexation de l'aluminium (III) .....	71
2. Complexation du plomb (II).....	82
3. Complexation du cuivre (II).....	93
Conclusion.....	114
Bibliographie.....	117



## Introduction

Les dérivés de l'acide cinnamique existent naturellement dans les fruits, les légumes et les fleurs, les exsudats des plantes, l'alimentation, le café [1-3]. Ces molécules sont particulièrement étudiées en raison de leurs propriétés antifongiques, antiseptiques, antioxydantes, anxiolytiques, anti-diabétiques [4-5]. Les dérivés de l'acide cinnamique faisant l'objet de l'étude présentée dans ce chapitre sont plus précisément des dérivés de l'acide 3,4-dihydroxycinnamique (Fig. 1).



**Figure 1** – Structures des dérivés de l'acide 3,4-dihydroxycinnamique étudiés. La structure de l'acide cinnamique est rappelée en bleu.

L'acide caféique (acide 3,4-dihydroxycinnamique) est l'un des dérivés les plus étudiés et documentés, connu pour son activité hépatoprotective [5], antioxydante [6] et réductrice [7-8]. Il permettrait aussi de prévenir la formation et la progression de certains cancers [9].

L'acide dihydrocaféique (acide 3,4-dihydroxyphénylpropionique) est principalement présent naturellement dans les plantes sous forme d'ester de triterpènes [10]. C'est également

un des produits issus du métabolisme de l'acide caféique par certaines bactéries du tube digestif [11-12]. Sa structure se différencie de celle de l'acide caféique par une saturation de la chaîne carbonée. Oxydée, cette molécule aurait une activité contre le virus de l'herpès [13-14].

L'acide chlorogénique (acide 5-caféoylquinique), précurseur de l'acide caféique (sous forme d'ester) [15] est connu pour ses propriétés antiseptiques et antifongiques, mais aussi pour son effet contre l'hypertension [16]. Il préviendrait également la formation et la progression de certains cancers [9].

La *L*-dopa (3,4-dihydroxyphénylalanine) a une structure se différenciant de celle de l'acide dihydrocaféique par la présence d'un groupement amino. Cette molécule est particulièrement documentée en raison de son utilisation en médecine dans le traitement de la maladie de Parkinson [17]. Une fois administrée, elle est métabolisée en dopamine, molécule déficitaire à l'origine de cette maladie. La quantité disponible transportée vers le cerveau reste néanmoins inférieure à celle administrée à cause d'un phénomène de décarboxylation dans le tube digestif et le foie [18-20]. Les complexes qu'elle forme avec certains ions métalliques tels que Cu(II) ou Zn(II) permettraient de limiter le phénomène [21-22]. Son utilisation à long-terme causerait cependant des réactions défavorables comme la dyskinésie [23-24] et une diminution de son efficacité [25]. Un effet neurotoxique serait également redouté mais aucune preuve probante n'existe à ce jour [26]. La *L*-dopa a également permis de doser l'aluminium présent dans des échantillons biologiques *in-vitro* [27-28], en vue de dosage *in-vivo* [29]. Elle fait partie des nouveaux inhibiteurs recherchés comme étant écologiques, non toxiques et bon marché, afin de lutter contre la corrosion de certains métaux [30].

L'acide dopacétique (acide 3,4-dihydroxyphénylacétique), connu pour être un des produits issus du métabolisme de la dopamine [31-32], a une structure se différenciant de celles de l'acide dihydrocaféique et de la *L*-dopa par une chaîne carbonée plus courte.

L'acide protocatéchique (acide 3,4-dihydroxybenzoïque) est connu principalement pour ses propriétés anti-oxydantes [33-35] et antiradicalaires [36]. Il pourrait également être utilisé dans la prévention de cancers [37]. Par rapport aux autres dérivés de l'acide cinnamique étudiés, aucune chaîne carbonée ne sépare la fonction acide carboxylique du noyau aromatique.

Des techniques telles que la potentiométrie [15,38], la spectroscopie infrarouge [39-40] et d'absorption UV-visible [41-42], la résonance paramagnétique électronique [15,43], la polarographie [44], la thermogravimétrie [40], le dichroïsme circulaire [45], ont permis l'étude de la complexation de nombreux ions métalliques par ces dérivés de l'acide cinnamique : Fe(III) [46-47], Mn(II) et Zn (II) [38,48-49], V (IV) et V(V) [50], Ni(II) et Co(II) [40,51], Mg(II) et U(VI) [52].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la complexation de trois cations métalliques, Al(III), Pb(II) et Cu(II), par ces différents dérivés de l'acide cinnamique. Certains de ces dérivés présentent une délocalisation électronique sur l'ensemble ou la majeure partie de la molécule (acides chlorogénique, caféique et protocatéchuique). D'autres se différencient par des chaînes carbonées de longueurs différentes entre la fonction acide carboxylique et le noyau aromatique, ou par la présence de substituants (*L*-dopa, acide chlorogénique). L'étude, réalisée à un pH constant de 5,5, permet de juger de l'influence des différents paramètres structuraux décrits ci-avant sur la complexation. Dans les conditions expérimentales, la fonction acide carboxylique est majoritairement déprotonée (Tableau 1). Les pouvoirs complexants des deux fonctions mises en compétition, la fonction catéchol et la fonction carboxylate, sont comparés vis-à-vis de chaque cation métallique.

**Tableau 1** - Constantes d'acidité des différents dérivés de l'acide cinnamique étudiés.

	pKas				références
	COOH	OH1	OH2	NH <sub>2</sub>	
acide chlorogénique	3,52	8,68	11,80	-	[53]
acide caféique	4,45	8,66	11,80	-	[54]
acide dihydrocaféique	4,45	9,41	11,70	-	[55]
<i>L</i> -dopa	2,22	9,83	13,40	8,80	[56]
acide dopacétique	4,18	9,42	11,65	-	[55]
acide protocatéchuique	4,35	8,79	13,13	-	[57]

L'étude du phénomène de complexation est réalisée en ajoutant progressivement une solution de sel métallique à une solution de ligand. La force ionique de la solution est fixée à

0,1 M (NaCl) et le pH réajusté à 5,5 si nécessaire après chaque ajout de sel métallique. La réaction est suivie par spectroscopies d'absorption et de fluorescence. Les spectres enregistrés au cours du dosage sont ensuite traités par des méthodes chimométriques. Les informations obtenues sont les spectres du ligand libre, de l'ion métallique et des complexes, ainsi que l'évolution de leurs concentrations au cours du dosage. La formation de chaque complexe de stœchiométrie  $x:y$ , lors de la réaction  $xM + yL \rightleftharpoons M_xL_y$  considérée, est caractérisée par une constante de stabilité conditionnelle  $\beta_{x,y}$ . Les concentrations sont choisies de sorte que l'absorbance des bandes d'absorption d'intérêt soit de l'ordre de 1 et ne dépasse pas 2, et que l'intensité d'émission de fluorescence soit dans le domaine de linéarité de la réponse du détecteur. Tous les faisceaux de spectres présentés sont corrigés de l'effet de dilution.

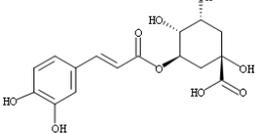
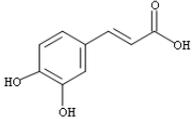
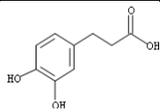
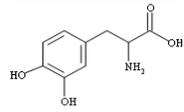
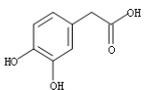
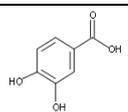
Les résultats relatifs aux complexes d'Al(III) sont présentés dans une première partie, ceux concernant la complexation de Pb(II) dans une seconde, et dans une troisième sont abordés ceux concernant les complexes de Cu(II). Une comparaison de l'ensemble des résultats obtenus avec les trois cations métalliques est enfin réalisée.

### 1. Complexation de l'aluminium (III)

L'étude a été réalisée en utilisant, selon le ligand étudié, une solution d'Al(III) (burette) et une solution de ligand de concentrations comprises respectivement entre  $5,0 \cdot 10^{-3}$  et  $5,0 \cdot 10^{-2}$  M et entre  $5,0 \cdot 10^{-5}$  et  $3,5 \cdot 10^{-4}$  M. Le phénomène de complexation a été suivi par absorption UV-visible. Le ligand est noté L pour chaque système. Les Figs. 2 à 13 présentent, pour chaque système chimique, les spectres d'absorption UV-visible et la méthode des rapports molaires appliquée à un maximum d'absorption du ligand complexé, les spectres des espèces pures majoritaires et l'évolution de leurs concentrations en fonction du rapport molaire  $R = \frac{n_{\text{Al(III)}}}{n_L}$ . Une correction de chaque faisceau de spectres a été nécessaire avant traitement numérique en raison de l'apparition d'un fond continu dans le domaine des grandes longueurs d'onde ( $> 400$  nm), relatif à un début de précipitation due à la formation d'hydroxyde d'aluminium,  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$  pour des rapports molaires élevés.

Certaines similitudes peuvent être relevées lors de la complexation d'Al(III) par l'ensemble de ces ligands, telles qu'une diminution du pH lors de l'ajout de sel d'Al(III), un déplacement bathochrome des bandes d'absorption (Tableau 2) et la formation de complexes de stœchiométries 1:1 et 2:1. La mise en évidence de ces stœchiométries par la méthode des rapports molaires est confirmée par les résultats du traitement chimométrique. En effet, les modèles permettant les meilleurs ajustements avec les données expérimentales sont ceux comprenant des complexes de stœchiométries 1:1 et 2:1. La méthode des rapports molaires révèle par ailleurs l'existence de complexes de stœchiométrie 1:2 pour certains systèmes. Se formant en très faible quantité, ces derniers n'ont cependant pu être détectés lors des traitements numériques.

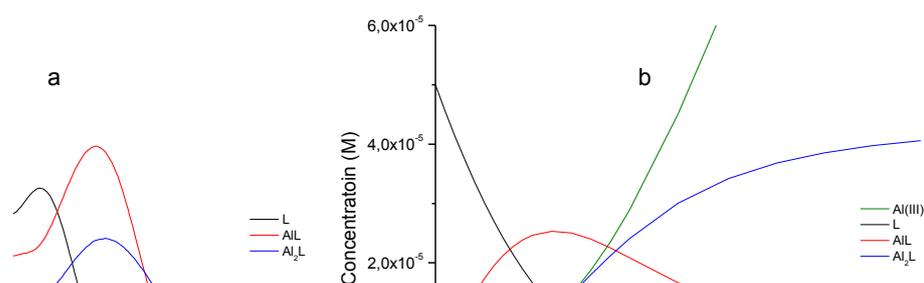
**Tableau 2** - Principales longueurs d'onde d'absorption (en nm) des différents ligands libres et de leurs complexes 1:1 et 2:1 formés avec Al(III). Les valeurs entre parenthèses correspondent à des épaulements.

		ligand libre	complexe 1:1	complexe 2:1
	acide chlorogénique	217	226	227
		240	260	263
		(295)	307	310
		324	358	363
	acide caféique	215	220	227
		(236)	(254)	260
		288	299	308
		313	333	357
	acide dihydrocaféique		285	245
		280	(300)	300 (330)
	<i>L</i> -dopa		241	242
		280	288 (297)	292
	acide dopacétique		(243)	(245)
		280	288	290 (298)
	acide protocatéchuïque	251	266	277
		288	300	312

Nous pouvons distinguer deux catégories de ligands : ceux présentant une délocalisation électronique entre le cycle benzénique et la chaîne carbonée (acides caféique, chlorogénique et protocatéchuïque), et ceux n'en présentant pas (acides dihydrocaféique, dopacétique et *L*-dopa). La complexation d'Al(III) par la première catégorie de ligands entraîne des modifications spectrales importantes (Figs. 2, 4 et 12) : une diminution de l'intensité des bandes du ligand libre et l'apparition de bandes attribuées à la formation de complexes (Tableau 2). Des points isobestiques sont présents dans chaque cas jusqu'à un rapport molaire  $R = 1,0$ ,  $R = 0,7$  et  $R = 0,5$  respectivement dans le cas des acides chlorogénique, caféique et protocatéchuïque.

Al(III) - acide chlorogénique

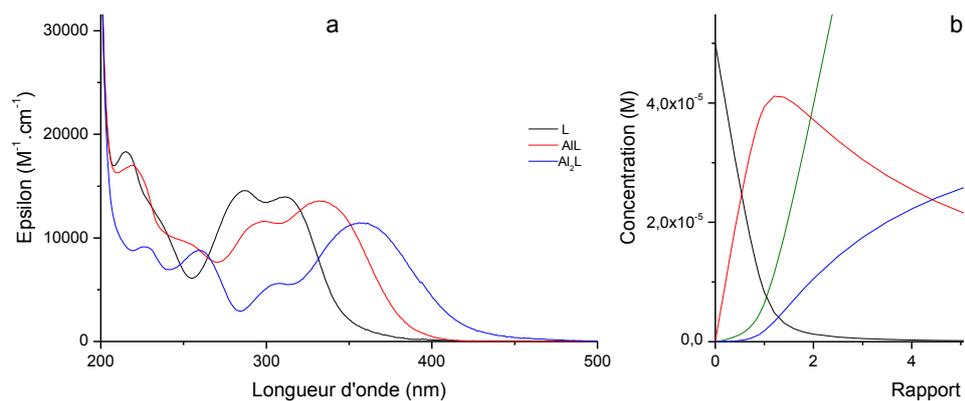
**Figure 2** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation d'Al(III) par l'acide chlorogénique ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 5. Méthode des rapports molaires appliquée à 360 nm.



**Figure 3** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide chlorogénique par  $\text{AlCl}_3$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 5.

Al(III) - acide caféique

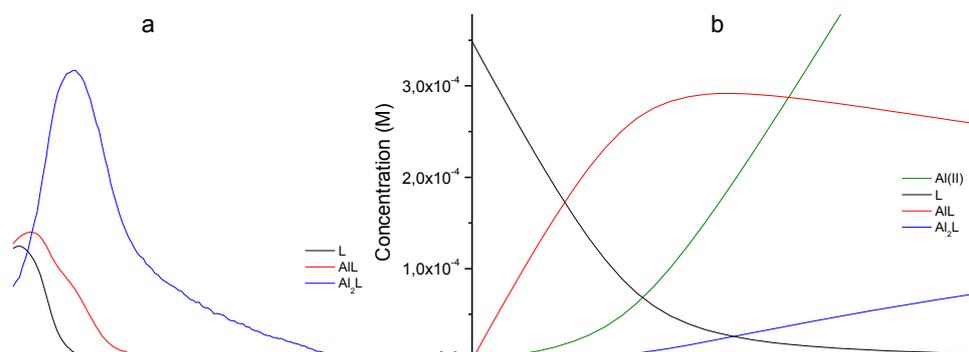
**Figure 4** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation d'Al(III) par l'acide caféique ( $5.10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10. Méthode des rapports molaires appliquée à 340 nm.



**Figure 5** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide caféique par  $AlCl_3$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 10.

Al(III) - acide dihydrocaféique

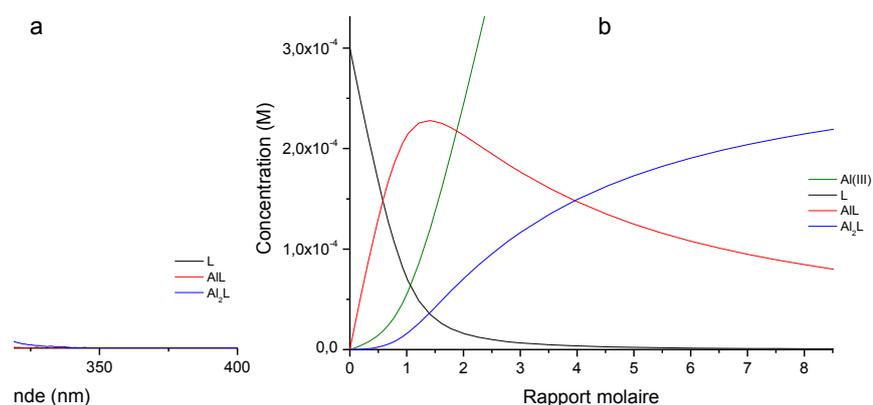
**Figure 6** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation d'Al(III) par l'acide dihydrocaféique ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 3. Méthode des rapports molaires appliquée à 310 nm.



**Figure 7** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide dihydrocaféique par AlCl<sub>3</sub> à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 3.

Al(III) – L-dopa

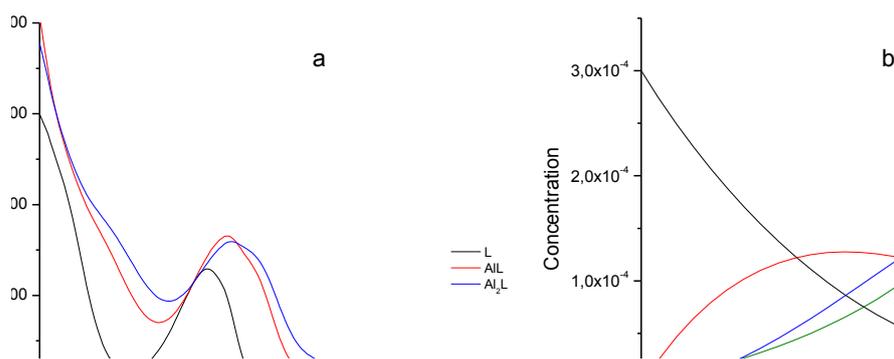
**Figure 8** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation d'Al(III) par la L-dopa ( $3.10^{-4}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 8,5. Méthode des rapports molaires appliquée à 300 nm.



**Figure 9** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de la L-dopa par AlCl<sub>3</sub> à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 8,5.

Al(III) - acide dopacétique

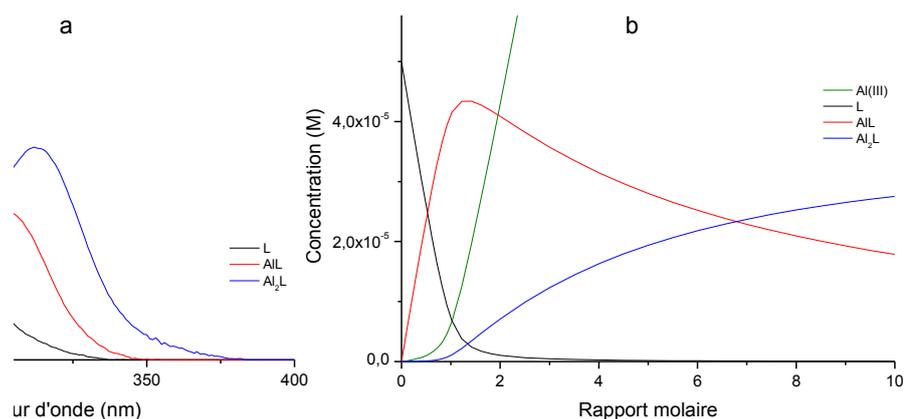
**Figure 10** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation d'Al(III) par l'acide dopacétique ( $3.10^{-4}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 3. Méthode des rapports molaires appliquée à 280 nm.



**Figure 11** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide dopacétique par  $AlCl_3$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 3.

Al(III) - acide protocatéchuïque

**Figure 12** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation d'Al(III) par l'acide protocatéchuïque ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10. Méthode des rapports molaires appliquée à 335 nm.



**Figure 13** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide protocatéchuïque par AlCl<sub>3</sub> à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 10.

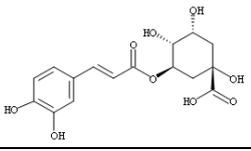
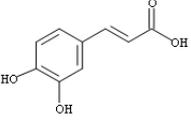
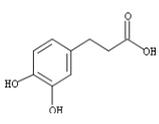
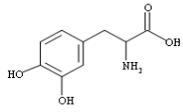
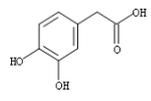
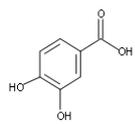
Au contraire, lors des réactions de complexation avec la deuxième catégorie de ligands, une augmentation de l'absorbance est observée sur l'ensemble du spectre (Figs. 6, 8 et 10) et plus particulièrement autour de 250 nm et 300 nm. Ceci indique que les spectres des différentes espèces présentes en solution sont relativement proches. L'aluminium (III) n'absorbant pas dans le domaine de longueurs d'onde étudié, les modifications spectrales observées sont bien liées au phénomène de complexation. Des points isobestiques sont visibles jusqu'à un rapport molaire plus faible que ceux relevés pour les précédents systèmes ( $R = 0,3$  dans les trois cas).

Pour chaque système, les profils de concentrations indiquent une concentration maximale en complexe 1:1 formé pour un rapport molaire compris entre 1,2 et 1,4 (Figs. 3b, 5b, 7b, 9b, 11b et 13b). Les quantités des différentes espèces (ligand libre, complexes 1:1 et 2:1) à un rapport molaire donné varient selon le système considéré. On constate néanmoins la consommation de la quasi-totalité du ligand libre à  $R = 3$  (1 à 2 % restant) et un début de formation très faible du complexe 2:1 dès  $R = 0,1$ , quel que soit le ligand. Ainsi, le second site est rapidement engagé dans la coordination d'Al(III), bien que le ligand soit encore majoritairement sous forme libre en solution à ce rapport molaire et qu'un très faible pourcentage des premiers sites impliqués soit occupé. Les deux complexes se forment donc simultanément dès le début du dosage. Les points isobestiques néanmoins observés pour des faibles rapports molaires peuvent probablement s'expliquer par la faible quantité de complexe 2:1 formé et que les spectres des différentes espèces sont proches. Dans la gamme de pH dans laquelle notre étude a été réalisée, des oligomères (comprenant trois atomes d'aluminium ou plus) peuvent également être formés. Il a cependant été montré que la prise en compte de telles espèces n'aboutit à aucune amélioration lors des traitements chimométriques [58].

Les constantes conditionnelles de stabilité des différents complexes, obtenues par traitement chimométrique, sont reportées dans le Tableau 3. Si la délocalisation électronique semble être un paramètre influant sur la stabilité des complexes formés, il ne semble pas en être autant de la substitution. On remarque en effet que plus la délocalisation électronique est importante (acides protocatéchique > caféique > chlorogénique), plus les valeurs des constantes sont élevées. Les valeurs les plus faibles sont observées dans le cas des ligands ne présentant pas de délocalisation entre le cycle benzénique et la chaîne carbonée (acides dihydrocaféique, dopacétique et *L*-dopa). Au contraire, aucune différence significative n'est notée entre les valeurs des constantes de stabilité des complexes formés avec les acides

chlorogénique (présence d'un substituant cyclohexyl) et caféique (absence du substituant cyclohexyl) d'une part, avec la *L*-dopa (présence d'un groupement amino) et l'acide dihydrocaféique (absence du groupement amino) d'autre part.

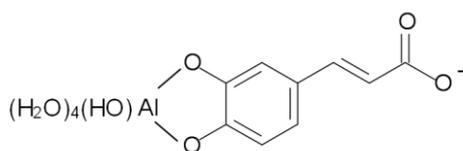
**Tableau 3** – Constantes conditionnelles de stabilité des complexes 1:1 et 2:1 formés entre Al(III) et les différents dérivés de l'acide cinamique étudiés à pH 5,5.

		log $\beta_{1:1}$	log $\beta_{2:1}$
	acide chlorogénique	5,25 ± 0,02	9,85 ± 0,02
	acide caféique	5,87 ± 0,02	9,72 ± 0,02
	acide dihydrocaféique	4,76 ± 0,06	7,41 ± 0,08
	<i>L</i> -dopa	4,71 ± 0,01	7,45 ± 0,02
	acide dopacétique	4,35 ± 0,22	8,36 ± 0,25
	acide protocatéchuique	5,96 ± 0,03	9,57 ± 0,03

Intéressons-nous à présent au premier site mis en jeu lors de la complexation par chacune des molécules modèles. Ces dernières possèdent deux sites possibles de fixation en compétition vis-à-vis du cation métallique : la fonction catéchol et la fonction carboxylate. Les bandes observées sur les spectres des ligands libres sont principalement attribuées au noyau benzénique [29,53,59]. On pourrait donc s'attendre à des modifications spectrales importantes lors de la coordination du cation métallique à la fonction catéchol, et peu de changements lorsqu'elle a lieu à la fonction carboxylate (groupement absorbant autour de 200-210 nm [60]). Sur la base de résultats reportés dans la littérature, aucune tendance de modification spectrale ne peut cependant être mise en évidence, que la fixation se fasse sur

l'un ou l'autre des sites. En effet, selon des études réalisées au laboratoire avec l'acide chlorogénique à pH 6 [61] et l'acide caféique à pH 5 et 6,5 [62], l'aluminium (III) se lie préférentiellement à la fonction catéchol totalement déprotonée, alors qu'avec l'acide protocatéchuique à pH 6,5 [63], il se lie à la fonction carboxylate. Dans les trois cas, les variations spectrales observées sont significatives et semblables à celles décrites au cours de notre étude pour ces mêmes systèmes. Lors de la complexation d'Al(III) à pH 5 par le pyrocatechol (1,2-benzenediol) [64], molécule constituée d'un noyau benzénique portant une fonction catéchol, une augmentation de l'absorbance est observée sur l'ensemble du spectre, comme celle que nous avons décrite lors de la complexation par les acides dihydrocaféique, dopacétique et *L*-dopa. Par conséquent, l'évolution des spectres sans analyse approfondie ne peut permettre d'identifier le site de fixation. Selon d'autres auteurs, dans le cas de l'acide dopacétique à pH inférieur (3 à 4) [65] et celui de la *L*-dopa pour des pH compris entre 3,6 et 9,2 [66], Al(III) se fixerait en mode bidentate sur la fonction catéchol. Des études réalisées en milieu alcalin de la complexation par d'autres ligands multisites, présentant d'autres fonctions ( $\alpha$ - et  $\beta$ -hydroxy-kéto) en compétition avec la fonction catéchol, ont abouti à la même conclusion quant au site préférentiel [67-68].

Tous ces résultats nous permettent de poser l'hypothèse que, à l'exception de l'acide protocatéchuique, le site préférentiel de fixation d'Al(III) serait la fonction catéchol, bien que la fonction acide carboxylique soit déprotonée à pH 5,5. La diminution du pH relevée lors des dosages indiquerait une déprotonation des groupements hydroxyles mis en jeu. Par ailleurs, le mode bidentate, conduisant généralement à des complexes plus stables [69] que le mode monodentate, serait privilégié. Nous savons également la tendance de l'atome d'aluminium à se placer dans un environnement octaédrique. Pour un pH compris entre 5 et 7,  $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  est la forme la plus réactive d'Al(III) [65,70]. Par conséquent, lorsque ce dernier est complexé, sa sphère de coordination pourrait également contenir un groupement hydroxyle.



**Figure 14** – Structure du complexe 1:1 formé entre Al(III) et l'acide caféique à pH 5,5 dans l'hypothèse d'une fixation du cation métallique sur la fonction catéchol.

En conclusion, lors de la complexation par les différents dérivés de l'acide cinnamique étudiés, l'aluminium (III) se fixerait en mode bidentate sur la fonction catéchol totalement déprotonée. Un exemple de structure est présenté pour le complexe formé avec l'acide caféique (Fig. 14). La formule chimique qui permettrait de décrire les complexes 1:1 formés serait  $[Al(OH)(H_2O)_3L]^-$ . Comme il a été dit précédemment, des calculs de chimie quantique ont été réalisés au sein du laboratoire pour les complexes d'Al(III) avec les acides chlorogénique, caféique et protocatéchuique. Ceux portant sur les autres molécules sont actuellement en cours. À ce niveau de l'étude, seuls les résultats théoriques nous permettront de confirmer les hypothèses émises, notamment de déterminer la sphère de coordination du cation métallique. Si la fonction catéchol est le premier site impliqué, la formation du complexe 2:1 dès les premiers rapports molaires nous indique néanmoins un pouvoir complexant relativement proche de la fonction carboxylate.

## **2. Complexation du plomb (II)**

Le phénomène de complexation a été suivi par absorption UV-visible et, dans le cas de certains ligands, par spectroscopie de fluorescence lorsque les résultats obtenus par la première technique n'ont pas été suffisamment fiables. Les concentrations en Pb(II) et en ligand utilisées sont comprises respectivement entre  $5,0 \cdot 10^{-3}$  et  $3,5 \cdot 10^{-2}$  M et entre  $5,0 \cdot 10^{-5}$  et  $3,5 \cdot 10^{-4}$  M pour les expériences d'absorption UV-visible, et respectivement de  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M et  $5,0 \cdot 10^{-5}$  M pour les expériences de spectroscopie de fluorescence.

Les Figs. 16 à 27 présentent les spectres électroniques (absorption UV-visible et fluorescence) et l'évolution des concentrations des différentes espèces majoritaires au cours du dosage lors de la complexation de Pb(II) par les différents dérivés de l'acide cinnamique. Contrairement aux résultats obtenus pour Al(III), aucune stœchiométrie n'a pu clairement être déterminée à l'aide de la méthode des rapports molaires. Un fond continu dans le domaine des grandes longueurs d'onde dû à la faible solubilité des complexes formés a été rencontré lors des réactions avec les acides dihydrocaféique, dopacétique, protocatéchuique et la *L*-dopa. Aucune correction des faisceaux n'a été nécessaire pour les systèmes Pb(II)-acide chlorogénique et Pb(II)-acide caféique.

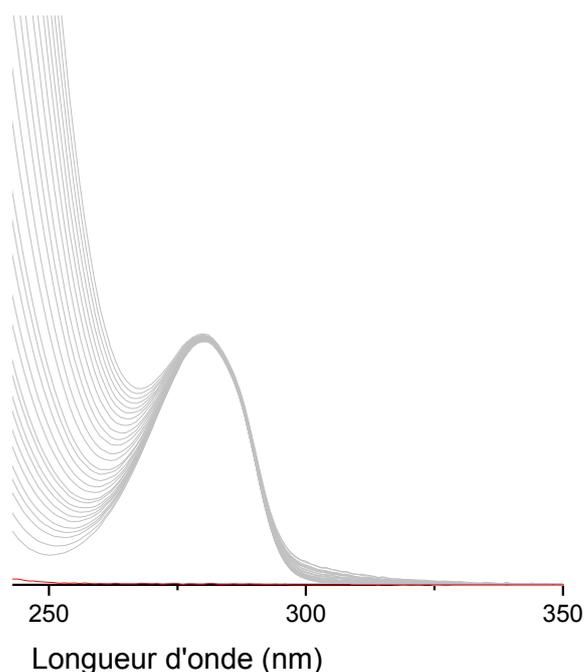
La complexation du plomb (II) par l'acide chlorogénique et l'acide caféique (Figs. 16 et 18) entraîne une diminution de l'intensité des bandes du ligand libre et l'apparition de bandes caractéristiques du ligand complexé (Tableau 4).

**Tableau 4** - Principales longueurs d'onde d'absorption (en nm) des acides chlorogénique et caféique et de leurs complexes 1:1 formés avec Pb(II).

	ligand libre	complexe 1:1
acide chlorogénique	295	300
	324	325
		380
acide caféique	288	289
	313	315
		360

Les points isobestiques observés, même pour des rapports molaires élevés ( $R = 30$ ), indiquent un équilibre unique entre deux formes en solution, c'est-à-dire la formation d'un seul complexe. Des travaux réalisés précédemment au laboratoire à pH plus élevé avaient montré l'existence d'un complexe de stœchiométrie 2:1 avec l'acide chlorogénique à pH 6 [53] et l'acide caféique à pH 6,5 [71]. À pH 5,5, ce complexe binucléaire n'a pas été détecté. Une faible diminution de pH suffit donc à modifier considérablement le processus de complexation.

Lors de l'ajout de sel de Pb(II) à une solution d'acide dihydrocaféique, d'acide dopacétique, d'acide protocatéchuique ou de *L*-dopa, l'absorbance enregistrée augmente sur l'ensemble du domaine spectral (Figs. 20, 22, 24 et 26). Contrairement à l'aluminium (III), le plomb (II) est une espèce absorbant entre 200 et 250 nm (bande à 209 nm dans l'eau). La superposition de son spectre d'absorption, enregistré à une concentration de  $2 \cdot 10^{-4}$  M, au faisceau enregistré lors du dosage par exemple de l'acide dihydrocaféique (Fig. 15) montre que l'absorption de Pb(II) ne permet d'expliquer à elle seule les modifications spectrales relevées et que la complexation a bien lieu. Il est à noter que la contribution de l'absorption de Pb(II) a bien été prise en compte lors du traitement numérique.

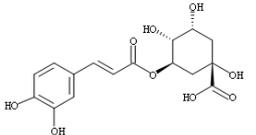
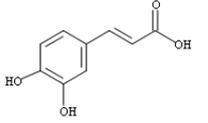
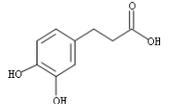
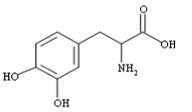
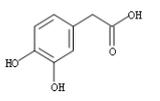
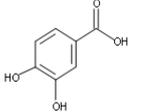


**Figure 15** – Spectres d'absorption UV-visible enregistrés lors de la complexation de Pb(II) par l'acide dihydrocaféique ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  M) (gris) et spectre d'absorption UV-visible de Pb(II) sous forme libre ( $2 \cdot 10^{-4}$  M) (rouge) à pH 5,5.

Les résultats non satisfaisants du traitement numérique des faisceaux de spectres pour ces quatre systèmes nous ont amenés à suivre le phénomène de complexation par spectroscopie d'émission de fluorescence, en excitant à une longueur d'onde correspondant à l'absorption du ligand complexé. La seule évolution spectrale observée est une diminution de l'intensité de la bande d'émission du ligand libre (Figs. 21a, 23a, 25a et 27a) située à 308 nm pour les acides dihydrocaféique, dopacétique et pour la *L*-dopa, et à 325 nm pour l'acide protocatéchuique. Ainsi les complexes formés ne sont pas fluorescents et la fixation du plomb sur le ligand entraîne une extinction de l'émission de fluorescence.

Si la méthode des rapports molaires n'a pas permis de déterminer la stœchiométrie des complexes formés, les modèles permettant les meilleurs ajustements avec les données expérimentales sont ceux comprenant un seul complexe de stœchiométrie 1:1 se formant dès le départ, quel que soit le ligand. En comparant la composition de chaque système à un même rapport molaire  $R = 1$ , 97% du ligand est encore sous forme libre dans le cas des acides dihydrocaféique, dopacétique et de la *L*-dopa, contre 93% pour les acides chlorogénique, caféique et protocatéchuique.

**Tableau 5** - Constantes conditionnelles de stabilité des complexes 1:1 formés entre Pb(II) et les différents dérivés de l'acide cinamique étudiés à pH 5,5.

		log $\beta_{1:1}$
	acide chlorogénique	3,20 ± 0,02
	acide caféique	3,18 ± 0,02
	acide dihydrocaféique	2,78 ± 0,02
	L-dopa	2,75 ± 0,01
	acide dopacétique	2,83 ± 0,02
	acide protocatéchuique	3,03 ± 0,03

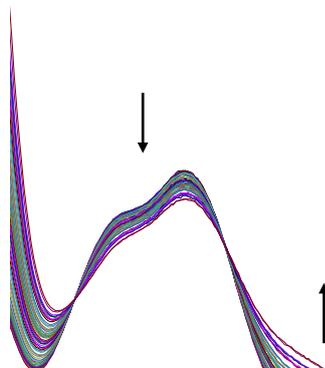
Comme Al(III), Pb(II) est donc bien mieux complexé par les ligands présentant une délocalisation électronique entre le cycle benzénique et la chaîne carbonée, formant des espèces bien plus stables (Tableau 5). Cet effet est confirmé en comparant les valeurs des constantes de stabilité des complexes Pb(II)-acide caféique (3,18) et Pb(II)-dihydrocaféique (2,78). Par contre, la stabilité des espèces formées semble ne pas dépendre de la nature des substituants étudiés. Les valeurs des constantes sont effectivement similaires en présence (*L*-dopa) ou en l'absence (acide dihydrocaféique) d'un groupement amino, ou encore en présence (acide chlorogénique) ou en l'absence (acide caféique) d'un substituant cyclohexyl. Les constantes de stabilité des complexes Pb(II)-acide chlorogénique sont du même ordre de grandeur à pH 5,5 (3,20) et à pH 6 (3,39) [53]. Au contraire, celles des complexes Pb(II)-acide caféique et Pb(II)-acide protocatéchuique sont plus élevées à pH 6,5 (respectivement 5,77 [71] et 4,50 [63]) qu'à pH 5,5 (respectivement 3,18 et 3,03). Pour ces deux dernières

molécules, la complexation est donc favorisée à pH plus élevé puisque la quantité de ligand sous forme monodéprotonée est plus importante, et semble l'être davantage pour les systèmes présentant une délocalisation électronique.

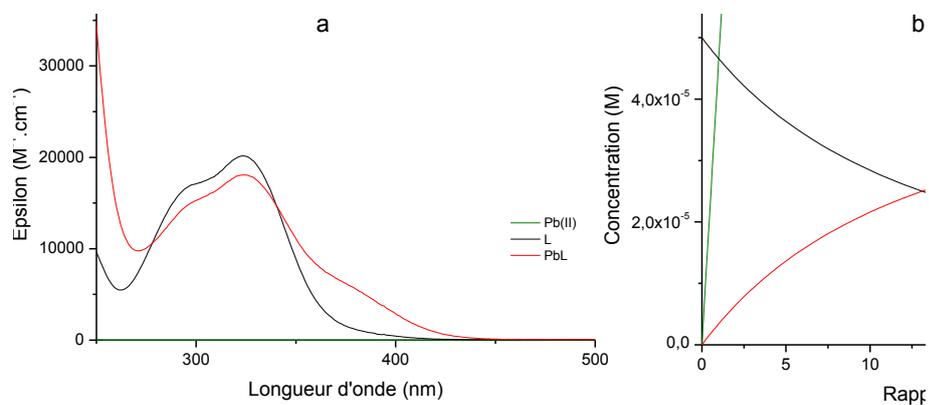
À pH 5,5, seuls des complexes de stœchiométrie 1:1 sont formés, c'est-à-dire que le plomb (II) ne se fixe que sur un seul des sites complexants que présentent les différents dérivés de l'acide cinnamique étudiés. Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont montré la formation de deux complexes avec l'acide chlorogénique à pH 6 : le premier de stœchiométrie 1:1 avec fixation en mode bidentate sur la fonction carboxylate, le second de stœchiométrie 2:1 avec fixation également en mode bidentate sur la fonction catéchol totalement déprotonée [53]. Les deux sites présentent des pouvoirs complexants relativement proches dans la mesure où le complexe 2:1 se forme à partir de  $R = 0,1$ . La formation de deux complexes (1:1 et 2:1) impliquant les mêmes mode et site de fixation est observée lors de la réaction avec l'acide caféique à pH 6,5 [71]. N'ayant observé que des complexes de stœchiométrie 1:1, on pourrait penser que les conditions sont telles que la coordination au second site n'est plus favorable à pH 5,5. L'étude de la complexation par l'acide protocatéchuique à pH 6,5 [63] a également révélé la formation d'un unique complexe (1:1). À ce pH, le cation métallique se fixe également sur la fonction carboxylate, mais majoritairement en mode monodentate. Selon Indrabi et Khan [72], la fixation sur la fonction catéchol serait également à exclure dans le cas de la *L*-dopa. La réaction entre le plomb (II) et les dérivés de l'acide cinnamique reste néanmoins très peu documentée.

Tous ces résultats, ainsi que le fait que le pH ne varie pas lors de l'ajout de sel de Pb(II), nous amènent à poser certaines hypothèses. Contrairement à Al(III), Pb(II) aurait plus d'affinité pour la fonction carboxylate qui serait la seule fonction impliquée à pH 5,5. Pb(II) aurait également tendance à s'entourer de molécules d'eau, voire d'ions hydroxydes étant donné qu'à un tel pH le plomb est majoritairement sous les formes  $Pb^{2+}$  et  $Pb(OH)^+$  [73], afin d'adopter une coordinence 4 [63] ou 5 [53]. À ce niveau de l'étude, seuls des calculs de chimie quantique nous permettront de confirmer ces hypothèses, de conclure quant aux mode et site de fixation du cation métallique, et de déterminer sa sphère de coordination.

Pb(II) - acide chlorogénique

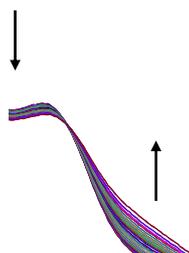


**Figure 16** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Pb(II) par l'acide chlorogénique ( $5.10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 30.

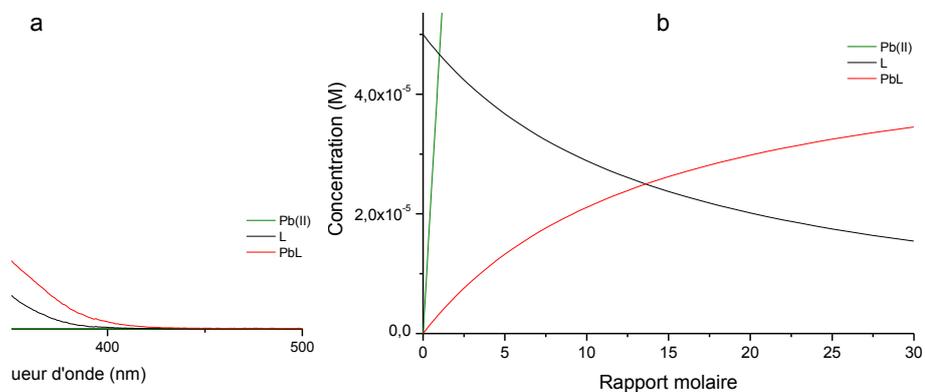


**Figure 17** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide chlorogénique par  $PbCl_2$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 30.

Pb(II) - acide caféique

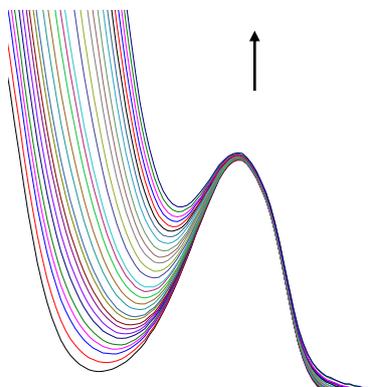


**Figure 18** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Pb(II) par l'acide caféique ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 30.

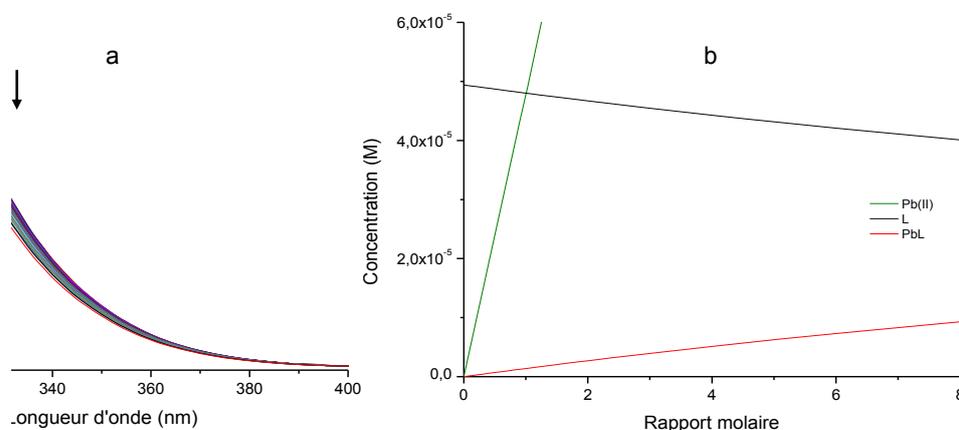


**Figure 19** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide caféique par  $\text{PbCl}_2$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 30.

Pb(II) - acide dihydrocaféique

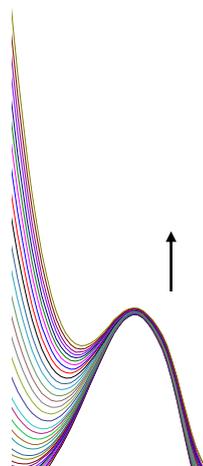


**Figure 20** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Pb(II) par l'acide dihydrocaféique ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 8.



**Figure 21** – a) Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 260$  nm lors de la complexation de Pb(II) par l'acide dihydrocaféique ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 8. b) Évolution des concentrations des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide caféique par  $PbCl_2$  à pH 5,5.

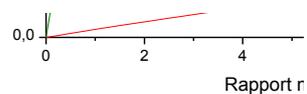
Pb(II) – L-dopa



**Figure 22** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Pb(II) par *L*-dopa ( $3 \cdot 10^{-4}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10.

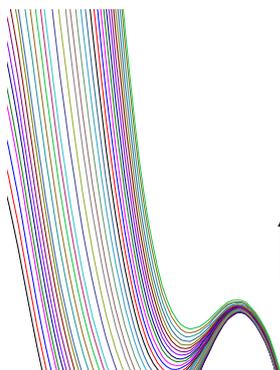
a

b

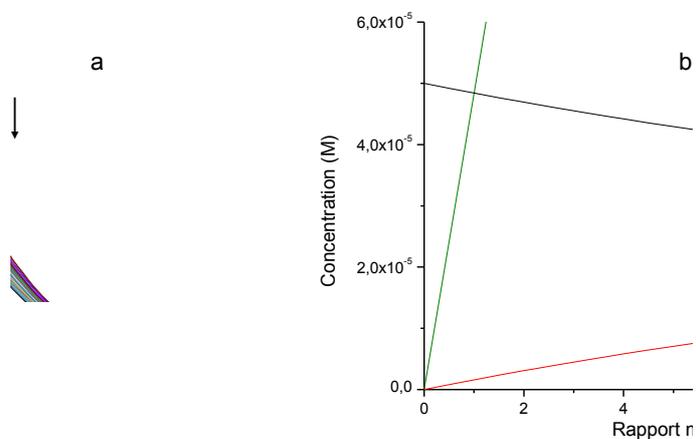


**Figure 23** – a) Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 260$  nm lors de la complexation de Pb(II) par *L*-dopa ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10. b) Évolution des concentrations des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de la *L*-dopa par  $PbCl_2$  à pH 5,5.

Pb(II) - acide dopacétique

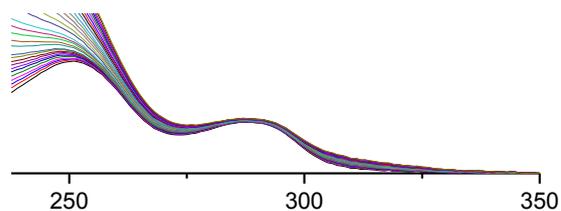


**Figure 24** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Pb(II) par l'acide dopacétique ( $3 \cdot 10^{-4}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 12.

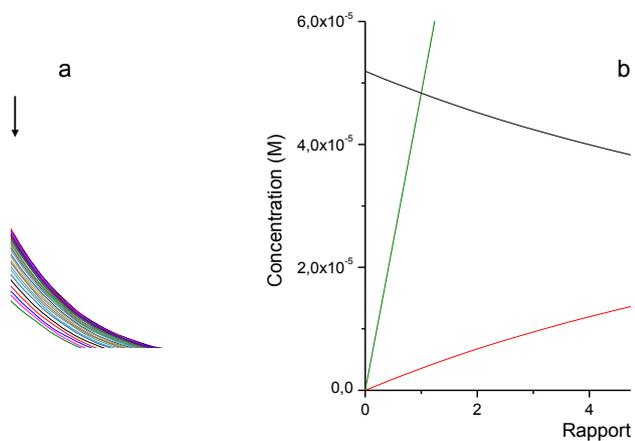


**Figure 25** – a) Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 260$  nm lors de la complexation de Pb(II) par l'acide dopacétique ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10. b) Évolution des concentrations des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide dopacétique par  $PbCl_2$  à pH 5,5.

Pb(II) - acide protocatéchuique



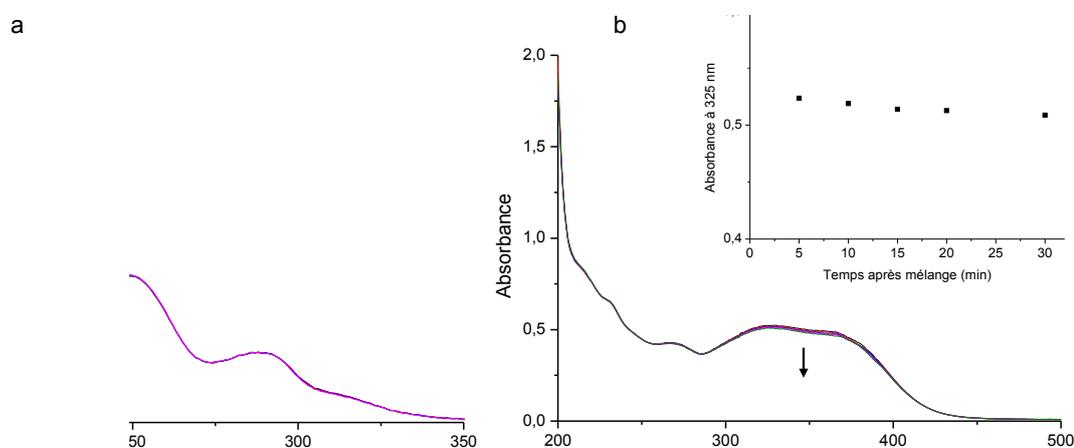
**Figure 26** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Pb(II) par l'acide protocatéchuique ( $5.10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10.



**Figure 27** – a) Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 250$  nm lors de la complexation de Pb(II) par l'acide protocatéchuique ( $5.10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 9. b) Évolution des concentrations des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide protocatéchuique par  $PbCl_2$  à pH 5,5.

### 3. Complexation du cuivre (II)

De même que pour Pb(II), le phénomène de complexation a été suivi par absorption UV-visible et par spectroscopie de fluorescence lorsque les résultats obtenus par la première technique n'étaient pas suffisamment fiables. L'étude a été réalisée avec des concentrations en Cu(II) et en ligand comprises respectivement entre  $5,0 \cdot 10^{-3}$  et  $3,5 \cdot 10^{-2}$  M et entre  $5,0 \cdot 10^{-5}$  et  $3,5 \cdot 10^{-4}$  M pour les expériences d'absorption UV-visible, et des concentrations en Cu(II) et en ligand comprises respectivement entre  $5,0 \cdot 10^{-4}$  et  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M et entre  $1,0 \cdot 10^{-5}$  et  $5,0 \cdot 10^{-5}$  M pour les expériences de spectroscopie de fluorescence.



**Figure 28** – Spectres enregistrés 5, 10, 15, 20 et 30 minutes après mélange d'une solution de  $\text{CuCl}_2$  et d'une solution a) d'acide protocatéchuïque pour  $R = 2$ , b) d'acide chlorogénique pour  $R = 10$  et variation de l'absorbance à 325 nm en fonction du temps d'enregistrement du spectre après mélange.

Pour chaque système chimique Cu(II)-ligand, une étude cinétique a été réalisée au préalable afin de s'assurer que l'équilibre de complexation est atteint lors de l'enregistrement des spectres. Si cela est effectivement le cas lors de la complexation de l'aluminium (III) et du plomb (II), les systèmes continuent à évoluer faiblement dans le cas du cuivre (II) au moment de l'acquisition. Comme observé par Pecanac *et al.* [21], même si la réaction commence instantanément dès l'ajout de sel de cuivre à une solution de *L*-dopa, l'équilibre est atteint dans l'heure. Pour des raisons pratiques (dosages réalisables en une journée), nous avons choisi d'enregistrer les spectres 15 minutes après chaque ajout. Bien que les systèmes ne soient pas à l'équilibre au moment de l'enregistrement, les variations d'intensité observées au-delà de 15 minutes sont très faibles et sont illustrées par les systèmes Cu(II)-acide

protocatéchuique et Cu(II)-acide chlorogénique (Fig. 28). L'estimation et la comparaison des constantes de stabilité restent donc raisonnables.

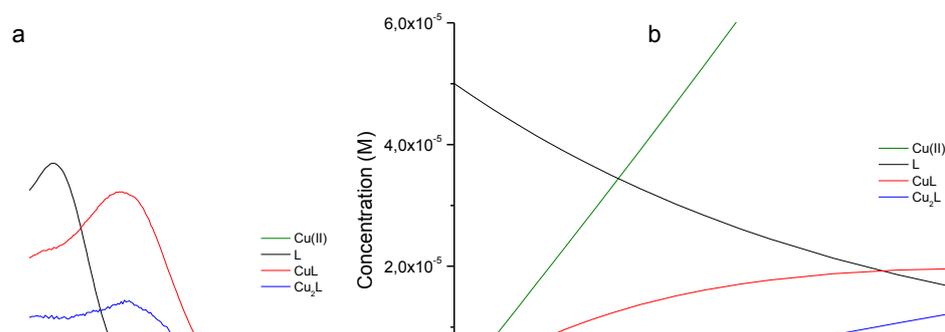
A l'exception du système Cu(II)-acide protocatéchuique, un fond continu dans le domaine des grandes longueurs d'onde apparaît sur les spectres enregistrés pour des rapports molaires élevés. Ce fond pourrait être dû à une faible précipitation des complexes qui présenteraient une solubilité inférieure à celle du ligand libre. Une précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II) peut être exclue, le produit de solubilité n'étant pas atteint pour la concentration de  $\text{CuCl}_2$  utilisée.

**i. Cu(II) - acide chlorogénique**

La complexation de Cu(II) par l'acide chlorogénique se traduit (Fig. 29) par une diminution de l'intensité des bandes d'absorption du ligand libre et par l'apparition de bandes dans les faibles longueurs d'onde (inférieures à 240 nm), à 260 et à 372 nm, attribuées aux complexes formés. La bande observée à 372 nm correspond à celle déjà reportée dans la littérature par Milic *et al.*, à pH 7 [44]. Plusieurs points isobestiques sont visibles sur le faisceau jusqu'à un rapport molaire voisin de 1. L'application de la méthode des rapports molaires indique clairement la formation de deux complexes de stœchiométries 1:1 et 2:1 (Fig. 29), stœchiométries également reportées dans la littérature et mises en évidence par potentiométrie [15,48,74].

**Figure 29** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Cu(II) par l'acide chlorogénique ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 20. Méthode des rapports molaires appliquée à 375 nm.

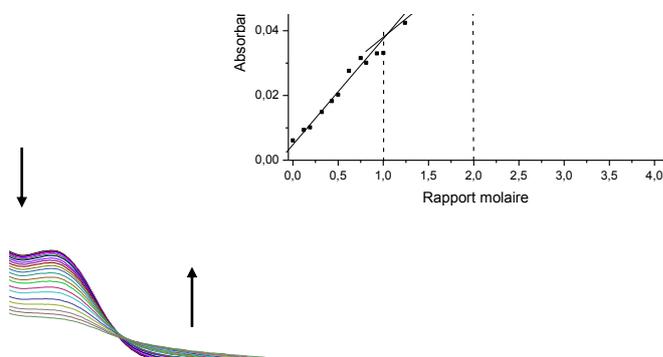
Les spectres des deux complexes (Fig. 30a) sont relativement proches. Par exemple, le maximum de la bande à la plus haute longueur d'onde se situe respectivement à 365 nm et 375 nm pour les complexes 1:1 et 2:1. Les constantes de stabilité sont estimées à  $\log \beta_{1:1} = 4,03 \pm 0,06$  et  $\log \beta_{2:1} = 7,78 \pm 0,06$ . Le profil de concentrations des différentes espèces en solution (Fig. 30b) montre que la formation du complexe 2:1 commence pour un rapport molaire voisin de 0,5, bien qu'elle reste négligeable par rapport à celle du complexe 1:1. Pour  $R = 1$ , l'acide chlorogénique est à 70% sous forme libre, 25% sous forme de complexe 1:1 et 5% sous forme de complexe 2:1.



**Figure 30** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide chlorogénique par  $\text{CuCl}_2$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 3,2.

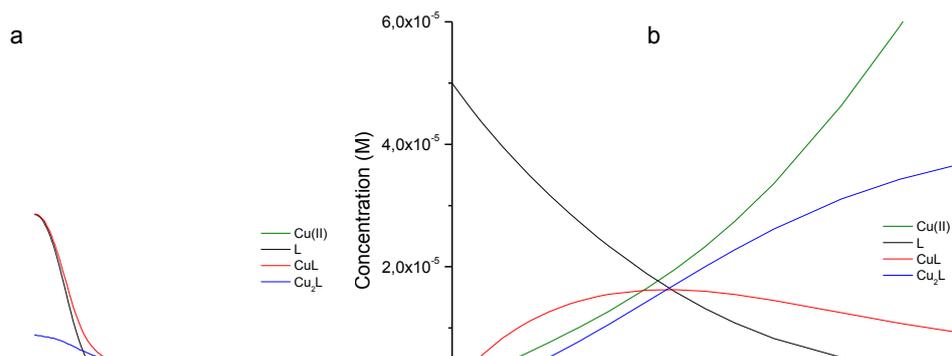
## ii. Cu(II) - acide caféique

La complexation de Cu(II) par l'acide caféique (Fig. 31) présente les mêmes tendances en spectroscopie d'absorption UV-visible que celles observées lors de la complexation par l'acide chlorogénique. Les bandes d'absorption du ligand libre à 288 et 313 nm diminuent en intensité avec l'ajout de Cu(II) tandis qu'apparaît au-dessus de 350 nm une bande dont le maximum est assez mal défini. Plusieurs points isobestiques sont visibles jusqu'à un rapport molaire de 0,6. La méthode des rapports molaires appliquée à 375 nm montre clairement la formation de deux complexes de stœchiométries 1:1 et 2:1, stœchiométries également reportées dans la littérature [39,74,75].



**Figure 31** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Cu(II) par l'acide caféique ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 4. Méthode des rapports molaires appliquée à 375 nm.

La faible absorption des complexes rend l'analyse numérique délicate et les spectres des espèces pures (Fig. 32a) peu fiables. En effet, le spectre du complexe 1:1 est assez similaire à celui du ligand libre. Le profil de concentrations des différentes espèces présentes en solution (Fig. 32b) et les constantes de stabilité estimées sont par conséquent peu crédibles.



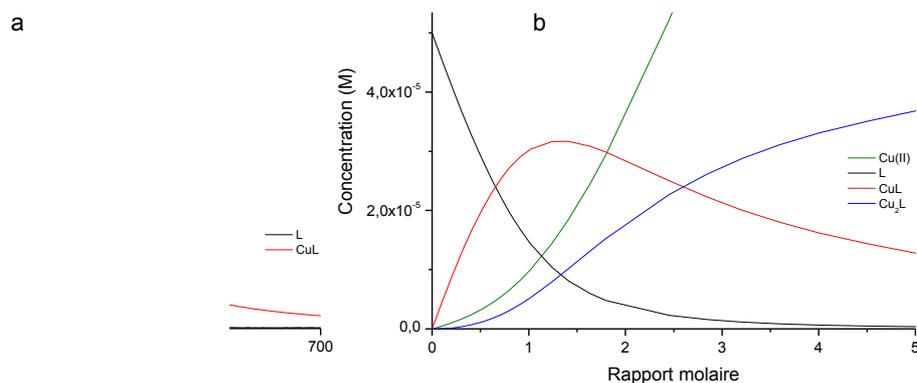
**Figure 32** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide caféique par  $\text{CuCl}_2$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 3,2.

Nous avons alors choisi de suivre le phénomène par spectroscopie de fluorescence. A notre connaissance, aucune étude par cette technique concernant le suivi de la complexation de Cu(II) par les dérivés de l'acide cinnamique n'a été reportée dans la littérature. Une longueur d'onde d'excitation égale à 375 nm, correspondant à l'absorption des complexes, a été choisie. Excité à cette longueur d'onde, l'acide caféique libre présente une très faible émission de fluorescence dont l'intensité est inférieure à l'intensité de la bande Raman de l'eau observée à 430 nm (Fig. 33). Au cours du dosage, on observe une bande d'émission centrée à 472 nm dont l'intensité augmente rapidement puis de manière plus lente, jusqu'à diminuer de manière significative à partir d'un rapport molaire voisin de 1.

**Figure 33** - Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 375$  nm lors de la complexation de Cu(II) par l'acide caféique ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 5. Méthode des rapports molaires appliquée à 472 nm.

Le tracé de l'intensité de fluorescence en fonction du rapport molaire montre deux ruptures de pente à 0,5 et 1, associées à la formation de deux complexes de stœchiométries 1:2 et 1:1 fluorescents présentant des longueurs d'onde d'émission très proches. La stœchiométrie 2:1 détectée en absorption UV-visible n'est pas mise en évidence en spectroscopie de fluorescence. Ceci serait lié au fait que ce complexe soit non fluorescent. Cette hypothèse est en effet confirmée par l'extinction de l'émission à 472 nm observée au-delà de  $R = 1$ . Le traitement numérique du faisceau de spectres n'a cependant pas permis de mettre en évidence le complexe 1:2 (Fig. 34a), celui-ci devant se former en trop faible quantité. Cette stœchiométrie avait par ailleurs été reportée dans la littérature [39,75].

L'évolution des concentrations des différentes espèces au cours du dosage (Fig. 34b) est très différente de celle obtenue en spectroscopie d'absorption. La formation du complexe 2:1 commence dès un rapport molaire de 0,1. Pour  $R = 1$ , 30% du ligand se trouve sous forme libre et 70% sous forme complexée (1:1 et 2:1). Les constantes de stabilité sont :  $\log \beta_{1:1} = 5,32 \pm 0,33$  et  $\log \beta_{2:1} = 9,56 \pm 0,24$ .



**Figure 34** - Spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 375$  (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide caféique par  $\text{CuCl}_2$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 5.

La réaction entre Cu(II) et les 4 autres ligands (acides dihydrocaféique, dopacétique, protocatéchique et *L*-dopa) se traduit par des modifications sur les spectres d'absorption différentes de celles observées lors de la réaction avec les acides chlorogénique et caféique. En effet, l'absorbance augmente sur l'ensemble du domaine spectral (Figs. 35, 38, 41 et 44) sans diminution de l'intensité des bandes du ligand libre. Les spectres d'absorption relativement proches des espèces présentes en solution ont conduit à des traitements numériques délicats des faisceaux et des résultats peu crédibles. Pour les 4 systèmes, des expériences de spectroscopie de fluorescence ont alors été réalisées.

### iii. Cu(II) - acide dihydrocaféique

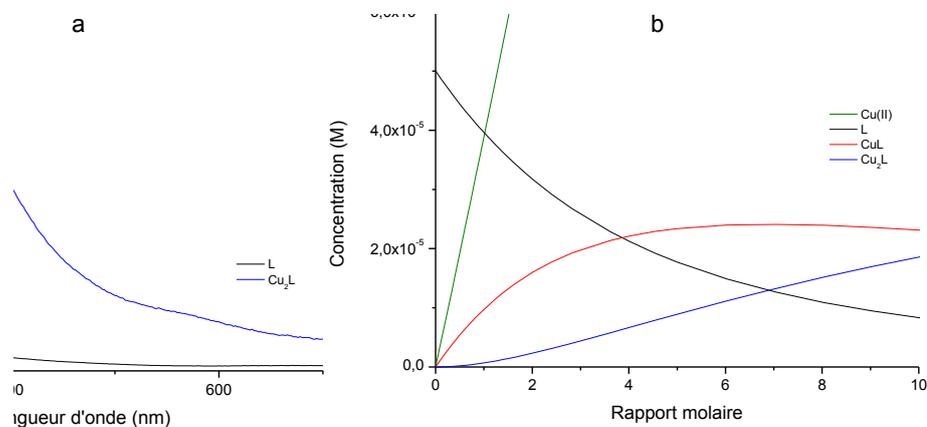
Lors de l'ajout de Cu(II) à une solution d'acide dihydrocaféique, on note une augmentation de l'intensité et un déplacement bathochrome de la bande d'absorption du ligand libre située à 280 nm, ainsi que des nouvelles bandes dont les maxima sont assez mal définis autour de 310, 350 et 500 nm (Fig. 35). La méthode des rapports molaires appliquée à un des maxima d'absorption correspondant au ligand complexé montre la formation de

complexes de stœchiométries 1:2, 1:1 et 2:1 (Fig. 35). Les deux premières stœchiométries avaient été détectées par Borges *et al.* [55], pour un pH compris entre 3,5 et 8.

**Figure 35** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Cu(II) par l'acide dihydrocaféique ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10. Méthode des rapports molaires appliquée à 500 nm.

L'acide dihydrocaféique libre, excité à une longueur d'onde de 350 nm, présente une faible émission de fluorescence (Fig. 36). Lorsqu'une solution de cuivre (II) est progressivement ajoutée, aucune évolution spectrale n'est notée en deçà de  $R = 1$ . Au-delà de ce rapport molaire, on observe une bande d'émission située à 455 nm dont l'intensité augmente sans se stabiliser, même à  $R = 10$ . La méthode des rapports molaires appliquée à cette longueur d'onde met en évidence les mêmes stœchiométries qu'en absorption, à l'exception de la stœchiométrie 1:2. Le comportement observé s'explique par des complexes 1:2 et 1:1 non fluorescents et un complexe 2:1 fluorescent (Fig. 37a). Le profil de concentrations des différentes espèces indique la formation majoritaire du complexe 1:1 dès le début du dosage puis une diminution lente de sa concentration après  $R = 6$  (Fig. 37b). Le second complexe se forme dès  $R = 0,3$  bien que sa concentration reste négligeable jusqu'à  $R = 1$ . En effet, seulement 2% du ligand est sous forme de complexe 2:1 pour  $R = 1$ . Les constantes de stabilité pour les deux complexes sont :  $\log \beta_{1:1} = 3,38 \pm 0,54$  et  $\log \beta_{2:1} = 7,81 \pm 0,34$ .

**Figure 36** - Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 350$  nm lors de la complexation de Cu(II) par l'acide dihydrocaféique ( $5.10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10. Méthode des rapports molaires appliquée à 455 nm.

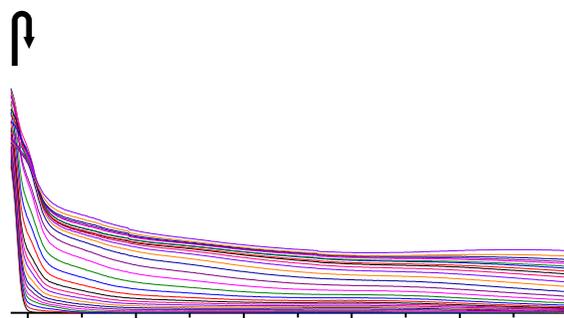


**Figure 37** – Spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 350$  nm (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide dihydrocaféique par  $CuCl_2$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10.

#### iv. Cu(II) – L-dopa

La complexation de Cu(II) par la L-dopa se traduit en spectroscopie d'absorption par une augmentation de l'intensité de la bande du ligand libre située à 280 nm, suivie d'une

diminution de celle-ci au-delà d'un rapport molaire voisin de 2 (Fig. 38). Une bande apparaît autour de 300 nm dont l'intensité augmente de manière significative jusqu'à  $R = 2$  puis diminue lentement avec l'ajout de Cu(II). Au-delà de 320 nm, aucune diminution de l'absorbance n'est enregistrée. Des stœchiométries 1:2, 1:1 et 2:1 sont mises en évidence par la méthode des rapports molaires (Fig. 38). Ces mêmes stœchiométries avaient également été détectées par Daniel *et al.* par potentiométrie [76].

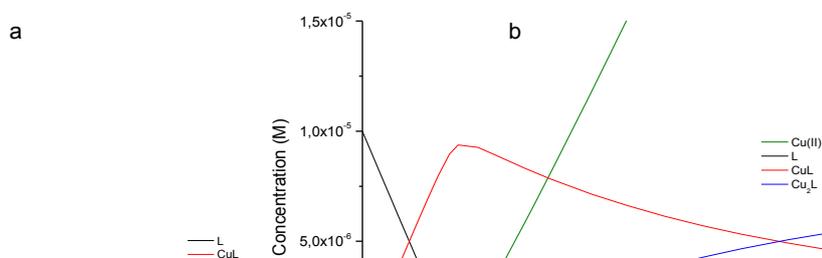


**Figure 38** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Cu(II) par la *L*-dopa ( $3 \cdot 10^{-4}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 20. Méthode des rapports molaires appliquée à 350 nm.

Les spectres d'émission de fluorescence enregistrés à une longueur d'onde d'excitation de 305 nm, correspondant à l'absorption des complexes, font apparaître une bande dont le maximum se situe à 388 nm. L'intensité de cette bande augmente de manière significative, puis diminue lentement après un rapport molaire voisin de 1 (Fig. 39). L'application de la méthode des rapports molaires au maximum d'émission indique la formation de complexes de stœchiométries 1:2 et 1:1. Le comportement observé peut s'expliquer comme pour le système Cu(II)-acide caféique, c'est-à-dire par des complexes 1:2 et 1:1 fluorescents présentant des longueurs d'onde d'émission très proches. Le complexe 2:1, non fluorescent, n'est pas détecté par la méthode des rapports molaires et sa formation entraîne une extinction de l'émission de fluorescence. Le traitement numérique du faisceau de spectres n'a cependant permis d'obtenir que le spectre du complexe 1:1 (Fig. 40a). La formation du complexe 2:1 ne commence qu'à un rapport molaire voisin de 1, lorsque la quantité de complexe 1:1 formée est maximale

(94% à  $R = 1$ ) (Fig. 40b). Ainsi la fixation de l'ion métallique sur le premier site est presque complète lorsque la fixation sur le second commence. Les constantes de stabilité pour les deux complexes formés sont :  $\log \beta_{1:1} = 7,58 \pm 0,40$  et  $\log \beta_{2:1} = 12,11 \pm 0,40$ .

**Figure 39** - Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 305$  nm lors de la complexation de Cu(II) par la *L*-dopa ( $1.10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 5. Méthode des rapports molaires appliquée à 388 nm.



**Figure 40** - Spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 305$  nm (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de la *L*-dopa par  $\text{CuCl}_2$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 5.

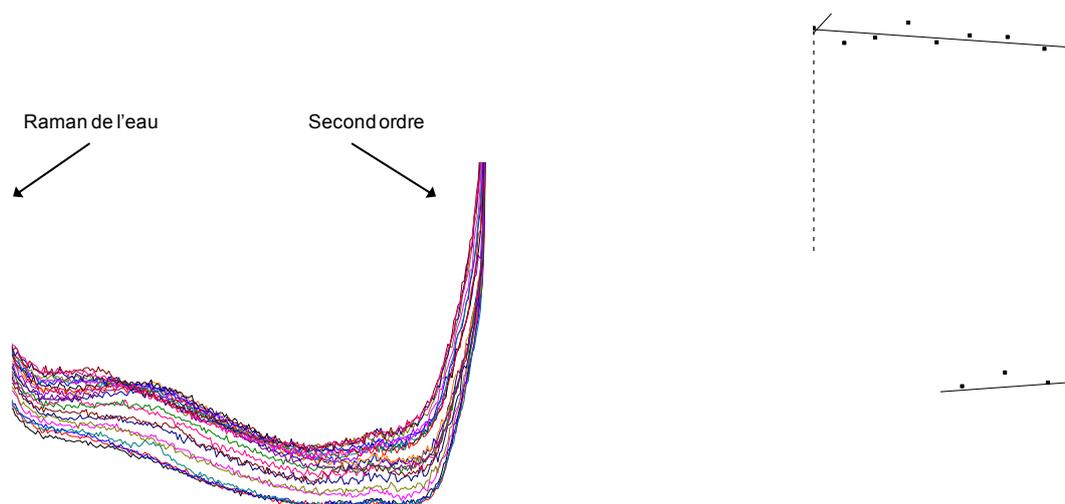
v. **Cu(II) - acide dopacétique**

Lors de l'ajout de Cu(II) à une solution d'acide dopacétique, on note une augmentation puis une diminution à partir de  $R = 2,4$  de l'intensité de la bande du ligand libre située à 280 nm, ainsi que de nouvelles bandes dont les maxima se situent autour de 305 nm et 350 nm (Fig. 41). La méthode des rapports molaires appliquée à un maximum d'absorption correspondant au ligand complexé montre la formation de complexes de stœchiométries 1:2, 1:1 et 2:1, stœchiométries également mises en évidence par Kiss *et al.* par potentiométrie [15], et Borges *et al.* pour un pH compris entre 3,5 et 8 [55].

**Figure 41** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Cu(II) par l'acide dopacétique ( $3 \cdot 10^{-4}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10. Méthode des rapports molaires appliquée à 350 nm.

L'enregistrement des spectres de fluorescence a été réalisé à une longueur d'onde d'excitation de 305 nm, correspondant à l'absorption du ligand complexé. Une très faible émission est observée entre 350 et 550 nm, bien inférieure à celles des bandes du Raman de l'eau et de l'excitatrice de second ordre (Fig. 42a). La méthode des rapports molaires appliquée à différentes longueurs d'onde (Figs. 42b et 42c) indique les mêmes stœchiométries que celles observées en absorption. En s'intéressant plus précisément à l'intensité à 430 et à

500 nm, on remarque que celle-ci augmente de manière significative jusqu'à  $R = 2$  dans les deux cas, puis diminue lentement à 430 nm alors qu'elle continue à augmenter plus faiblement à 500 nm. Les différents complexes formés seraient donc tous fluorescents et émettraient à des longueurs d'onde proches. Cependant, leur émission bien trop faible ne permet pas un traitement numérique du faisceau de spectres enregistré.



**Figure 42** – a) Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 305$  nm lors de la complexation de Cu(II) par l'acide dopacétique ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10. Méthode des rapports molaires appliquée à 430 nm (b) et 500 nm (c).

Nous avons alors choisi d'exciter la solution à une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption du ligand libre, à 280 nm, afin de n'observer que la bande d'émission de ce dernier à 314 nm (Fig. 43a). Ainsi, seule la diminution de l'émission du ligand libre est enregistrée au cours du dosage. Le traitement du faisceau de spectres permet d'accéder à l'évolution des concentrations des différentes espèces présentes en solution, à l'exception du complexe 1:2 (Fig. 43b). En comparaison aux systèmes précédents, l'acide dopacétique est un très mauvais complexant de Cu(II). La formation du complexe 2:1 commence à  $R = 0,7$  et 95% du ligand est encore présent sous forme libre pour  $R = 1$ . Les constantes de stabilité pour les deux complexes formés sont :  $\log \beta_{1:1} = 3,03 \pm 0,04$  et  $\log \beta_{2:1} = 5,47 \pm 0,30$ .

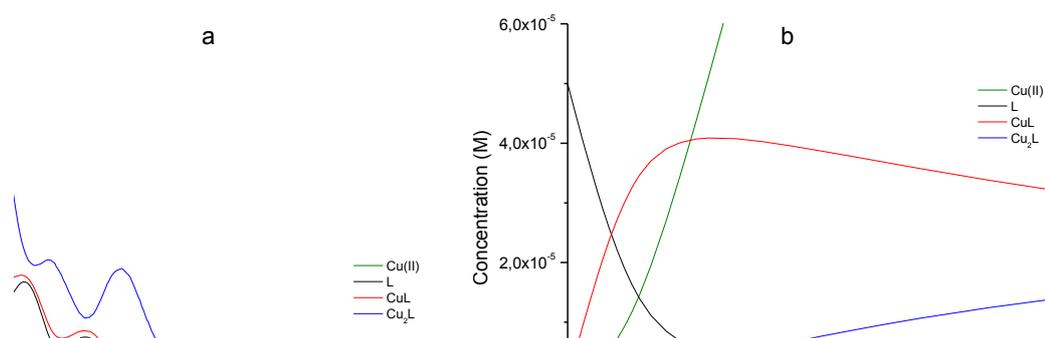
**Figure 43** – a) Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 280$  nm lors de la complexation de Cu(II) par l'acide dopacétique ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10. Méthode des rapports molaires appliquée à 314 nm. b) Évolution des concentrations des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide dopacétique par  $CuCl_2$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 10.

#### vi. Cu(II) - acide protocatéchuique

Lorsque la complexation de Cu(II) par l'acide protocatéchuique est suivie par spectroscopie UV-visible, une nouvelle bande d'absorption à 310 nm et deux autres à environ 233 et 270 nm sont observées (Fig. 44). Trois stœchiométries (1:2, 1:1 et 2:1) sont mises en évidence par la méthode des rapports molaires, appliquée ici à un maximum d'absorption du complexe, stœchiométries également reportées dans la littérature par Borges *et al.* pour un pH compris entre 3,5 et 8 [55].

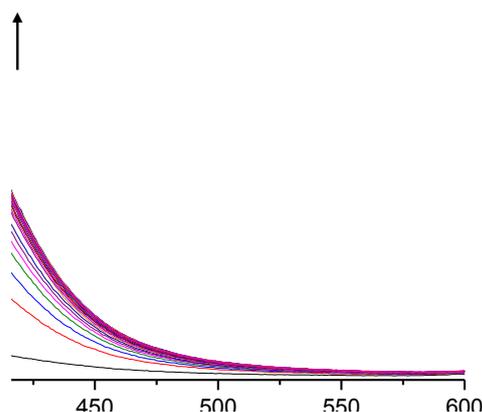
**Figure 44** - Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Cu(II) par l'acide protocatéchuique ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 20. Méthode des rapports molaires appliquée à 310 nm.

Le modèle permettant les meilleurs ajustements avec les données expérimentales comprend la formation de deux complexes de stœchiométries 1:1 et 2:1. Le profil de concentrations obtenu par traitement numérique du faisceau (Fig. 45b) indique la formation du second complexe dès les premiers rapports molaires, bien que le complexe 1:1 reste majoritaire tout au long du dosage. Les constantes de stabilité estimées pour les deux formes complexées sont :  $\log \beta_{1:1} = 5,23 \pm 0,04$  et  $\log \beta_{2:1} = 8,44 \pm 0,04$ . Les spectres d'absorption relativement proches des espèces pures (Fig. 45a) nous ont toutefois amenés à nous interroger quant à la crédibilité des résultats obtenus.



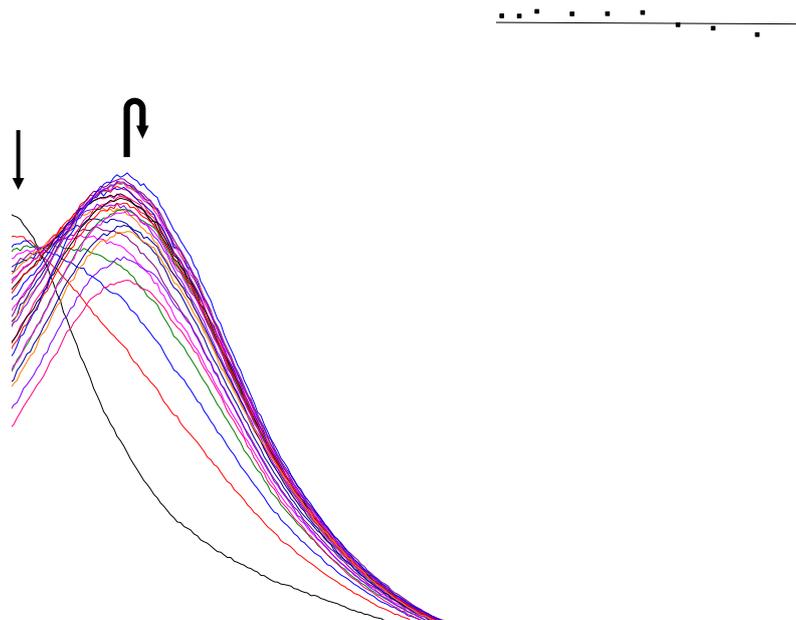
**Figure 45** - Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide protocatéchuique par  $\text{CuCl}_2$  pour des rapports molaires variant de 0 et 7.

Le phénomène de complexation a alors été suivi par spectroscopie de fluorescence en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 310 nm (Fig. 46), correspondant à un maximum d'absorption du ligand complexé. On note une bande centrée à 370 nm dont l'intensité augmente tout d'abord, puis diminue très lentement au-delà d'un rapport molaire voisin de 2. La méthode des rapports molaires appliquée à la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission indique des stœchiométries 1:2 et 1:1. L'émission enregistrée correspond ainsi à ces deux complexes, le complexe 2:1 non fluorescent n'étant pas mis en évidence par la méthode des rapports molaires. La présence de la bande Raman de l'eau dans le faisceau rend néanmoins le traitement par méthodes chimométriques délicat.

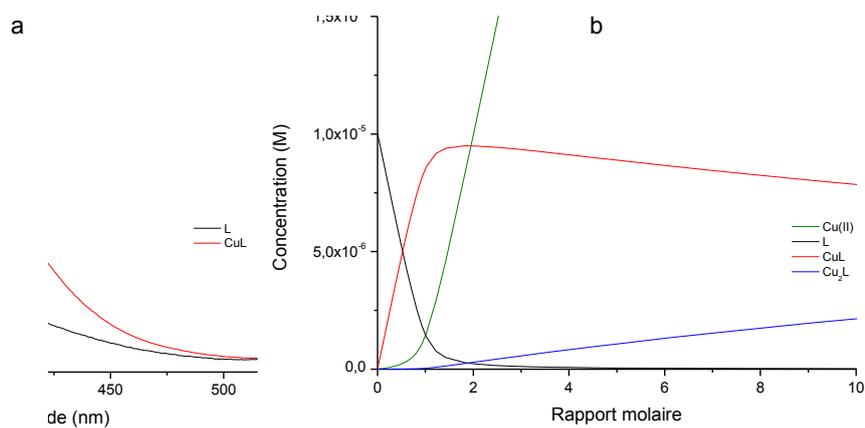


**Figure 46** - Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 310$  nm lors de la complexation de Cu(II) par l'acide protocatéchuique ( $1 \cdot 10^{-5}$  M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 20. Méthode des rapports molaires appliquée à 370 nm.

La solution a alors été excitée à une longueur d'onde de 266 nm correspondant à la fois à l'absorption du ligand libre et du ligand complexé (Fig. 47). L'intensité de la bande d'émission du ligand libre à 331 nm diminue. Celle de la bande d'émission des complexes 1:2 et 1:1 à 370 nm augmente puis diminue lentement au-delà d'un rapport molaire voisin de 2, en raison du complexe 2:1 formé qui est non fluorescent. Les mêmes stœchiométries sont révélées par la méthode des rapports molaires (1:2 et 1:1). Le traitement numérique n'a cependant pas permis de mettre en évidence le complexe 1:2 (Fig. 48a), celui-ci devant se former en trop faible quantité. Comme remarqué en absorption, la formation du complexe 2:1 débute dès les premiers rapports molaires ( $R = 0,6$ ) et le complexe 1:1 reste majoritaire au cours du dosage, sa concentration maximale étant atteinte à  $R = 1,8$  (Fig. 48b). À  $R = 1$ , le ligand est présent à 14,0% sous forme libre, 85,5% sous forme de complexe 1:1 et 0,5% sous forme de complexe 2:1. Les constantes de stabilité estimées pour les deux complexes sont :  $\log \beta_{1:1} = 6,61 \pm 0,31$  et  $\log \beta_{2:1} = 10,10 \pm 0,29$ . Lors du traitement numérique du faisceau de spectres d'absorption précédemment, la quantité de complexe 1:1 formé et les constantes de stabilité étaient donc sous-estimées, et la quantité de complexe 2:1 formé surestimée.



**Figure 47** - Évolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$  lors de la complexation de Cu(II) par l'acide protocatéchuique ( $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 20. Méthode des rapports molaires appliquée à 370 nm.

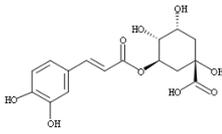
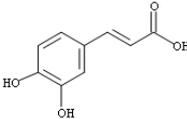
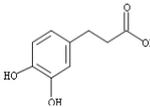
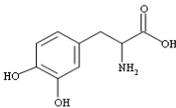
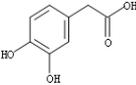
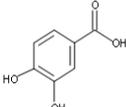


**Figure 48** - Spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$  (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide protocatéchuique par  $\text{CuCl}_2$  à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 et 10.

**vii. Comparaison des systèmes Cu(II) - ligand**

Les expériences reportées dans la littérature concernant la complexation du cuivre (II) ont été réalisées dans des conditions expérimentales (pH, force ionique) différentes de celles choisies pour notre étude. Plusieurs sont notamment réalisées à rapport molaire fixe. Il est par conséquent difficile, dans ces conditions, de comparer les pouvoirs complexants des différents dérivés de l'acide cinamique vis-à-vis de Cu(II). En travaillant à pH et à force ionique constants, ainsi qu'à rapport molaire variable, il nous a été possible de faire une telle comparaison.

**Tableau 6** - Constantes conditionnelles de stabilité des complexes 1:1 et 2:1 formés entre Cu(II) et les différents dérivés de l'acide cinamique étudiés à pH 5,5.

		log $\beta_{1:1}$	log $\beta_{2:1}$
	acide chlorogénique	4,03 ± 0,06	7,78 ± 0,06
	acide caféique	5,32 ± 0,33	9,56 ± 0,24
	acide dihydrocaféique	3,38 ± 0,54	7,81 ± 0,34
	L-dopa	7,58 ± 0,40	12,11 ± 0,40
	acide dopacétique	3,03 ± 0,04	5,47 ± 0,30
	acide protocatéchuique	6,61 ± 0,31	10,10 ± 0,29

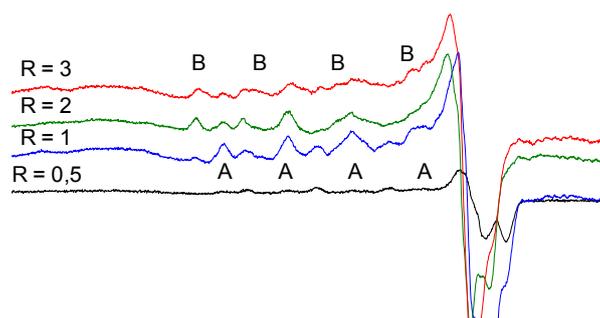
Lorsque les compositions des différents systèmes chimiques sont comparées à R = 1, en particulier les proportions relatives de ligands présents sous la forme libre, il apparaît clairement que la L-dopa (4% du ligand sous forme libre) est le meilleur complexant vis-à-vis

de Cu(II). Les acides protocatéchuique (14%) et caféique (30%) présentent une affinité vis-à-vis de Cu(II) plus forte que les acides chlorogénique (70%) et dihydrocaféique (75%). L'acide dopacétique (95%) est quant à lui un mauvais complexant pour Cu(II). Ceci se traduit par des constantes de stabilité élevées pour les complexes formés avec les acides protocatéchuique et caféique, et des constantes bien supérieures pour ceux formés avec la *L*-dopa (Tableau 6). On remarque également l'évolution dans l'ordre décroissant des constantes de stabilité suivantes : Cu(II)-acide protocatéchuique > Cu(II)-acide caféique > Cu(II)-acide chlorogénique. Ainsi, la délocalisation électronique a une influence sur la complexation. Plus celle-ci est importante, plus les complexes formés sont stables. Lorsque les ligands ne présentent pas de délocalisation électronique importante, les valeurs sont plus faibles (acides dihydrocaféique et dopacétique).

Selon d'autres équipes, la formation de dimères et d'oligomères (stœchiométries 2:3 et 3:2) [15,76-77] est également possible à pH 5,5. Cependant, aucune de ces espèces n'a été détectée au cours de notre étude. En comparant les complexes des différents dérivés de l'acide cinamique étudiés formés avec les trois cations métalliques (Al(III), Pb(II) et Cu(II)), on remarque que la stœchiométrie 1:2 n'est observée que lors de la complexation d'Al(III) et de Cu(II). Or, l'obtention d'une telle stœchiométrie indique que l'ion métallique est mieux complexé. Ainsi les ligands étudiés sont bien meilleurs complexants vis-à-vis d'Al(III) et de Cu(II) que de Pb(II). Par ailleurs, au vu des valeurs des constantes de stabilité, les complexes formés avec Al(III) sont plus stables que ceux formés avec Cu(II) (Tableaux 3 et 6), à l'exception des complexes Cu(II)-*L*-dopa.

Même si l'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre n'est pas de déterminer les sites de fixation du cation métallique, en particulier le premier site impliqué, il est intéressant de faire quelques comparaisons. La complexation du cuivre (II) par la *L*-dopa est particulièrement documentée et le premier site impliqué est controversé. De nombreuses études ont montré que la fonction amino-acide [77,78] est la première impliquée dans la réaction, et qu'elle serait même la seule mise en jeu à pH faiblement acide (inférieur à 5). La fonction catéchol serait alors engagée à pH plus élevé pour former le complexe 2:1 ou des polymères [76,79,80]. Au contraire, selon d'autres auteurs, Cu(II) se fixerait à la fois sur la fonction amino-acide et la fonction catéchol entre pH 5 et 9, donnant lieu à la formation de dimères [56,81]. Afin de lever l'ambiguïté sur le site préférentiel de fixation du cation métallique, nous avons réalisé des expériences de résonance paramagnétique électronique

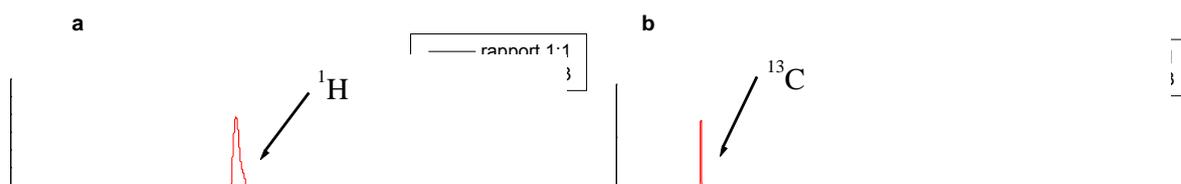
(cf. Annexe). En RPE continue, deux complexes (A et B) ont été mis en évidence lors de l'étude d'échantillons à 110 K pour des rapports molaires variant entre 0,5 et 3 (Fig. 49). Pour les rapports molaires les plus faibles, le complexe A est majoritaire et sa concentration est maximale à  $R = 1$ . Le complexe B est observable aux premiers rapports molaires mais sa concentration n'augmente de manière significative qu'au-delà de  $R = 1$ . Les résultats obtenus en spectroscopies d'absorption et de fluorescence nous permettent d'associer les complexes A et B respectivement aux complexes 1:1 et 2:1.



**Figure 49** – Spectres RPE enregistrés à 110 K pour des rapports molaires Cu(II)-L-dopa de 0,5, 1, 2 et 3.

Des expériences ont ensuite été réalisées par RPE impulsionnelle afin d'obtenir des informations sur la nature des noyaux au voisinage de l'électron non apparié. La technique utilisée est la spectroscopie Electron Spin Echo Enveloppe Modulation (ESEEM). Deux échantillons de rapports molaires 1 et 3 ont été étudiés par spectroscopie ESEEM à 2 pulses et à 3 pulses (cf. Annexe). L'étude par ESEEM à 2 pulses (Fig. 50a) montre la présence d'un couplage avec des protons distants pour les deux rapports molaires, notamment un couplage de 3 MHz pour  $R = 1$ . En revanche, une différence notable est visible pour la partie basse fréquence. En effet, le cuivre est préférentiellement complexé par de l'azote à  $R = 1$  tandis qu'une fréquence de résonance du carbone 13 est essentiellement observée à  $R = 3$ . Nous n'avons relevé dans la littérature aucune étude reportant des résultats RPE à propos d'un tel changement dans la sphère de coordination du cuivre. L'étude par ESEEM à 3 pulses (Fig. 50b), technique permettant l'obtention de raies plus fines, a permis de confirmer ce résultat. Pour  $R = 1$ , un couplage avec des protons est observé, indiquant une certaine

proximité de ces derniers dans l'environnement du cuivre dont la sphère de coordination du métal contient également de l'azote. Pour  $R = 3$ , on note la présence d'un pic très intense associé au carbone mais aucune fréquence associée aux protons. Ceci indique que le couplage observé avec ces derniers en ESEEM à 2 pulses correspond à des protons très distants (à plus de 4 Å). Ainsi, le complexe 1:1 (complexe A), majoritaire à  $R = 1$ , met en jeu la fonction amino-acide du ligand. Pour des rapports molaires supérieurs, un second site de fixation est impliqué (complexe B). Des expériences complémentaires de spectroscopie bidimensionnelle (technique HYSORE) sont néanmoins nécessaires afin de mesurer l'ensemble des constantes de couplage. Ceci permettra d'approfondir l'étude sur les changements observés, notamment sur le second site de fixation. Par ailleurs, la diminution du pH d'environ 0,5 unités enregistrée lors du dosage, après chaque ajout de Cu(II), indiquerait une étape de déprotonation. Une telle variation de pH avait également été signalée par d'autres auteurs [48,77,80].



**Figure 50** – Spectres ESEEM a) à 2 pulses et b) à 3 pulses enregistrés à 4 K sur la transition g perpendiculaire pour des rapports molaires Cu(II)-L-dopa de 1 (noir) et 3 (rouge).

Les expériences RPE nous ont cependant permis de conclure quant à la fixation préférentielle du cuivre (II) sur la fonction amino-acide. La forte affinité de cette fonction vis-à-vis de Cu(II) permet d'expliquer les valeurs plus élevées des constantes de stabilité par rapport à celles obtenues pour les complexes formés avec les autres ligands.

Le site de fixation mis en jeu lors de la complexation de Cu(II) par les 5 autres dérivés de l'acide cinamique est différent. Selon plusieurs études, le site préférentiel de fixation

serait la fonction catéchol pour un pH variant entre 3 et 11 [15,38,39,48,74,75,82,83]. La coordination à cette fonction et la formation d'un cycle à cinq atomes apporteraient une plus grande stabilité conformationnelle [83] par rapport à la coordination à la fonction carboxylate. Cette dernière serait plutôt engagée comme second site de fixation pour la formation du complexe 2:1 [41,43]. Au contraire, selon Borges *et al.*, le site préférentiel de fixation de Cu(II) sur les acides dihydrocaféique, dopacétique et protocatéchuique serait non pas la fonction catéchol mais la fonction carboxylate entre pH 3,5 et 8 [55]. Par ailleurs, contrairement à ce qu'avait reporté Timberlake [74], nous n'avons enregistré aucune variation du pH lors de la complexation de Cu(II) par les acides chlorogénique et caféique. Aucune évolution du pH n'a non plus été relevée lors de la réaction avec les acides dihydrocaféique, dopacétique et protocatéchuique. Le mécanisme de complexation de Cu(II) par ces 5 ligands n'impliquerait pas d'étape de déprotonation. Par conséquent, soit la fonction catéchol reste totalement protonée après fixation du cation métallique, soit la coordination a lieu avec la fonction carboxylique déjà déprotonée à pH 5,5. Seuls les résultats de calculs actuellement en cours au laboratoire permettront la détermination du site et du mode de fixation de Cu(II) sur ces derniers dérivés de l'acide cinnamique. Néanmoins, nous pouvons conclure quant au pouvoir complexant beaucoup plus fort de la fonction amino-acide vis-à-vis de Cu(II), par rapport à ceux des fonctions catéchol et carboxylate.

## **Conclusion**

La complexation à pH 5,5 de trois cations métalliques, Al(III), Pb(II) et Cu(II), par différentes molécules modèles, dont les structures sont dérivées de celle de l'acide cinnamique, a pu être suivie par spectroscopie électronique. Il a été nécessaire de recourir à la spectroscopie de fluorescence pour suivre la complexation de Pb(II) et de Cu(II) lorsque les résultats obtenus lors des traitements numériques des faisceaux d'absorption n'étaient pas suffisamment fiables.

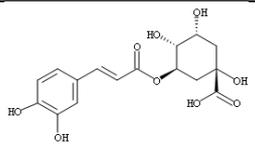
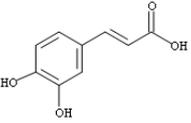
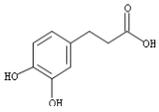
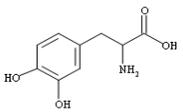
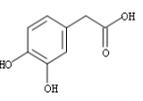
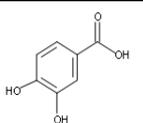
Deux stœchiométries (1:1 et 2:1) ont été rencontrées lors de la complexation d'Al(III) et de Cu(II) contre une seule (1:1) lors de la complexation de Pb(II). Ce dernier ne se fixe donc que sur un seul des sites possibles de fixation. Une stœchiométrie 1:2 a été mise en évidence par la méthode des rapports molaires pour les complexes de Cu(II) et certains complexes d'Al(III), bien qu'elle n'ait pu être détectée lors du traitement numérique. La formation des complexes 1:1 commence dès  $R = 0,1$  pour les trois cations métalliques, quel que soit le ligand. Celle des complexes 2:1 formés avec Al(III) débute également à partir de  $R = 0,1$  quel que soit le ligand. Ceci indique des pouvoirs complexants proches des deux sites impliqués vis-à-vis d'Al(III).

A notre connaissance, aucun suivi par spectroscopie de fluorescence de la complexation de Cu(II) par les dérivés de l'acide cinnamique n'a été reporté dans la littérature. Nos travaux nous ont permis de mettre en évidence des complexes 1:2 et 1:1 fluorescents formés avec les acides caféique, dopacétique, protocatéchique et la *L*-dopa, ainsi qu'un complexe 2:1 fluorescent formé avec l'acide dihydrocaféique. Dans le cas de Pb(II), aucun complexe fluorescent n'a été détecté.

De manière générale, les complexes les plus stables sont ceux formés avec les ligands présentant une délocalisation électronique entre le cycle benzénique et la chaîne carbonée (Tableau 7). Aucun effet de la substitution (présence d'un groupement amino ou d'un groupement cyclohexyl) sur le phénomène n'a été noté. Les constantes de stabilité des complexes d'Al(III) sont plus élevées ou proches de celles des complexes de Cu(II), à l'exception des complexes Cu(II)-*L*-dopa. En effet, le cuivre (II) a une affinité particulièrement forte pour la fonction amino-acide, expliquant les complexes beaucoup plus stables obtenus. Les constantes de stabilité des complexes de Pb(II) sont bien plus faibles et

sont du même ordre de grandeur pour l'ensemble des ligands ( $\log \beta_{1:1} \approx 3,00$ ). Pb(II) est ainsi le cation métallique le plus difficilement complexé. En termes d'affinité des cations métalliques pour les ligands étudiés à pH 5,5, l'ordre décroissant suivant peut être proposé : Al(III) > Cu(II) >> Pb(II).

**Tableau 7** – Constantes conditionnelles de stabilité des complexes formés entre Al(III), Pb(II) et Cu(II) avec les différents dérivés de l'acide cinnamique étudiés à pH 5,5.

			Al(III)	Pb(II)	Cu(II)
	acide chlorogénique	1 : 1	5,25 ± 0,02	3,20 ± 0,02	4,03 ± 0,06
		2 : 1	9,85 ± 0,02		7,78 ± 0,06
	acide caféique	1 : 1	5,87 ± 0,02	3,18 ± 0,02	5,32 ± 0,33
		2 : 1	9,72 ± 0,02		9,56 ± 0,24
	acide dihydrocaféique	1 : 1	4,76 ± 0,06	2,78 ± 0,02	3,38 ± 0,54
		2 : 1	7,41 ± 0,08		7,81 ± 0,34
	<i>L</i> -dopa	1 : 1	4,71 ± 0,01	2,75 ± 0,01	7,58 ± 0,40
		2 : 1	7,45 ± 0,02		12,11 ± 0,40
	acide dopacétique	1 : 1	4,35 ± 0,22	2,83 ± 0,02	3,03 ± 0,04
		2 : 1	8,36 ± 0,25		5,47 ± 0,30
	acide protocatéchuïque	1 : 1	5,96 ± 0,03	3,03 ± 0,03	6,61 ± 0,31
		2 : 1	9,57 ± 0,03		10,10 ± 0,29

On peut également établir un ordre décroissant du pouvoir complexant des ligands vis-à-vis de chaque cation métallique :

- Al(III) : acides protocatéchuïque > caféique > chlorogénique > dihydrocaféique > *L*-dopa > dopacétique ;
- Cu(II) : *L*-dopa >> acides protocatéchuïque > caféique > chlorogénique > dihydrocaféique > dopacétique.

Pour ces deux cations métalliques, l'influence de la délocalisation électronique sur la complexation est clairement mise en évidence.

Dans le cas de Pb(II), étant donné la faible différence entre les valeurs des constantes de stabilité, il est plus judicieux de classer les ligands en deux catégories : une première catégorie regroupant les acides chlorogénique, caféique et protocatéchuique, une seconde regroupant les acides dopacétique, dihydrocaféique et la *L*-dopa. Les pouvoirs complexants des ligands appartenant à la première catégorie sont plus forts que ceux des ligands de la deuxième catégorie. L'effet de la délocalisation électronique sur la complexation est là encore mis en évidence, bien qu'il soit moins visible que lors de la complexation d'Al(III) et de Cu(II).

Les ligands étudiés présentent deux sites de fixation en compétition vis-à-vis des cations métalliques : la fonction catéchol et la fonction carboxylate (à pH 5,5). Sur la base de résultats reportés dans la littérature et à partir de nos résultats expérimentaux, nous avons pu émettre des hypothèses quant au site préférentiel (premier impliqué) des cations métalliques. La fonction catéchol aurait le pouvoir complexant le plus fort vis-à-vis d'Al(III) alors que Pb(II) aurait plus d'affinité pour la fonction carboxylate. Des expériences RPE nous ont permis de mettre en évidence l'affinité très forte de Cu(II) pour la fonction amino-acide. Dans les autres cas, le site de fixation varierait (catéchol ou carboxylate) selon le ligand. La diminution de pH observée lors de la complexation d'Al(III) par l'ensemble des ligands et de Cu(II) par la *L*-dopa indique une étape de déprotonation lors de la fixation des cations métalliques. Au contraire, la complexation de Pb(II), ainsi que celle de Cu(II) par les ligands autres que la *L*-dopa, n'implique aucune déprotonation des fonctions mises en jeu. Seuls les résultats de calculs de chimie quantique actuellement en cours permettront de confirmer toutes ces hypothèses.

**Bibliographie**

- [1] K. Herrmann, C.W. Nagel, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 28 (1989) 315.
- [2] M.A. Peppercorn, P. Goldman, *J. Bacteriol.*, 108 (1971) 996.
- [3] C.L. Tipton, J. Thowsen, *Iowa State J. Res.*, 57 (1983) 409.
- [4] F. Natella, M. Nardini, M. Di Felice, C. Scaccini, *J. Agric. Food. Chem.*, 47 (1999) 1453.
- [5] V. Pérez-Alvarez, R.A. Bobadilla, P. Muriel, *J. Appl. Toxicol.*, 21 (2001) 527.
- [6] I. Medina, I. Undeland, K. Larsson, I. Storro, T. Rustad, C. Jacobsen, V. Kristinova, J.M. Gallardo, *Food Chem.*, 131 (2012) 730.
- [7] S. Deiana, C. Gessa, M. Marchetti, M. Usai, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59 (1995) 1301.
- [8] C. Gessa, S. Deiana, A. Premoli, A. Ciurli, *Plant Soil*, 190 (1997) 289.
- [9] C.-J. Weng, G.-C. Yen, *Cancer Treat. Rev.*, 38 (2012) 76.
- [10] Y. Inubuchi, T. Hanayama, T. Hibino, R. Somanathan, *J. Chem. Soc. (B)*, 17 (1970) 1118.
- [11] A.N. Booth, R.T. Williams, *Biochem. J. Abstr.*, 198 (1963) 684.
- [12] D.S. Goldstein, R. Stull, S.P. Markey, E.S. Marks, H.R. Keiser, *J. Chromatogr. B*, 311 (1984) 148.
- [13] B. Helbig, K.D. Thiel, *Pharmazie*, 37 (1982) 603.
- [14] K.D. Thiel, P. Wutzer, B. Hebbig, R. Kloeking, M. Sproessig, H. Schweizer, *Pharmazie*, 39 (1984) 781
- [15] T. Kiss, G. Nagy, M. Pécsi, H. Kozlowski, G. Micera, L.S. Erre, *Polyhedron*, 8 (1989) 2345.
- [16] Y. Zhao, J. Wang, O. Balleve, H. Luo, W. Zhang, *Hypertens. Res.*, 35 (2012) 370.
- [17] G.C. Cotzias, M.H. Van Woert, L.M. Schiffer, *N. Engl. J. Med.*, 276 (1967) 374.
- [18] D.B. Calne, F. Karoum, C.R.J. Ruthven, M. Sandler, *Br. J. Pharmacol.*, 37 (1969) 57.
- [19] T.L. Sourkes, D. Pivnicki, W.T. Brown, M.H. Wiseman-Distler, G.F. Murphy, I. Sankoff, S. Saint Cyr, *Eur. J. Neurol.*, 149 (1965) 7.
- [20] R. Tissot, G. Bartholini, A. Pletscher, *Arch. Neurol.*, 20 (1969) 187.
- [21] D. Pecanac, K. Karljikovic-Rajic, D. Radulovic, *Anal. Lett.*, 30 (1997) 1833.

- [22] K.S. Rajan, S. Mainer, J.M. Davis, *Bioinorg. Chem.*, 9 (1978) 187.
- [23] H. Iderberg, V. Francardo, E.Y. Pioli, *Neuroscience*, 211 (2012) 13.
- [24] F. Rahimi, M. Typlt, M.S. Jog, *Exp. Neurol.*, 231 (2011) 11.
- [25] M. Asanuma, I. Miyazaki, N. Ogawa, *Neurotox. Res.*, 5 (2003) 165.
- [26] T.A.T.B. Zesiewicz, *Nat. Rev. Neurol.*, 8 (2012) 8.
- [27] F. Zhang, S. Bi, F. Liu, N. Bian, *Anal. Lett.*, 33 (2000) 209.
- [28] F. Zhang, S. Bi, J. Zhang, N. Bian, F. Liu, Y. Yang, *Analyst*, 125 (2000) 1299.
- [29] F. Zhang, S. Bi, J. Liu, X. Wang, X. Yang, L. Yang, Q. Yu, J. Hu, Z. Bai, *Anal. Lett.*, 35 (2002) 135.
- [30] G. Gece, S. Bilgiç, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3435.
- [31] S. Roffler-Tarlov, D.F. Sharman, P. Tegerdine, *Br. J. Pharmacol.*, 42 (1971) 343.
- [32] J. Wagner, P. Vitali, M.G. Palfreyman, M. Zraika, S. Huot, *J. Neurochem.*, 38 (1982) 1241.
- [33] D. Hatzipanayioti, A. Karaliota, M. Kamariotaki, V. Aletras, P. Petropouleas, *Chem. Phys.*, 325 (2006) 341.
- [34] Z. Sroka, W. Cisowski, *Food Chem. Toxicol.*, 41 (2003) 753.
- [35] A. Vafiadis, E. Bakalbassis, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80 (2003) 1217.
- [36] M. Nsangou, Z. Dhaouadi, N. Jaidane, Z. Ben Lakhdar, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 850 (2008) 135.
- [37] T. Tanaka, T. Tanaka, M. Tanaka, *J. Exp. Clin. Med.*, 3 (2011) 27.
- [38] P.W. Linder, A. Voyé, *Polyhedron*, 6 (1987) 53.
- [39] A.M. Khvan, E.L. Kristallovich, K.A. Abduazimov, *Chem. Nat. Compd.*, 37 (2001) 72.
- [40] A.L. Petrou, M.V. Koromantzou, J.M. Tsangaris, *Transit. Metal Chem.*, 16 (1991) 48.
- [41] M. Aplincourt, A. Bee, C. Gerard, R.P. Hugel, R. Njomgang, J.C. Prudhomme, *J. Chem. Research (S)*, (1987) 398.
- [42] G.G. Mohamed, M.A. Zayed, F.A.N. El-Dien, R.G. El-Nahas, *Spectrochim. Acta, Part A*, 60 (2004) 1775.
- [43] K. Gerega, H. Kozłowski, T. Kiss, G. Micera, L. Strinna Erre, F. Cariati, *Inorg. Chim. Acta*, 138 (1987) 31.

- [44] S.Z. Milić, N.I. Potkonjak, S.Ž. Gorjanović, S.D. Veljović-Jovanović, F.T. Pastor, D.Ž. Sužnjević, *Electroanal.*, 23 (2011) 2935.
- [45] S. Watanabe, T. Saito, *J. Inorg. Biochem.*, 58 (1995) 147.
- [46] M.J. Hynes, M.n. O'Coinceanainn, *J. Inorg. Biochem.*, 98 (2004) 1457.
- [47] W. Linert, R.F. Jameson, E. Herlinger, *Inorg. Chim. Acta*, 187 (1991) 239.
- [48] J. Améziane, M. Aplincourt, L. Dupont, F. Heirman, J.C. Pierrard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 133 (1996) 243.
- [49] T. Kiss, A. Gergely, *Inorg. Chim. Acta*, 78 (1983) 247.
- [50] A.L. Petrou, *Transition Metal Chemistry*, 18 (1993) 462.
- [51] M.L. Barr, K. Kustin, S.-T. Liu, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1486.
- [52] J.E. Gorton, R.F. Jameson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 3 (1972) 310.
- [53] J.-P. Cornard, C. Lapouge, L. Dangleterre, C. Allet-Bodelot, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 12475.
- [54] Y. Bizri, M. Cromer, I. Lamy, J.P. Scharff, *Analisis*, 13 (1985) 128.
- [55] F. Borges, C. Guimarães, J.L.F.C. Lima, I. Pinto, S. Reis, *Talanta*, 66 (2005) 670.
- [56] A. Gergely, T. Kiss, G. Deak, *Inorg. Chim. Acta*, 16 (1976) 51.
- [57] J.L. Beltrán, N. Sanli, G. Fonrodona, D. Barrón, G. Özkan, J. Barbosa, *Anal. Chim. Acta*, 484 (2003) 253.
- [58] M.L. Adams, B. O'Sullivan, A.J. Downard, K.J. Powell, *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002) 289.
- [59] J.P. Cornard, C. Lapouge, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 4470.
- [60] J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Professional ed., 1998.
- [61] L. Dangleterre, *Apport des spectroscopies moléculaires à l'étude des mécanismes de fixation des ions métalliques polluants par les substances humiques. Complexation de Al(III), Pb(II) et Zn(II) par des systèmes modèles*, Villeneuve d'Ascq, 2007.
- [62] J.-P. Cornard, A. Caudron, J.-C. Merlin, *Polyhedron*, 25 (2006) 2215.
- [63] E. André, *Apport des méthodes de chimie quantique (DFT et TD-DFT) à l'étude des mécanismes de complexation des métaux par des molécules modèles des substances humiques*, Villeneuve d'Ascq, 2008.
- [64] J.-P. Cornard, C. Lapouge, C. Allet-Bodelot, *Chem. Phys. Lett.*, 489 (2010) 164.

- [65] N. Türkel, M. Berker, U. Özer, *Chem. Pharm. Bull.*, 52 (2004) 929.
- [66] F. Zhang, S. Bi, J. Liu, X. Wang, X. Yang, L. Yang, Q. Yu, J. Hu, Z. Bai, *Analytical Letters*, 35 (2002) 135.
- [67] J.P. Cornard, J.C. Merlin, *J. Inorg. Biochem.*, 92 (2002) 19.
- [68] J.P. Cornard, J.C. Merlin, *Polyhedron*, 21 (2002) 2801.
- [69] E. André, C. Lapouge, J.-P. Cornard, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 9829.
- [70] J.A. Kennedy, H.K.J. Powell, *Aust. J. Chem.*, 38 (1985) 659.
- [71] L. Boilet, J.P. Cornard, C. Lapouge, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 1952.
- [72] S.T. Indrabi, B.-D. Khan, *Nat. Environ. Pollut. Technol.*, 3 (2004) 387.
- [73] Q. Liu, Y. Liu, *J. Colloid Interf. Sci.*, 268 (2003) 266.
- [74] C.F. Timberlake, *J. Chem. Soc.*, 561 (1959) 2795.
- [75] F. Borges, J.L.F.C. Lima, I. Pinto, S. Reis, C. Siquet, *Helv. Chim. Acta*, 86 (2003) 3081.
- [76] P.G. Daniel, G. Ostacoli, O. Zerbinati, *Ann. Chim.*, 80 (1990) 89.
- [77] J.E. Gorton, R.F. Jameson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 3 (1972) 304.
- [78] J.E. Gorton, R.F. Jameson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2615.
- [79] R.K. Boggess, R.B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3076.
- [80] Y.Z. Hamada, C. Rogers, *J. Coord. Chem.*, 60 (2007) 2149.
- [81] W.-L. Kwik, E. Purdy, E.I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1638.
- [82] V.T. Athavale, L.H. Prabhu, D.G. Vartak, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 1237.
- [83] A. Oess, M.V. Cheshire, D.B. McPhail, S. Stoll, M. El Alaili, J.-C. Vedy, *Sci. Total Environ.*, 228 (1999) 49.

## *CHAPITRE IV*

### *COMPLEXATION PAR LES DIHYDROXYANTHRAQUINONES*



## CHAPITRE IV : COMPLEXATION PAR LES DIHYDROXYANTHRAQUINONES

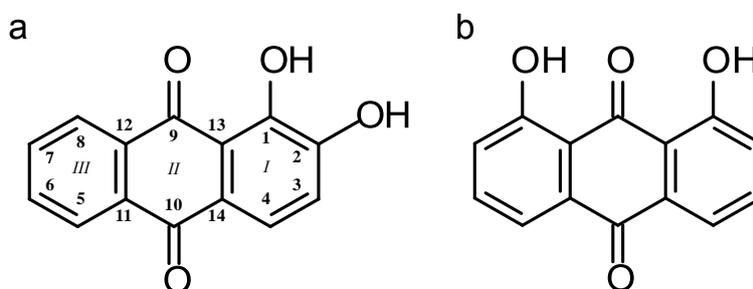
---

Introduction .....	125
1. L'alizarine .....	128
1.1 Ligand libre et transfert de proton intramoléculaire .....	128
1.2 Complexation de l'aluminium (III) .....	136
1.2.1 Etude expérimentale de la complexation .....	136
1.2.2 Etude théorique du complexe 1:1 .....	139
1.3 Complexation du plomb (II) .....	144
2. La chrysazine.....	147
2.1 Ligand libre.....	148
2.2 Complexation de l'aluminium (III) .....	149
2.2.1 Etude expérimentale de la complexation .....	149
2.2.2 Etude théorique du complexe 1:1 .....	154
2.2.3 Etude théorique du complexe 2:1 .....	158
2.3 Complexation du plomb (II) .....	162
Conclusion.....	166
Bibliographie .....	168



## Introduction

L'étude présentée dans ce chapitre porte sur la complexation par des ligands multi-sites possédant une autre fonction complexante : la fonction  $\beta$ -hydroxycétone. Ces ligands appartiennent à la famille des dihydroxy-9,10-anthraquinones (DHAQ). Ils ont une structure dérivant de celle de la 9,10-anthraquinone, résultant de la fusion de trois noyaux aromatiques (cycles notés *I*, *II* et *III*), portant deux fonctions cétones en positions 9 et 10, et présentant deux fonctions hydroxyles (-OH) en position 1 à 8. Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement à la 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone (alizarine) (Fig. 1a) et à la 1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinone (chrysazine ou danthron) (Fig. 1b). La numérotation indiquée est celle habituellement employée dans la littérature [1].



**Figure 1-** Structures a) de l'alizarine (1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone) et b) de la chrysazine (1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinone) (numérotation IUPAC). Dans la suite de ce manuscrit, les atomes d'oxygène et d'hydrogène auront la même numérotation que les atomes de carbone sur lesquels ils sont fixés.

L'alizarine (Alz), découverte en 1826 par Colin et Robiquet [2], a été pendant longtemps extraite à partir des racines de la *Rubia tinctorum*. En 1868, Graebe et Liebermann ont proposé de la synthétiser par réaction de substitution entre la soude et une dibromoanthraquinone [3] mais le coût du brome a conduit à la recherche d'autres voies [4].

La chrysazine (Chz) est également une molécule présente dans le milieu naturel, par exemple dans la rhubarbe et dans des plantes telles que la *Senna* [5].

Utilisées depuis longtemps comme colorants organiques dans l'art et le textile [6-8], ces molécules sont connues en médecine pour leurs propriétés antimicrobiennes, antivirales et antitumorales [9-11], laxatives [12], anti-oxydantes [13]. L'alizarine peut servir de marqueur de la croissance osseuse [14] et permet de déceler des maladies comme le pseudoxanthome élastique (calcification et fragmentation progressives de la peau, de la rétine, des parois artérielles) et la calcinose généralisée (infiltrations calcaires dans la peau, les muscles, les tendons, les nerfs) en teignant les dépôts de calcium [15-16]. Des études ont montré néanmoins que le recours aux DHAQ n'était pas sans risque pour la santé (génotoxicité, cytotoxicité, dommage à l'ADN) [17-20]. On leur trouve des applications dans la conversion d'énergie solaire [21-22], la confection de matériau halochromique (textile par exemple) [23] et la détection de nombreux ions métalliques tels que Li(I) [24], Mg(II) [25-28], Ca(II) [29-31], Cu(II) [29,32-33], Pb(II) et Cd(II) [34-36], Zn(II) [34,37,38], Ni(II), Mn(II), Fe(II), Pd(II) et Pt(II) [32,38,39], Co(II) et Fe(III) [29-30]. Les complexes de Alz avec Ru(III) et Al(III) constituent de bons absorbeurs UV [40].

Alz et Chz ont été étudiées à l'état gazeux [41], à l'état solide [42] et en solution dans divers solvants (isopropanol, éthanol, dioxane, diméthylformamide, etc.) en raison de l'insolubilité de la plupart des DHAQ dans l'eau [43-46]. Les études ont été réalisées par résonance magnétique nucléaire (RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) [32,42], polarographie [47-48], potentiométrie [49], absorption IR [50-51], diffusion Raman [52], absorption et fluorimétrie [53-54], diffraction des rayons X [55], analyse thermique [32].

Certaines propriétés physico-chimiques (constantes d'acidité, stabilité photochimique), structures électroniques et vibrationnelles [53,56,57] des DHAQ peuvent être expliquées par la présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires [55,57,58] ou par un transfert de proton à l'état excité [56,59,60-61]. Ceci est le cas en particulier des molécules portant des fonctions hydroxyles en  $\alpha$  de fonctions carbonyles telles que la 1,2-DHAQ (Alz), la 1,8-DHAQ (Chz), la 1,4- DHAQ et la 1,5-DHAQ [50]. Des calculs de chimie quantique ont permis la détermination des structures les plus stables de ces molécules (formes neutres et anioniques) et ont mis en évidence le transfert de proton à l'état excité [62-64], ainsi que la structure de certains de leurs complexes métalliques [30,65,66].

Dans ce chapitre, nous avons limité notre étude aux cations Al(III) et Pb(II). De par la position des groupements hydroxyles dans la structure des ligands choisis, les modes et sites de fixation possibles des cations métalliques sont les suivants :

- monodentate sur la fonction 9-carbonyle ;
- monodentate sur la fonction 10-carbonyle ;
- monodentate sur la fonction 1-hydroxyle ;
- monodentate sur la fonction 2-hydroxyle ;
- bidentate sur la fonction 1-hydroxy-9-kéto ( $\beta$ -hydroxycétone) ;
- bidentate sur la fonction 1,2-dihydroxyle (catéchol), pour Alz seulement.

Etant donné la possibilité de liaisons hydrogènes et de transfert de proton évoquée précédemment, nous avons considéré l'existence de formes tautomères pour chaque ligand, que ce soit sous formes libre ou complexée. Notre travail a été réalisé dans le méthanol et le pH mesuré (pH apparent) a servi à indiquer une éventuelle déprotonation de la fonction impliquée dans la fixation de l'ion métallique.

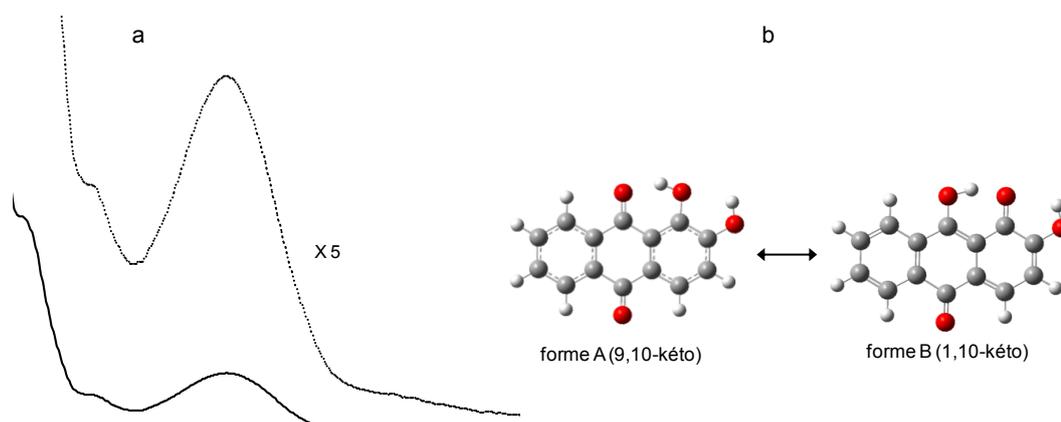
Dans une première partie, l'étude présentée porte sur les deux formes tautomères de l'alizarine mises en évidence à température ambiante, puis sur les complexes formés avec Al(III) et Pb(II). Dans une seconde partie, l'étude de la chrysazine et de ses complexes formés avec les deux cations métalliques est abordée.

Pour mettre en évidence la présence d'éventuelles formes tautomères, ainsi que pour connaître la structure des complexes formés avec Al(III), des calculs de chimie quantique ont été réalisés. A partir de différentes hypothèses structurales, les transitions électroniques des différentes espèces ont été calculées par TD-DFT et ensuite comparées aux spectres d'absorption expérimentaux.

## 1. L'alizarine

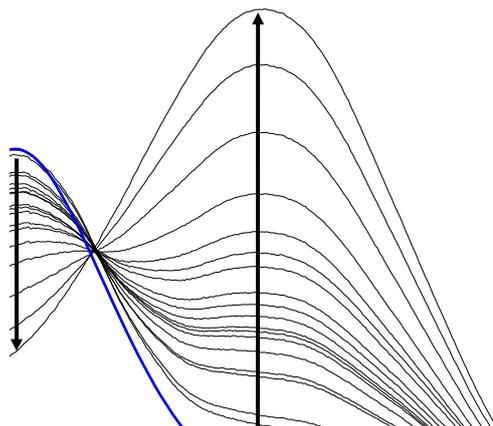
### 1.1 Ligand libre et transfert de proton intramoléculaire

Le spectre d'absorption UV-visible de l'alizarine dans le méthanol (Fig. 2a) est caractérisé par deux bandes : la première située à 248 nm avec deux épaulements à 228 et 277 nm, et la seconde à 429 nm dont la position correspond exactement à celle observée par Sasirekha *et al.* dans le méthanol (430 nm) [67]. Une troisième bande de faible intensité est observée à longueur d'onde plus élevée dont la position à 560 nm est déterminée par décomposition du spectre expérimental. Des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  associées à des transferts de charge intramoléculaires permettent d'expliquer les bandes observées [53]. Cependant, nous n'avons trouvé dans la littérature aucune information concernant la bande autour de 560 nm, ce qui nous a amené à émettre deux hypothèses : i) la présence d'une forme monodéprotonée de Alz, ii) l'existence à l'état fondamental de deux formes tautomères A (forme 9,10-kéto) et B (forme 1,10-kéto) de Alz (Fig. 2b) obtenues par transfert de proton intramoléculaire.



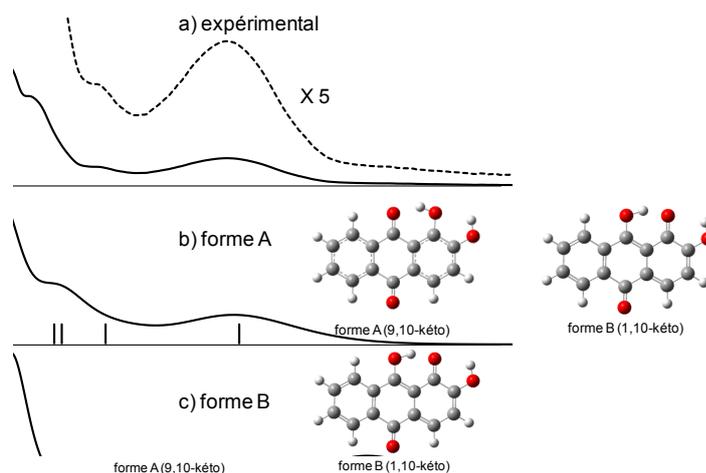
**Figure 2** – a) Spectre d'absorption UV-visible de l'alizarine ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) dans le méthanol. b) Structures des deux formes tautomères de l'alizarine.

Lors de l'ajout de sel de méthanolate ( $\text{NaCH}_3\text{O}$ ) à une solution d'alizarine, on observe une diminution de la bande à 429 nm et l'apparition d'une bande à 535 nm (Fig. 3). La présence d'un point isobestique à 463 nm indique que seules deux espèces existent en solution : la forme neutre (bande à 429 nm) et la forme mono-déprotonée (bande à 535 nm). Ces résultats confirment ceux obtenus par Miliani *et al.* [68] dans un mélange eau-dioxane. Ainsi la bande observée à 560 nm ne peut pas être attribuée à une forme anionique de Alz.



**Figure 3** - Evolution du spectre d'absorption UV-visible de l'alizarine ( $5.10^{-5}$  M) lors de l'ajout de méthanolate (noir) et bandes d'absorption à 429 nm (bleue) et 560 nm (rose) obtenues après décomposition du spectre d'absorption de l'alizarine en l'absence de méthanolate.

Bien que dans la littérature aucune étude n'ait révélé jusqu'à présent de transfert de proton intramoléculaire à l'état fondamental pour Alz, nous avons envisagé cette hypothèse. Les structures des formes tautomères A (forme 9,10-kéto) et B (forme 1,10-kéto) (Fig. 2b) ont été optimisées en DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)/PCM) et les différentes transitions électroniques calculées par TD-DFT au même niveau de théorie. Les spectres théoriques des deux formes A et B, convolués par des gaussiennes de largeur  $4000\text{ cm}^{-1}$ , sont comparés au spectre expérimental (Fig. 4).



**Figure 4** - Spectre d'absorption UV-visible expérimental (a) de l'alizarine ( $5.10^{-5}$  M) dans le méthanol, spectres théoriques et transitions électroniques calculées (b et c) pour les deux formes tautomères de l'alizarine.

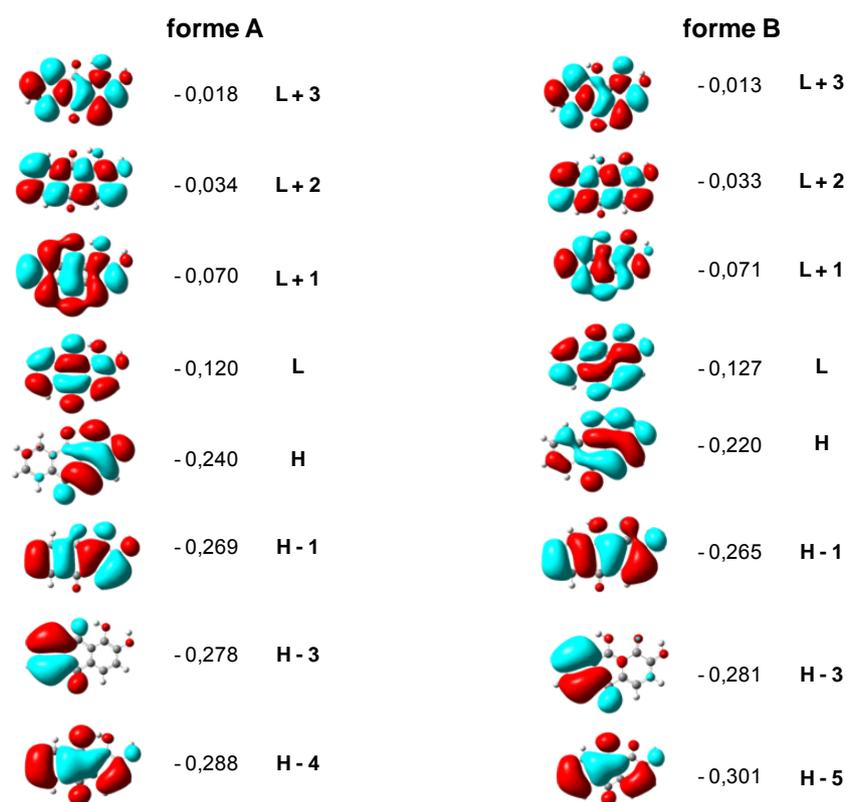
Les longueurs d'onde et les forces d'oscillateur calculées, ainsi que les principales contributions des orbitales moléculaires (OM) mises en jeu dans les principales transitions électroniques, sont regroupées dans le Tableau 1.

**Tableau 1** - Principales longueurs d'onde d'absorption expérimentales et calculées pour les formes tautomères de l'alizarine. Seules les forces d'oscillateur ( $f$ )  $> 0,05$  et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution  $> 15\%$  ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO).

forme A			forme B		
$\lambda_{\text{calc}}$ (nm)	$f$	contribution OM	$\lambda_{\text{calc}}$ (nm)	$f$	contribution OM
438	0,14	H $\rightarrow$ L (84%)	538	0,27	H $\rightarrow$ L (71%)
334	0,07	H-3 $\rightarrow$ L (90%)	409	0,05	H-1 $\rightarrow$ L (89%)
300	0,09	H $\rightarrow$ L+1 (90%)			
294	0,17	H-4 $\rightarrow$ L (82%)	288	0,1	H-5 $\rightarrow$ L (85%)
256	0,42	H-1 $\rightarrow$ L+1 (72%), H $\rightarrow$ L+2 (17%)	259	0,79	H-1 $\rightarrow$ L+1 (85%)
245	0,35	H $\rightarrow$ L+2 (58%)			
208	0,28	H-3 $\rightarrow$ L+2 (48%), H-1 $\rightarrow$ L+3 (20%)	211	0,08	H-1 $\rightarrow$ L+2 (66%), H $\rightarrow$ L+8 (18%)
			205	0,22	H-1 $\rightarrow$ L+3 (45%), H-3 $\rightarrow$ L+2 (30%)

Le spectre expérimental est bien décrit par les calculs en prenant en compte la contribution des deux formes A et B. Les bandes dans l'UV sont communes aux deux espèces. La bande à 429 nm correspond à la forme A (calculée à 438 nm) et la bande à

560 nm à la forme B (calculée à 538 nm), toutes deux impliquant majoritairement les orbitales HOMO (H) et LUMO (L). Ainsi les deux formes sont présentes simultanément à température ambiante à l'état fondamental mais la forme A reste l'espèce largement prédominante et la plus stable au vu des absorbances mesurées. Les OM impliquées dans les principales transitions calculées (Fig. 5) ont des formes similaires dans les deux cas, la différence se faisant au niveau de leurs énergies, et l'orbitale H-5 de la forme B correspondant à l'orbitale H-4 de la forme A.



**Figure 5** - Orbitales moléculaires impliquées dans les principales transitions  $\overset{H-O}{\overset{276}{\rightarrow}}$  calculées pour les formes tautomères de l'alizarine à l'état fondamental (H : HOMO et L : LUMO). Les énergies sont exprimées en eV.

La distribution électronique de l'orbitale H est localisée sur les cycles *I* et *II* et non sur l'ensemble de la molécule, comme proposé par Sánchez-de-Armas *et al.* [22]. L'orbitale H-3 est au contraire localisée sur les cycles *II* et *III*. Les autres OM sont réparties sur l'ensemble de la molécule. Les transitions calculées ont majoritairement un caractère  $\pi\pi^*$  marqué, comme noté par d'autres auteurs [30,45,66], et non  $n\pi^*$  [69]. Hormis pour la transition H $\rightarrow$ L, l'attribution des bandes d'absorption (OM mises en jeu) des deux formes tautomères diffère

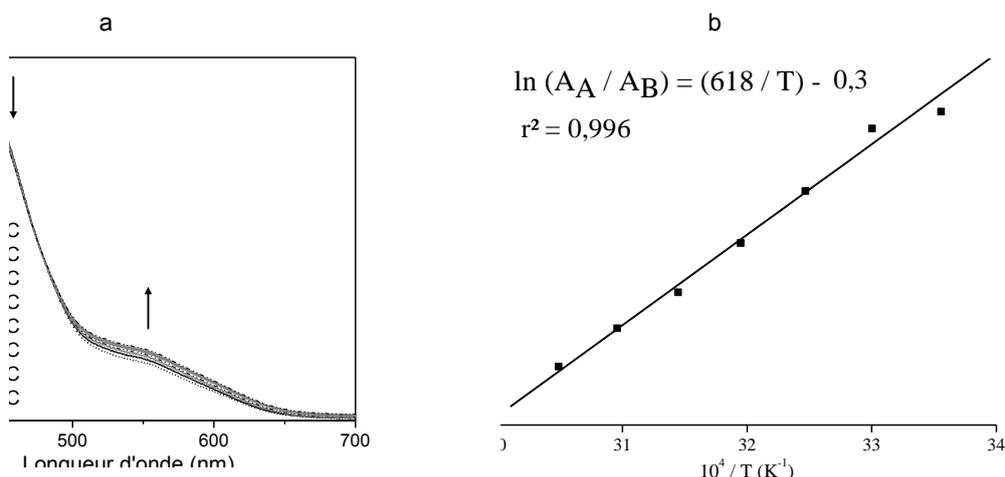
totale. Les deux transitions de plus faible énergie de la forme A, H→L et H-3→L, observées respectivement à 429 nm et 331 nm, correspondent à un important transfert de charge respectivement entre les cycles *I* et *III*, et les cycles *III* et *I*. Sur la base des forces d'oscillateur calculées, la transition H→L est plus probable pour la forme B ( $f = 0,27$ ) que pour la forme A ( $f = 0,14$ ), c'est-à-dire que le coefficient d'extinction molaire de la forme B est plus important que celui de la forme A dans le domaine des grandes longueurs d'onde.

La comparaison des paramètres structuraux des deux formes tautomères (Tableau 2) montre des modifications significatives sur les cycles *I* et *II*, alors que le cycle *III* reste inchangé. Dans la structure de la forme A, comme attendu, la liaison hydrogène O9H1 (1,689 Å) à l'origine du transfert de proton est plus forte que la liaison O1H2 (2,132 Å). Par rapport à la forme A, les liaisons C1O1, C1C2 et C1C13 de la forme B s'allongent et les liaisons C9O9 et C9C13 se raccourcissent, conséquences du transfert de proton. Dans les deux cas, les structures sont planes.

**Tableau 2** – Principaux paramètres géométriques des structures optimisées des formes tautomères de l'alizarine : longueurs de liaison (Å) et angles (°).

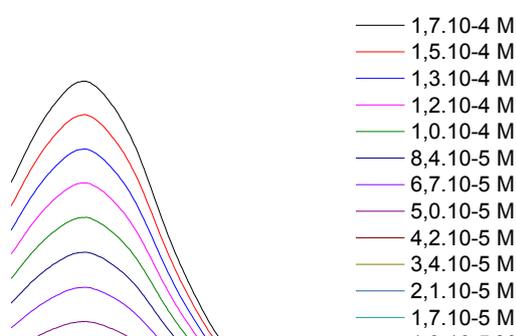
	Longueurs de liaison			Angles	
	forme A	forme B		forme A	forme B
∠2	1,412	1,478	C13C1C2	120,1	116,5
∠3	1,388	1,366	C1C2C3	119,9	122,3
∠4	1,395	1,414	C2C3C4	120,2	119,5
∠14	1,391	1,377	C3C4C14	120,8	122,5
∠13	1,418	1,448	C4C14C13	119,6	120,3
∠1	1,403	1,463	C10C11C12	121,4	121,0
∠6	1,391	1,390	C9C13C14	121,6	119,6
∠7	1,397	1,396	C11C5C6	120,2	120,7
∠8	1,390	1,390	C5C6C7	120,2	119,7
∠12	1,399	1,404	C6C7C8	120,1	120,1
∠11	1,407	1,414	C7C8C12	120,1	120,9
∠5	1,397	1,397	C8C12C11	119,9	118,7
∠12	1,482	1,464	C4C3H3	121,1	120,5
∠13	1,467	1,397	C3C4H4	120,6	119,1
∠11	1,497	1,486	C6C5H5	121,4	120,7
∠14	1,483	1,469	C5C6H6	119,8	120,1
∠1	1,347	1,245	C8C7H7	119,9	119,6
∠11	0,991		C7C8H8	121,3	117,6
∠2	1,352	1,340	C8C12C9	119,3	121,7
∠12	0,968	0,984	C1C13C9	119,1	121,5
∠9	1,241	1,324	C12C9O9	120,8	120,3
∠19		0,978	C13C9O9	121,0	118,2
∠10	1,222	1,235	C14C10O10	121,9	122,7
∠13	1,083	1,087	C11C10O10	120,8	120,5
∠14	1,082	1,085	C4C14C10	119,6	118,4
∠15	1,083	1,085	C5C11C10	119,1	119,2
∠16	1,084	1,087	O1C1C2	115,9	116,6
∠17	1,084	1,087	O2C2C1	119,6	116,1

La proportion relative de la forme A, dont la population est la plus importante à température ambiante, diminue lorsque la température T augmente, alors que la proportion relative de la forme B croît. Cette tendance a été confirmée en enregistrant les spectres d'absorption UV-visible (Fig. 6a) à différentes températures, entre 18 et 55 °C. L'absorbance de la bande à 429 nm attribuée à la forme A (notée  $A_A$ ) diminue, alors que celle de la bande à 560 nm attribuée à la forme B (notée  $A_B$ ) augmente. En nous basant sur ces données, nous avons caractérisé l'équilibre de tautomérie  $A \rightleftharpoons B$  par sa constante d'équilibre  $K_{eq} = \frac{[B]}{[A]} = \frac{A_B/\varepsilon_A}{\varepsilon_B/A_A}$ , où  $\varepsilon_A$  et  $\varepsilon_B$  sont respectivement les coefficients d'extinction molaire des formes A et B. La pente de la droite  $\left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\right)$  obtenue en traçant  $\ln \frac{A_A}{A_B}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  (Fig. 6b), permet de déterminer :  $\Delta_r H^\circ = 1,2 \pm 0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . La valeur élevée de l'incertitude relative s'explique par la faible dépendance en température de l'absorbance de la bande à 560 nm. La différence d'enthalpie calculée par DFT entre les deux formes tautomères est de  $3,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Les valeurs expérimentale et calculée obtenues sont du même ordre de grandeur. Compte tenu de l'incertitude sur le calcul des énergies en DFT, on peut dire que les valeurs obtenues sont en bon accord. Nous avons également estimé  $K_{eq} \left(\frac{[B]}{[A]}\right)$  à 0,08 à 10 °C et 0,2 à 60 °C, ainsi que le rapport  $\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A}$  à environ 1,5.



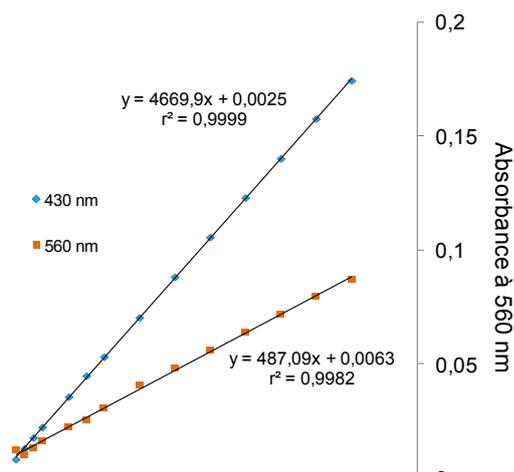
**Figure 6** - a) Spectres d'absorption UV-visible de l'alizarine ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) à différentes températures. b) Droite permettant d'accéder à la valeur de l'enthalpie.

Des études ont montré que la concentration en soluté pouvait aussi modifier le transfert de proton [70]. Afin de voir si cela concernait l'équilibre étudié, nous avons enregistré les spectres d'absorption UV-visible de Alz à différentes concentrations (Fig. 7), ainsi que les spectres d'émission de fluorescence à deux longueurs d'onde d'excitation (Fig. 8), celles-ci correspondant aux absorptions des formes A et B. Pour des concentrations entre  $1,3 \cdot 10^{-5}$  et  $1,7 \cdot 10^{-4}$  M, les spectres d'absorption montrent une variation linéaire de  $A_A$  (430 nm) et  $A_B$  (560 nm) avec la concentration totale en Alz. Sur l'échelle de concentrations étudiées, on peut par conséquent considérer qu'à l'état fondamental la concentration n'a pas d'influence significative sur l'équilibre entre les deux formes tautomères.



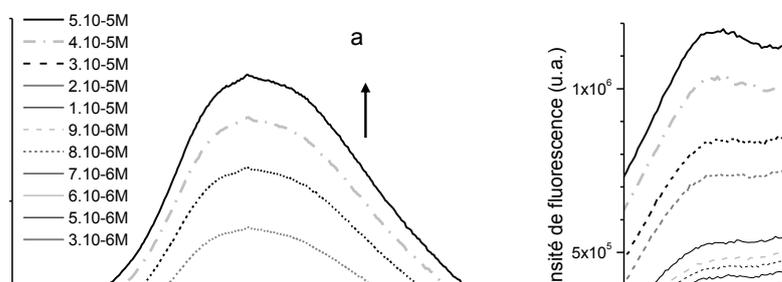
**Figure 7** - Spectres d'absorption UV-vis de l'alizarine pour des concentrations variant de  $1,3 \cdot 10^{-5}$  à  $1,7 \cdot 10^{-4}$  M.

Lorsque les absorbances à 430 nm et à 560 nm sont tracées en fonction de la concentration totale en Alz (Fig. 8), on obtient respectivement deux droites de pente  $4670 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $487 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivement. La valeur de ces pentes et celle du rapport  $\frac{\epsilon_B}{\epsilon_A}$  obtenue précédemment permettent de déterminer, en supposant  $\epsilon_B$  et  $\epsilon_A$  nulles respectivement à 430 nm et à 560 nm, les coefficients d'extinction molaires de la forme A à 430 nm ( $\epsilon_A \sim 5000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et de la forme B à 560 nm ( $\epsilon_B \sim 7500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Ces valeurs expérimentales sont en accord avec les forces d'oscillateur calculées, prédisant une absorption de la forme B à 560 nm ( $f = 0,27$ ) plus importante que celle de la forme A à 430 nm ( $f = 0,14$ ).



**Figure 8** – Absorbance à 430 nm et 560 nm en fonction de la concentration totale en alizarine.

Une variation linéaire de l'intensité en fonction de la concentration totale en Alz a également pu être mise en évidence en fluorescence pour des concentrations entre  $3 \cdot 10^{-6}$  et  $5 \cdot 10^{-5}$  M (Fig. 9). Le comportement est identique à celui observé en absorption.



**Figure 9** - Spectres d'émission de fluorescence de l'alizarine à  $\lambda_{exc} = 430$  nm (a) et  $\lambda_{exc} = 560$  nm (b) pour des concentrations en alizarine variant de  $3 \cdot 10^{-6}$  à  $5 \cdot 10^{-5}$  M.

Si les deux formes tautomères coexistent à l'état fondamental avec une prédominance de la forme A, il n'en est pas de même au premier état excité. Lorsque Alz est excitée à 430 nm (maximum d'absorption de la forme A), une bande d'émission de fluorescence est observée à 638 nm (Fig. 9a). La décomposition du spectre indique bien la présence d'une

seule espèce fluorescente. Or d'après les calculs, le premier état excité de la forme B ( $B^*$  à 2,37 eV) est plus stable que le premier état excité de la forme A ( $A^*$  à 2,79 eV). L'émission observée, qui ne comporte qu'une seule bande, correspondrait à l'émission de fluorescence de la forme B. Ceci montre que le transfert de proton est total à l'état excité. Lorsque Alz est excitée à 560 nm (maximum d'absorption de la forme B), la bande d'émission à 638 nm est 5 fois moins intense, en raison d'une absorption plus faible (Fig. 9b). Une seconde bande est également observée à 606 nm correspondant à l'espèce  $A^*$ . Cette double émission de fluorescence avait aussi été notée par Sasirekha *et al.* [67] et Miliani *et al.* [53] en présence d'un solvant apolaire.

Des études portant sur d'autres DHAQ ont montré un comportement dépendant de la force de la liaison hydrogène et de la stabilisation de l'état 1,10-kéto excité. Dans le cas de la 1,5-DHAQ, le transfert de proton à l'état excité est irréversible et est si rapide que seule la fluorescence de la forme 1,10-kéto est observée [61,71]. Au contraire, dans le cas de la 1,4-DHAQ, la barrière d'énergie est si élevée que le transfert de proton n'a pas lieu et seule la fluorescence de la forme 9,10-kéto est observée [53].

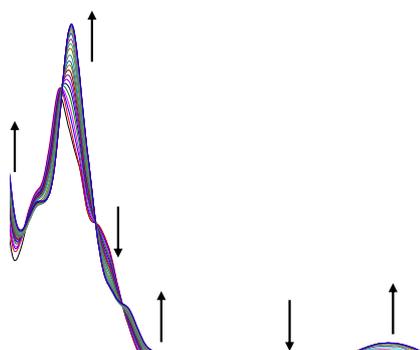
## 1.2 Complexation de l'aluminium (III)

Le complexe Al(III)-Alz, connu sous le nom de « Turkey Red », a été l'un des pigments les plus utilisés historiquement [1]. Même s'il a fait l'objet de nombreux travaux, sa structure est controversée. Dans la littérature, deux hypothèses contradictoires sont proposées : la fixation d'Al(III) sur la fonction catéchol [72] et celle sur la fonction  $\beta$ -hydroxycétone [66].

### 1.2.1 Etude expérimentale de la complexation

L'ajout de faibles quantités d' $AlCl_3$  à une solution de Alz entraîne des modifications spectrales importantes (Fig. 10). On note une diminution du pH apparent d'environ 4 unités sur l'ensemble du dosage pouvant s'expliquer par une déprotonation des groupements hydroxyyles lors de la fixation d'Al(III). La bande située initialement à 248 nm se déplace vers des plus grandes longueurs d'onde (255 nm) et augmente en intensité. La diminution de l'intensité de la bande à 429 nm et l'apparition d'une bande à environ 490 nm expliquent le changement de couleur de la solution (orange à rouge). Un tel décalage vers le rouge avait

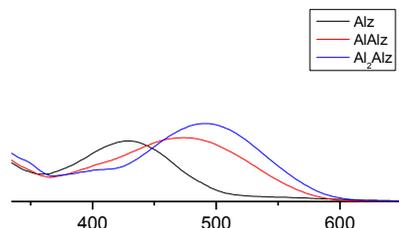
déjà été observé lors de la complexation d'autres ions métalliques par Alz [49,73]. Aucun point isobestique n'a été mis en évidence au cours du dosage, ceci impliquant la formation de plusieurs complexes dès le départ et leur coexistence en solution. A partir d'un rapport molaire de 4,5, il n'y a plus de modification spectrale. Dans ces conditions, le dernier spectre enregistré ( $R = 5$ ) peut être considéré comme étant le spectre du complexe final.



**Figure 10** – Evolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation d'Al(III) par l'alizarine ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) dans le méthanol pour des rapports molaires variant de 0 à 5.

L'analyse par la méthode des rapports molaires appliquée à 255 nm, 429 nm et 490 nm indique l'existence de complexes de stœchiométries 1:1 et 2:1, notés respectivement  $AlAlz$  et  $Al_2Alz$ . L'analyse numérique des données a permis l'estimation des constantes de formation suivantes :  $\log \beta_{1:1} = 6,44 \pm 0,30$  et  $\log \beta_{2:1} = 11,61 \pm 0,33$ . Les spectres des espèces pures sont présentés à la Fig. 11 et les longueurs d'onde des principales bandes d'absorption dans le Tableau 3. Malgré le déplacement bathochrome observé sur les bandes à 248 nm et 429 nm, les spectres des deux complexes sont relativement proches. La bande de plus faible énergie est repérée à 429 nm, 473 nm et 490 nm, respectivement sur les spectres de Alz et de ses complexes 1:1 et 2:1. Dans un mélange eau-dioxane, Karaderi et Bilgic avaient observé une bande à 479 nm qu'ils avaient attribué à une espèce complexée d'Al(III) par Alz [72], mais aucune stœchiométrie n'avait été proposée. Nos résultats nous permettent à présent d'attribuer cette bande au complexe 1:1.

**Tableau 3** – Principales longueurs d’onde d’absorption de l’alizarine et de ses complexes 1:1 et 2:1 avec Al(III). Les valeurs entre parenthèses correspondent à des épaulements.



**Figure 11** - Spectres d’absorption UV-visible des espèces pures absorbantes (ligand Alz, complexe 1:1 AlAlz et complexe 2:1 Al<sub>2</sub>Alz) présentes en solution lors du dosage.

$\lambda_{\text{exptl}} \text{ (nm)}$		
Alz	AlAlz	Al <sub>2</sub> Alz
429	473	490
(331)	(322)	320
(301)	(300)	(298)
277	(285)	
262	(274)	(270)
248	255	256
(228)	(230)	(231)

L’évolution des concentrations des différentes espèces au cours du dosage est présentée pour des rapports molaires variant entre 0 et 5 (Fig. 12a), et entre 0 et 1 (Fig. 12b) afin d’observer le début de formation des complexes pour des faibles quantités d’Al(III) ajoutées. Pour un rapport molaire donné, la concentration de chaque espèce (ligand  $C_{\text{Alz}}$ , complexe 1:1  $C_{1:1}$  et complexe 2:1  $C_{2:1}$ ) représente un pourcentage de la concentration initiale en ligand libre  $C_0$ . Au tout début du dosage, pour  $R = 0,1$ , le complexe 2:1 n’est pas observé :  $C_{\text{Alz}} = 0,90.C_0$ , et  $C_{1:1} = 0,10.C_0$ . Sa formation commence à partir de  $R = 0,2$  :  $C_{\text{Alz}} = 0,80.C_0$ ,  $C_{1:1} = 0,19.C_0$  et  $C_{2:1} = 0,01.C_0$ . Le complexe 1:1 est l’espèce majoritaire à  $R = 1,0$  :  $C_{\text{Alz}} = 0,17.C_0$ ,  $C_{1:1} = 0,68.C_0$  et  $C_{2:1} = 0,15.C_0$ . A la fin du dosage ( $R = 5,0$ ), le ligand libre est entièrement consommé et le complexe 2:1 majoritaire :  $C_{1:1} = 0,04.C_0$  et  $C_{2:1} = 0,96.C_0$ .

Le complexe 2:1 se forme rapidement, même lorsque Al(III) est en très faible quantité. Ainsi, le deuxième site de fixation est impliqué alors même que des molécules de ligand non complexées restent en solution. Cela tend à montrer que les deux sites impliqués dans la fixation du cation métallique ont des pouvoirs complexants relativement proches vis-à-vis de celui-ci. Dans la littérature, d’autres stœchiométries ont été reportées telles que la stœchiométrie 1:3 dans une gamme de pH variant de 9,2 à 10,1 [47] et la stœchiométrie 1:2 [74]. Aucune d’entre elles n’a cependant été détectée au cours de notre étude.

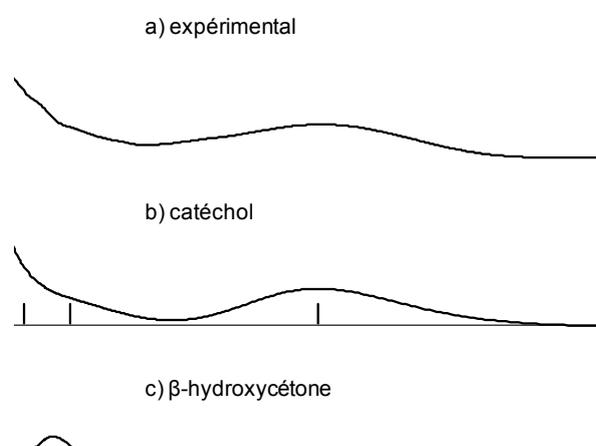
**Figure 12** - Evolution des concentrations des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage (métal Al, ligand Alz, complexe 1:1 AlAlz et complexe 2:1 Al<sub>2</sub>Alz) pour des rapports molaires variant de a) 0 à 5, b) 0 à 1.

### 1.2.2 Etude théorique du complexe 1:1

Afin de déterminer le premier site impliqué dans le phénomène de complexation, nous nous sommes intéressés au complexe 1:1. Al(III) est un cation qui a tendance à se fixer en mode bidentate, ce qui nous a amené à ne considérer que la formation de chélates, engageant l'une des deux fonctions complexantes possibles : catéchol (O1 et O2) ou  $\beta$ -hydroxycétone (O1 et O9). En effet, dans la littérature, le site de fixation du cation métallique reste controversé mais les sites proposés sont la fonction catéchol [72] et la fonction  $\beta$ -hydroxycétone [66].

Les structures du complexe 1:1 prenant en compte la fixation de l'aluminium sur les deux sites possibles ont été optimisées et les transitions électroniques calculées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le ligand libre. Pour respecter la valence de

l'atome d'aluminium (sphère de coordination octaédrique), quatre molécules d'eau ont été prises en compte dans son environnement, sachant qu'aucune influence significative sur la structure calculée n'est attendue lorsque les molécules de méthanol sont remplacées par des molécules d'eau [65,75-77]. Sur la base d'études antérieures [73,76] et de la diminution du pH apparent lors de la réaction, nous avons considéré les fonctions hydroxyles comme étant déprotonées. Le spectre électronique du complexe 1:1 obtenu par traitement chimiométrique est comparé aux transitions calculées pour les deux structures envisagées (Fig. 13). Si dans le domaine des faibles longueurs d'onde (200-300 nm) les spectres théoriques sont similaires pour les deux structures, la bande observée expérimentalement à 473 nm est respectivement calculée à 471 nm et 514 nm pour la formation d'un chélate avec les fonctions catéchol et  $\beta$ -hydroxycétone. Le meilleur accord est donc obtenu pour une fixation d'Al(III) sur la fonction catéchol totalement déprotonée. Par ailleurs, nous avons montré précédemment l'existence de Alz sous deux formes tautomères à l'état fondamental. Ceci nous a conduits à envisager l'hypothèse de la fixation d'Al(III) sur les atomes O1 et O2 en considérant l'atome O9 protoné. Le spectre électronique calculé, notamment la position de la transition H $\rightarrow$ L estimée à 589 nm, nous permettent néanmoins d'exclure cette hypothèse.



**Figure 13** - Spectre d'absorption UV-visible expérimental (a) du complexe 1:1 extrait au moyen de traitement chimiométrique, spectres théoriques et transitions électroniques calculées pour la fixation d'Al(III) sur les fonctions catéchol (b) et  $\beta$ -hydroxycétone (c).

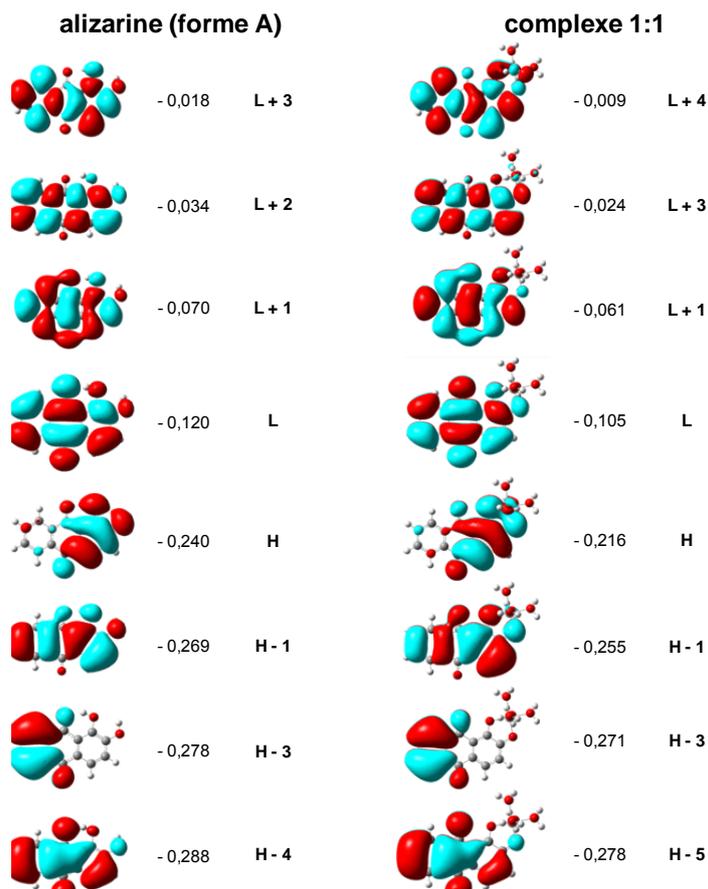
Ainsi nous pouvons conclure sans ambiguïté quant au premier site impliqué lors de la complexation d'Al(III) par l'alizarine (fonction catéchol totalement déprotonée) et proposer la formule  $[AlAlz(OH_2)_4]^+$  pour décrire le complexe 1:1.

Le Tableau 4 regroupe les principales longueurs d'onde d'absorption et les forces d'oscillateur calculées. Les longueurs d'onde des transitions électroniques calculées reproduisent de manière satisfaisante celles observées expérimentalement dans le spectre du complexe 1:1.

**Tableau 4** - Principales longueurs d'onde d'absorption expérimentales et calculées pour le complexe 1:1. Seules les forces d'oscillateur ( $f$ ) > 0,05 et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution > 15% ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO).

(nm)	$\lambda_{calc}$ (nm)	$f$	contribution OM
73	471	0,21	H → L (82%)
22	318	0,07	H-3 → L (87%)
35	289	0,15	H-5 → L (79%)
74	268	0,11	H → L+3 (56%), H-1 → L+1 (29%)
35	257	0,75	H-1 → L+1 (58%), H → L+3 (26%)
	212	0,17	H-1 → L+3 (77%)
8	207	0,31	H-1 → L+4 (48%), H-3 → L+3 (34%)

Les OM mises en jeu dans les principales transitions électroniques calculées sont représentées à la Fig.14. On remarque que les OM impliquées pour les formes libre Alz et complexée  $[AlAlz(OH_2)_4]^+$  présentent la même localisation de la densité électronique. Ceci permet d'expliquer le fait que les spectres associés aux deux espèces soient proches. Seules les énergies des OM changent lors de la complexation. Les orbitales H-3, H-1, H, L et L+1 ont exactement la même forme pour Alz et  $[AlAlz(OH_2)_4]^+$  et participent aux mêmes transitions électroniques. De la même façon, les orbitales H-4, L+2 et L+3 de Alz sont respectivement les mêmes que les orbitales H-5, L+3 et L+4 de  $[AlAlz(OH_2)_4]^+$ . Une telle similitude observée entre les spectres des formes libre et complexée en raison de l'implication de mêmes OM avait déjà été remarquée avec d'autres molécules modèles [76]. Les mêmes conclusions décrites pour Alz dans la partie précédente peuvent être tirées pour le complexe 1:1, notamment à propos du caractère  $\pi\pi^*$  des transitions. Il convient de remarquer qu'aucune absorbance électronique attribuée à un transfert de charge métal-ligand ou ligand-métal n'est observée.

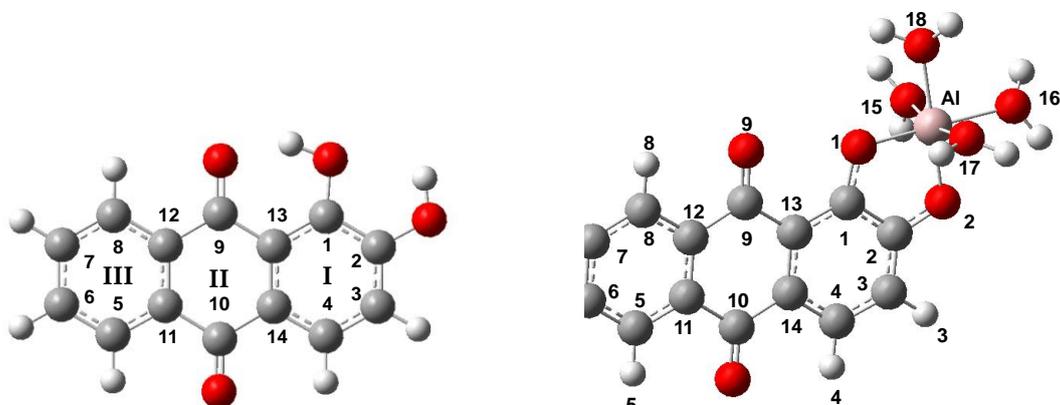


**Figure 14** - Orbitales moléculaires impliquées dans les principales transitions électroniques calculées pour la forme tautomère A de l'alizarine et son complexe 1:1 (H : HOMO et L : LUMO). Les énergies sont exprimées en eV.

La comparaison des paramètres structuraux du ligand libre (forme A) et du complexe 1:1 (Tableau 5) montre que la fixation du cation sur le ligand ne modifie aucunement la planéité de ce dernier. La numérotation utilisée est précisée à la Fig. 15. L'atome d'aluminium se trouve dans le même plan que la molécule. Comme attendu, la fixation d'un ion métallique chargé et la formation d'un cycle à 5 entraînent des modifications structurales au niveau du site impliqué. Dans la forme complexée, la liaison C1C2 s'allonge de 0,03 Å alors que les liaisons C1O1 et C2O2 se raccourcissent d'environ 0,02 Å. Les autres liaisons du cycle I sont relativement peu modifiées. On note une perturbation des liaisons CC et CO du cycle II, cycle intermédiaire qui n'est pas en contact direct avec le cation métallique : les longueurs de liaisons C9C12, C9C13 et C10O10 augmentent tandis que celles des liaisons C10C11, C10C14 et C9O9 diminuent.

**Tableau 5** – Principaux paramètres géométriques des structures optimisées de la forme tautomère A de l'alizarine et son complexe 1:1 : longueurs de liaison (Å) et angles (°).

Longueurs de liaison		Angles	
alizarine (forme A)	complexe 1:1	alizarine (forme A)	complexe 1:1
1,412	1,443	C13C1C2	120,1
1,388	1,387	C1C2C3	119,9
1,395	1,395	C2C3C4	120,2
1,391	1,393	C3C4C14	120,8
1,418	1,434	C4C14C13	119,6
1,403	1,409	C10C11C12	121,4
1,391	1,390	C9C13C14	121,6
1,397	1,398	C11C5C6	120,2
1,390	1,391	C5C6C7	120,2
1,399	1,400	C6C7C8	120,1
1,407	1,405	C7C8C12	120,1
1,397	1,400	C8C12C11	119,9
1,482	1,499	C4C3H3	121,1
1,467	1,475	C3C4H4	120,6
1,497	1,488	C6C5H5	121,4
1,483	1,473	C5C6H6	119,8
1,347	1,328	C8C7H7	119,9
0,991		C7C8H8	121,3
1,352	1,334	C8C12C9	119,3
0,968		C12C9O9	120,8
1,241	1,230	C1C13C9	119,1
1,222	1,235	C13C9O9	121,0
1,083	1,087	C4C14C10	119,6
1,082	1,085	C14C10O10	121,9
1,083	1,085	C5C11C10	119,1
1,084	1,087	C11C10O10	120,8
1,084	1,087	O1C1C2	115,9
1,083	1,085	O2C2C1	119,6
1,689		C1O1H1	106,8
2,132		C2O2H2	108,4
	1,839	C1O1Al	111,4
	1,834	C2O2Al	110,6
	1,985	O1AlO2	88,4
	1,920	O1AlO15	96,2

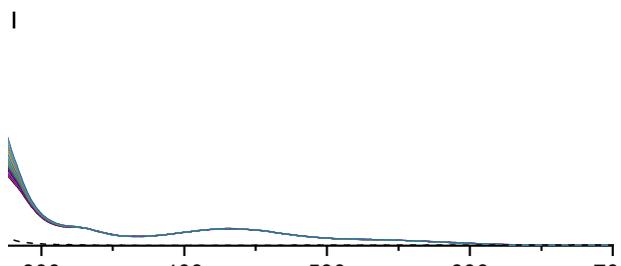


**Figure 15** – Structures de l'alizarine et de son complexe 1:1 formé avec Al(III) dans le méthanol.

### 1.3 Complexation du plomb (II)

A notre connaissance, il n'existe aucune donnée dans la littérature concernant la complexation du plomb par l'alizarine. Les seules informations disponibles concernent l'acide (3-N,N-di(carboxyméthyl)-aminométhyl)-1,2-dihydroxyanthraquinone-5-sulphonique qui est un dérivé de l'alizarine et qui comporte un groupement supplémentaire en position 3 permettant sa solubilité dans l'eau [78].

La complexation entre Pb(II) et Alz est totalement différente de celle entre Al(III) et Alz. Pour des raisons de solubilité du plomb dans le méthanol, nous avons choisi de limiter l'étude à un rapport molaire maximum de 5. L'allure générale du spectre d'absorption électronique du ligand libre est peu modifiée lors de l'ajout de Pb(II) (Fig. 16). En effet, seule une augmentation de l'intensité des bandes situées à courtes longueurs d'onde (inférieures à 300 nm) est observée.

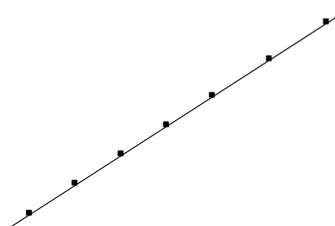


**Figure 16** - Evolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Pb(II) par l'alizarine ( $1.10^{-5}$  M) pour des rapports molaires variant de 0 à 5 et spectre d'absorption UV-visible de PbCl<sub>2</sub> ( $1.10^{-4}$  M) (pointillés) dans le méthanol.

On ne note aucune diminution de l'intensité de la bande à 429 nm, ni de nouvelle bande relative à une forme complexée. Or, le plomb est une espèce absorbant en-dessous de 300 nm. Afin de vérifier que la complexation ait bien lieu, nous avons mesuré son spectre

d'absorption dans le méthanol pour une concentration ( $1.10^{-4}$  M) supérieure à celle rencontrée en solution lors du dosage pour un rapport molaire de 5 (environ  $4.10^{-5}$  M). Il apparaît alors clairement que l'ajout de Pb(II) ( $\lambda_{\text{max}}$  à 239 nm) ne peut expliquer à lui seul l'augmentation de l'intensité rencontrée. De plus, une faible diminution du pH apparent (une demi-unité pour l'ensemble du dosage) est également mesurée pour des rapports molaires variant de 0 à 5. Ceci laisse donc supposer que la complexation a bien lieu.

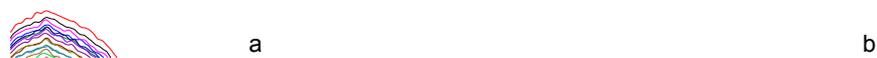
La méthode des rapports molaires appliquée à 255 nm (Fig. 17) semble indiquer l'existence d'un complexe de stœchiométrie 1:1 noté PbAlz. Cependant, étant donné les trop faibles changements spectraux et l'absence de bande caractéristique du complexe formé, la détermination de cette stœchiométrie n'est pas certaine et l'application de la méthode à d'autres longueurs d'onde ne conduit à aucun résultat concluant. De même, le traitement chimométrique du faisceau se révèle insatisfaisant.



**Figure 17** - Méthode des rapports molaires appliquée aux spectres d'absorption UV-visible de la complexation de Pb(II) par l'alizarine dans le méthanol à 255 nm (un maximum d'absorption de l'alizarine).

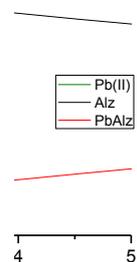
Pour approfondir cette étude, le phénomène de complexation de Pb(II) a été suivi par spectroscopie de fluorescence. Les spectres d'émission enregistrés pour une excitation à 430 nm (un maximum d'absorption du ligand libre) montrent un maximum d'émission à 638 nm (Fig. 18a). On note une diminution de l'intensité de fluorescence lors de l'ajout de Pb(II) mais aucune nouvelle bande relative à l'émission d'un éventuel complexe. L'émission observée est celle de la forme tautomère du ligand libre qui, une fois complexée, forme une espèce non fluorescente, expliquant la diminution d'intensité observée. La méthode des

rappports molaires tracée au maximum d'émission (638 nm) confirme de manière plus précise la stœchiométrie 1:1 repérée précédemment à partir des spectres d'absorption (Fig. 18b). Ainsi, contrairement au système Al(III)-Alz, un seul type de complexe se forme.



**Figure 18** – a) Evolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 430$  nm lors de la complexation de Pb(II) par l'alizarine ( $1.10^{-5}$  M) dans le méthanol pour des rapports molaires variant de 0 à 5. b) Méthode des rapports molaires appliquée à 635 nm (maximum d'émission de l'alizarine).

Les courbes de concentrations (Fig. 19) résultant du traitement chimiométrique indiquent une formation très faible de complexe. A  $R = 5$ , 24% du ligand est engagé dans la formation du complexe 1:1, contrairement au cas d'Al(III) où tout le ligand avait été consommé pour un même rapport molaire. Bien qu'elle ne soit pas importante, la complexation commence pour de très faibles quantités de plomb ajoutées. Le modèle numérique permet d'associer au complexe la constante de stabilité  $\log \beta_{1:1} = 3,82 \pm 0,03$ . Cette valeur 400 fois moins élevée que celle calculée pour le complexe  $[AlAlz(OH_2)_4]^+$  prouve qu'Al(III) est plus fortement complexé par Alz que Pb(II).



**Figure 19** - Evolution des concentrations des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage (métal Pb, ligand Alz et complexe 1:1 PbAlz) pour des rapports molaires entre 0 et 5.

Il est difficile de caractériser le site de complexation de Pb(II). Il n'existe pas de signature spectrale spécifique au complexe et même des calculs de chimie quantique n'apporteraient pas beaucoup d'information complémentaire devant la similitude des spectres d'absorption des ligands libre et complexé. Des expériences de spectroscopie de vibration (infrarouge, Raman) ou de RMN pourraient fournir des informations à ce sujet, mais ne sont pas réalisables dans notre cas étant donné la trop faible quantité de complexe formé. Nous pouvons cependant émettre des hypothèses quant au site et au mode de fixation. La faible diminution du pH apparent mesurée lors de l'ajout de plomb indiquerait une déprotonation des groupements hydroxyles. Ainsi, une fixation sur un groupement carbonyle en mode monodentate serait à exclure. Trois hypothèses sont donc possibles : bidentate sur le catéchol, bidentate sur la  $\beta$ -hydroxycétone et monodentate sur l'hydroxyle en position 2.

## 2. La chrysazine

Nous avons choisi de poursuivre l'étude avec la chrysazine (1,8-DHAQ ou Chz) qui est un isomère de l'alizarine. Cette molécule ne possède plus de fonction catéchol et permet une comparaison avec les systèmes précédents où le site de fixation a pu être déterminé dans le cas d'Al(III) (catéchol). La démarche suivie est la même que celle utilisée pour la complexation par Alz.

## 2.1 Ligand libre

Le spectre d'absorption UV-visible de la chrysazine libre est caractérisé par des bandes à 224 nm, 252 nm et 283 nm, ainsi qu'une bande à 428 nm présentant une structure vibronique (Fig. 20). Cette dernière bande avait été observée à 430 nm dans l'éthanol par Amer *et al.* et attribuée à la forme protonée de Chz [29]. L'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires au sein de cette molécule a fait l'objet de nombreux travaux et amené à s'intéresser aux différentes structures possibles (tautomères, conformères, rotamères) [55,79].



**Figure 20** - Spectre d'absorption UV-visible expérimental de la chrysazine ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) dans le méthanol et transitions électroniques calculées pour les deux formes tautomères A et B de la chrysazine.

Un transfert de proton à l'état excité a également été mis en évidence [80] par spectroscopie de fluorescence. L'observation d'une double bande d'émission s'expliquerait par une transition  $S_1 \rightarrow S_0$  associée à la forme A et une transition  $S'_1 \rightarrow S'_0$  associée à la forme B, comme proposé par Smulevich *et al.* [81] et Palit *et al.* [57].

Si deux formes tautomères de Chz existent à l'état excité, nous nous sommes interrogés quant à leur coexistence à l'état fondamental, comme dans le cas de l'alizarine. En effet, deux formes à l'état solide ont pu être mises en évidence par Smulevich et Marzocchi [80] : la forme I de symétrie  $C_{2v}$ , correspondant à la forme A de la Fig. 20, est stable à température ambiante et dans les solvants polaires, et la forme II de symétrie  $C_s$ ,

correspondant à la forme B, est stable au-dessus de 145°C et dans les solvants apolaires [51,82]. Au contraire, une seule forme existerait à température ambiante selon Nguyen *et al.* [83].

Nous avons donc optimisé les structures des formes A (9,10-kéto) et B (1,10-kéto) à l'état fondamental afin de vérifier leur existence dans le cas de notre système en solution. Etant donné la symétrie de la molécule, nous n'avons envisagé qu'un seul transfert de proton intramoléculaire, la forme 1,10-kéto étant équivalente à la forme 8,10-kéto. Le spectre expérimental de Chz et les transitions électroniques calculées (Fig. 20) montrent sans ambiguïté la contribution de la forme A au spectre d'absorption de la molécule. Les longueurs d'onde expérimentales et calculées pour cette dernière forme (Tableau 6) sont en très bon accord, en particulier pour la transition H→L calculée à 435 nm et correspondant à la bande relevée expérimentalement à 428 nm. Au contraire, cette transition est calculée à 524 nm pour la forme B et ne correspond à aucune valeur expérimentale. Ainsi une seule forme de Chz existe en solution à l'état fondamental, la forme A. La chrysazine présente donc un comportement très différent par rapport à celui de l'alizarine.

**Tableau 6** - Principales longueurs d'onde d'absorption expérimentales et calculées pour la chrysazine (forme A). Seules les forces d'oscillateur ( $f$ ) > 0,05 et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution > 15% ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO).

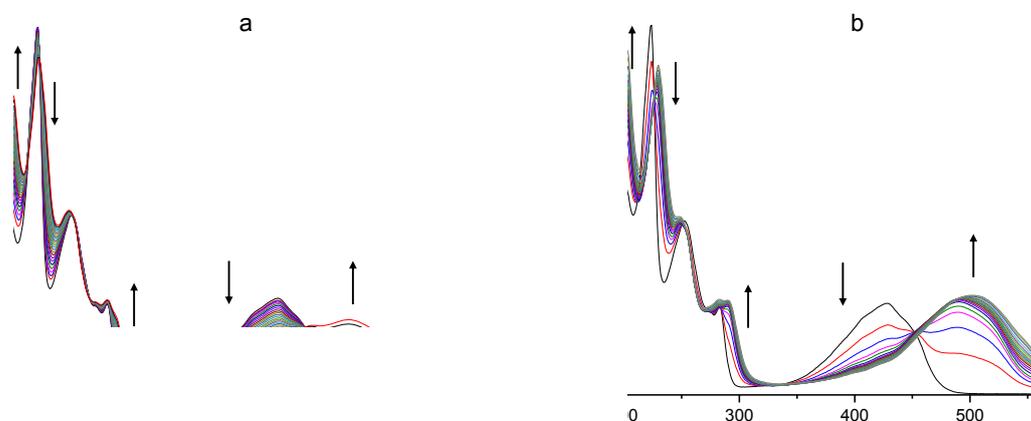
(nm)	$\lambda_{\text{calc}}$ (nm)	$f$	contribution OM
8	435	0,28	H → L (87%)
3	287	0,19	H-4 → L (84%)
2	247	0,29	H-2 → L+1 (62%) , H-1 → L+2 (32%)
4	231	0,65	H-1 → L+2 (60%) , H-2 → L+1 (27%)
	217	0,08	H-7 → L (79%) , H-1 → L+3 (15%)

## 2.2 Complexation de l'aluminium (III)

### 2.2.1 Etude expérimentale de la complexation

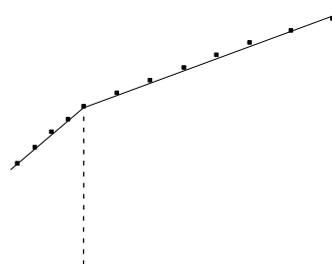
L'évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de l'ajout d'Al(III) à une solution de Chz est présentée à la Fig. 21. La bande d'absorption à 428 nm associée au ligand libre diminue en intensité alors qu'une bande apparaît à 488 nm et peut être attribuée à la formation de complexe. Les bandes situées dans le domaine des plus courtes longueurs d'onde sont moins affectées par la complexation. Pour des rapports molaires inférieurs à 10

(Fig. 21 a), plusieurs points isobestiques sont observés, indiquant ainsi un seul équilibre en solution et donc la formation d'un seul complexe.



**Figure 21** - Evolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation d'Al(III) par la chrysazine ( $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) dans le méthanol pour des rapports molaires variant a) de 0 à 10 et b) de 0 à 500.

La méthode des rapports molaires appliquée à ce faisceau (Fig. 22) indique néanmoins la coexistence de deux complexes de stœchiométries 1:1 et 2:1, notés respectivement  $\text{AlChz}$  et  $\text{Al}_2\text{Chz}$ . La présence de points isobestiques dans le faisceau pourrait s'expliquer par le fait que le complexe 2:1 se forme en très faible quantité par rapport au complexe 1:1 et que la méthode des rapports molaires, suffisamment sensible, permet de détecter sa faible contribution à 488 nm. Il est également possible que les deux complexes aient des spectres d'absorption relativement proches.



**Figure 22** - Méthode des rapports molaires appliquée aux spectres d'absorption UV-visible de la complexation d'Al(III) par la chrysazine à 488 nm (maximum d'absorption de la chrysazine complexée).

Pour des ajouts plus importants d'aluminium (rapport molaire allant jusqu'à 500), la formation du complexe 2:1 est davantage mise en évidence par un déplacement vers le rouge de la bande à 488 nm et le fait que plus aucun point isobestique n'est observé (Fig. 21b). Pour des concentrations élevées, Al(III) peut exister sous formes d'oligomères en solution, mais aucun complexe oligonucléaire n'a été détecté par la méthode des rapports molaires. Le traitement chimiométrique de ce second faisceau a permis d'accéder aux spectres des trois espèces pures (ligand libre, complexes 1:1 et 2:1) (Fig. 23a). Si les spectres d'absorption des complexes 1:1 et 2:1 se caractérisent par des bandes situées respectivement à 488 et 510 nm, les différences entre les spectres de Chz et de ses complexes sont relativement faibles en dessous de 300 nm.

**Figure 23** – a) Spectres d'absorption UV-visible des espèces pures (ligand Chz, complexe 1:1 AlChz et complexe 2:1 Al<sub>2</sub>Chz) présentes en solution lors du dosage. b) Evolution des concentrations des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage (métal Al, ligand Chz, complexe 1:1 AlChz et complexe 2:1 Al<sub>2</sub>Chz) pour des rapports molaires variant de 0 à 500.

L'évolution des concentrations des différentes espèces au cours du dosage pour des rapports molaires variant de 0 à 500 (Fig. 23b) montre que la complexation d'Al(III) par Chz est plus difficile que par Alz [84]. En effet, pour une consommation totale du ligand libre dans le cas de Chz, il faut une concentration en Al(III) 400 fois plus élevée que celle du ligand, contre 4 dans le cas de Alz. Cette différence est liée à la nature du site impliqué dans la complexation, à savoir la fonction catéchol pour Alz et la fonction  $\beta$ -hydroxycétone pour Chz. La quantité de complexe 1:1 formé est maximale pour un rapport molaire de 25. A ce rapport, 60% du ligand est sous forme de complexe 1:1 et 12% sous forme de complexe 2:1. Le complexe binucléaire commence à se former pour de faibles rapports molaires mais ne devient détectable que pour des rapports supérieurs à 3. Le modèle d'analyse de données a

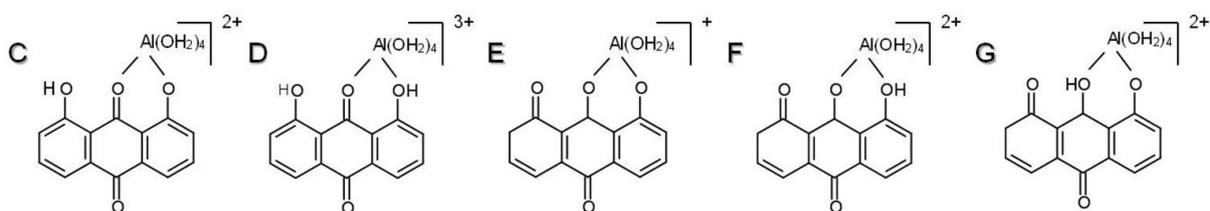
permis l'attribution des constantes de formation suivantes :  $\log \beta_{1:1} = 3,51 \pm 0,01$  et  $\log \beta_{2:1} = 5,71 \pm 0,01$ . Ces valeurs sont très faibles en comparaison avec celles obtenues pour le système Al(III)-Alz. La fonction catéchol possède donc un pouvoir complexant bien plus important vis-à-vis d'Al(III) que la fonction  $\beta$ -hydroxycétone.

Nous avons également suivi la complexation par spectroscopie de fluorescence. Les spectres d'émission enregistrés pour des rapports molaires compris entre 0 et 20 sont illustrés à la Fig. 24a. L'absence de point isoémissif pourrait être liée à l'émission simultanée des deux complexes. L'interprétation du faisceau de spectres est néanmoins plus compliquée étant donné la fluorescence du ligand libre, expliquée précédemment, qui consiste en une émission double due à un transfert de proton intramoléculaire à l'état excité [81]. Ceci explique le fait que le maximum d'émission du ligand libre (585 nm) soit proche de celui du ligand complexé (597 nm) malgré une différence significative (60 nm) entre les positions de leurs bandes d'absorption aux longueurs d'onde les plus élevées. La bande d'émission de Chz située à 585 nm, qui présente une structure vibronique, est due à la transition  $S_1' \rightarrow S_0'$  de la forme tautomère B [81]. Quelque soit la quantité d'Al(III) ajoutée, même pour un rapport molaire de 500, la même bande d'émission à 597 nm est observée (Fig. 24b). De plus, lorsque la longueur d'onde d'excitation est différente, la position de la bande d'émission reste la même, seule l'intensité varie. Le spectre d'excitation enregistré à une longueur d'émission de 590 nm lorsque le complexe 2:1 prédomine en solution (rapport molaire de 500) (Fig. 24c) montre une bande à 484 nm dont la forme et la position en longueur d'onde correspondent à la bande d'absorption du complexe 1:1. Ceci nous amène à la conclusion que le complexe 1:1 est fortement fluorescent et que la fixation d'un second ion métallique sur ce complexe conduit à une extinction de fluorescence.

**Figure 24** - Evolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 428$  nm (fentes 5 nm) lors de la complexation d'Al(III) par la chrysazine ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) dans le méthanol pour des rapports molaires variant de 0 à 20 (a). Spectres d'émission à  $\lambda_{exc} = 428$  nm (fentes 3 nm) (b) et d'excitation à  $\lambda_{em} = 590$  nm (fentes 3 nm) (c) du système Al(III)-Chz pour un rapport molaire de 500.

### 2.2.2 Etude théorique du complexe 1:1

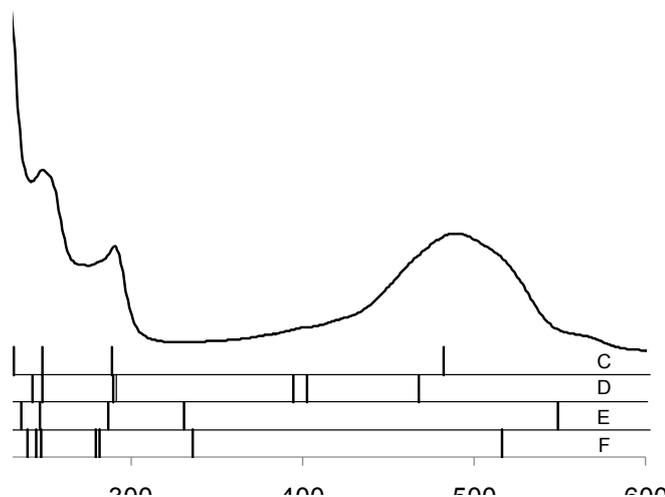
Etant donné la symétrie de la structure de la chryszazine et la tendance de l'ion Al(III) à former des chélates, nous n'avons considéré qu'un seul mode et qu'un seul site de fixation, à savoir le mode bidentate sur la fonction  $\beta$ -hydroxycétone. De façon arbitraire nous avons choisi comme site de fixation les atomes O1 et O9. Les structures des différentes formes tautomères du complexe 1:1 (C, D, E, F et G) présentant différents états de protonation possibles des groupements hydroxyles ont été optimisées (Fig. 25). Comme dans le cas du système Al(III)-Alz, quatre molécules d'eau ont été prises en compte pour compléter la sphère de coordination du cation métallique.



**Figure 25** - Structures des différentes formes tautomères et isomères du complexe 1:1 envisagées dans cette étude.

Aucun minimum d'énergie potentielle n'a pu être localisé pour la structure G. En effet, si aucune contrainte n'est appliquée, un transfert de proton a lieu entre les atomes O9 et O8 au cours de l'optimisation malgré la solvataion et conduit alors à la structure C. Les transitions électroniques calculées pour les autres structures, ainsi que le spectre d'absorption du complexe 1:1 obtenu par analyse chimométrique, sont présentés à la Fig. 26. Pour chaque structure envisagée, les transitions calculées dans le domaine des courtes longueurs d'onde permettent de reproduire de façon assez satisfaisante les bandes d'absorption observées expérimentalement. La structure permettant de reproduire au mieux la bande expérimentale à 488 nm est la structure C (482 nm), pour laquelle les groupements hydroxyles impliqués sont déprotonés. Le calcul de cette même transition (H→L) à 467 nm pour la structure D et la diminution du pH apparent lors de l'ajout d'Al(III), permettent de réfuter l'hypothèse de cette structure où le ligand est totalement protoné. La structure F peut également être exclue car certaines transitions calculées, à 516 nm ( $f = 0,27$ ) et 336 nm ( $f = 0,10$ ), ne correspondent à aucune bande du spectre expérimental. Dans le cas de la structure où le ligand est totalement déprotoné (structure E), la transition H→L est calculée à 549 nm avec une force d'oscillateur

de 0,27 et reproduirait éventuellement la bande de faible intensité observée expérimentalement à 556 nm. Pour tester cette hypothèse, nous avons ajouté du méthanolate à la solution, pour  $R = 500$ , afin d'augmenter le pH apparent. Les modifications spectrales observées lors de la déprotonation du complexe, à savoir l'apparition d'une bande à 510 nm et d'un épaulement à 550 nm, indiquent que la structure E ne contribue aucunement au spectre d'absorption, et que la bande située à 556 nm fait partie de la structure vibronique de la bande à 488 nm.



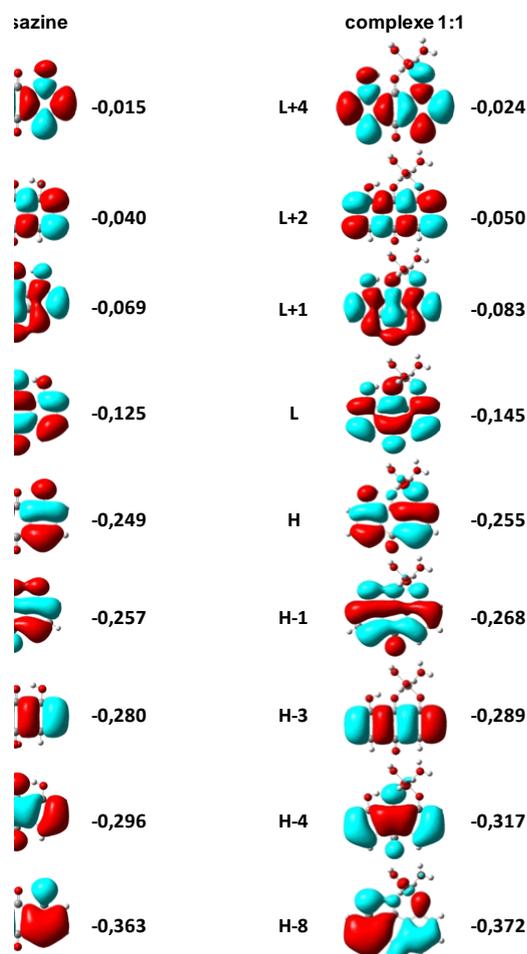
**Figure 26** - Spectre d'absorption UV-visible expérimental du complexe 1:1 extrait au moyen de traitement chimiométrique et transitions électroniques calculées pour les formes tautomères C, D, E et F.

La structure du complexe 1:1 résulte donc de la formation d'un chélate avec une des fonctions  $\beta$ -hydroxycétones après déprotonation du groupement hydroxyle et n'implique aucune autre forme tautomère. Le Tableau 7 met en évidence l'accord entre les principales longueurs d'onde expérimentales et transitions électroniques calculées dans le cas de la structure C. Nous pouvons en déduire que la formule du complexe 1:1 est  $[\text{AlChz}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ . Pour le ligand libre et le complexe 1:1, les OM impliquées dans les principales transitions (Fig. 27) présentent la même localisation de la densité électronique. Les orbitales H-4, H-1, H, L, L+1 et L+2 ont exactement la même forme dans les deux cas. De même, les orbitales H-7, H-2 et L+3 de Chz sont respectivement les mêmes que les orbitales H-8, H-3 et L+4 de  $[\text{AlChz}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ . Les différences se font au niveau de leurs énergies. Comme pour le système Al(III)-Alz, les transitions observées sont des transitions intra-ligand avec un caractère  $\pi\pi^*$

marqué, n'impliquant aucun transfert de charge métal-ligand ou ligand-métal. Pour chaque transition, les orbitales impliquées (présentant la même forme) sont les mêmes pour le ligand sous formes libre et complexé.

**Tableau 7** - Principales longueurs d'onde d'absorption expérimentales et calculées pour la chrysazine et son complexe 1:1 (structure C). Seules les forces d'oscillateur ( $f$ ) > 0,05 et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution > 15% ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO).

chrysazine				complexe 1:1				
$\lambda_{calc}$ (nm)	$f$	contribution OM		$\lambda_{exptl}$ (nm)	$\lambda_{calc}$ (nm)	$f$	contribution OM	
435	0,28	H → L (87%)		488	482	0,30	H → L (82%)	
287	0,19	H-4 → L (84%)		290	289	0,17	H-4 → L (84%)	
247	0,29	H-2 → L+1 (62%), H-1 → L+2 (32%)		249	248	0,47	H-3 → L+1 (72%), H-1 → L+2 (16%)	
231	0,65	H-1 → L+2 (60%), H-2 → L+1 (27%)		229	232	0,41	H-1 → L+2 (65%)	
217	0,08	H-7 → L (79%), H-1 → L+3 (15%)		225	225	0,07	H-8 → L (82%)	
				203	214	0,10	H → L+4 (67%), H-3 → L+2 (19%)	
				203	203	0,08	H-1 → L+4 (60%)	



**Figure 27** - Orbitales moléculaires impliquées dans les principales transitions électroniques calculées pour la chrysazine et son complexe 1:1 (H : HOMO et L : LUMO). Les énergies sont exprimées en eV.

D'un point de vue structural (Tableau 8 et Fig. 28), la complexation ne modifie pas la planéité du ligand et l'atome d'aluminium se trouve dans le plan de celui-ci. On remarque une différence de 0,060 Å entre les longueurs des liaisons Al1O1 (1,811 Å) et Al1O9 (1,874 Å), confirmée par la différence entre les indices de Wiberg calculés pour ces mêmes liaisons (0,36 pour Al1O1 et 0,31 pour Al1O9). Ces valeurs concordent avec celles rencontrées dans la littérature pour la liaison AlO [85] et indiquent un caractère ionique marqué de ces liaisons. La fixation du cation métallique entraîne une augmentation de la longueur de la liaison C9O9 de 0,040 Å qui présente un indice de Wiberg de 1,23, légèrement supérieur à celui d'une liaison simple, comme observé dans le cas des liaisons C1O1 (1,16) et C8O8 (1,11). La liaison C9O9 perd ainsi son caractère double.

**Tableau 8** – Principaux paramètres géométriques des structures optimisées de la chrysazine et de son complexe 1:1 : longueurs de liaison (Å) et angles (°).

	longueurs de liaison			angles	
	chrysazine	complexe 1:1		chrysazine	complexe 1:1
C1C2	1,404	1,417	C12C1C2	119,8	118,6
C2C3	1,384	1,376	C1C2C3	120,2	121,1
C3C4	1,400	1,408	C2C3C4	120,8	120,7
C4C11	1,388	1,380	C3C4C11	119,8	120,0
C11C12	1,418	1,429	C4C11C12	120,5	120,7
C12C1	1,416	1,432	C14C5C6	119,8	120,0
C5C6	1,400	1,402	C5C6C7	120,8	120,6
C6C7	1,384	1,381	C6C7C8	120,2	120,4
C7C8	1,404	1,404	C7C8C13	119,8	120,0
C8C13	1,416	1,422	C8C13C14	118,9	118,1
C13C14	1,418	1,423	C2C3H3	119,5	119,8
C14C5	1,388	1,384	C3C2H2	121,4	121,4
C9C12	1,460	1,434	C11C4H4	119,5	119,4
C9C13	1,460	1,448	C14C5H5	119,5	119,4
C10C11	1,490	1,488	C6C7H7	121,4	121,5
C10C14	1,490	1,488	C7C6H6	119,5	119,7
C2H2	1,087	1,087	C1C12C9	120,4	121,5
C3H3	1,087	1,088	C12C1O1	122,8	123,7
C4H4	1,085	1,085	C12C9O9	120,2	121,3
C5H5	1,085	1,085	C8C13C9	120,4	121,8
C6H6	1,087	1,087	C13C8O8	122,8	123,7
C7H7	1,087	1,087	C13C9O9	120,2	117,1
C1O1	1,344	1,310	C8O8H8	107,9	108,1
C8O8	1,344	1,342	C4C11C10	119,0	118,5
C9O9	1,259	1,299	C11C10O10	121,0	121,3
C10O10	1,226	1,225	C5C14C10	119,0	118,8
O8H8	0,986	0,978	C14C10O10	121,0	121,1
Al1O1		1,811	Al1O1C1		130,3
Al1O9		1,874	Al1O9C9		131,1
Al1O15		1,907	O1Al1O9		92,0
Al1O16		1,929	O1Al1O15		88,0
Al1O17		1,950	O1Al1O16		177,7
Al1O18		1,95	O1Al1O17		95,5
			O1Al1O18		95,6

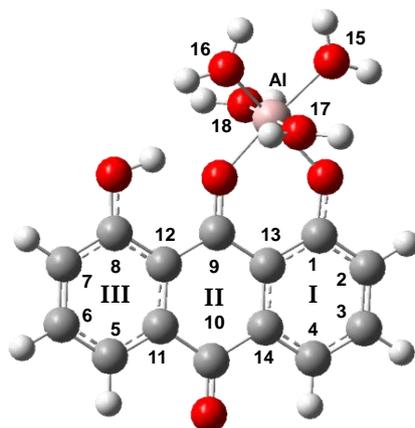


Figure 28 - Structure du complexe 1:1 formé entre la chrysin et Al(III) dans le méthanol.

### 2.2.3 Etude théorique du complexe 2:1

La formation du complexe 2:1 commence alors que 80% du ligand est encore sous forme libre. Le second site de fixation aurait ainsi un pouvoir complexant très proche de celui du premier site impliqué. La première hypothèse serait la fixation du second atome d'aluminium sur la seconde fonction  $\beta$ -hydroxycétone (O8O9), ce qui confirmerait les pouvoirs complexants voisins des deux sites. La seconde hypothèse supposerait la fixation de ce deuxième atome sur le groupement carbonyle en position 10 en mode monodentate (structure I) (Fig. 29). Les structures de ces deux complexes binucléaires ont été optimisées. Dans le premier cas, l'encombrement stérique causé par les molécules d'eau dans les sphères de coordination des cations métalliques a empêché l'optimisation. Nous avons alors envisagé une structure prenant en compte une molécule d'eau pontante liée aux deux atomes d'aluminium (structure H), qui a pu quant à elle être optimisée. Dans le second cas (structure I), aucune difficulté n'a été rencontrée lors de l'optimisation.

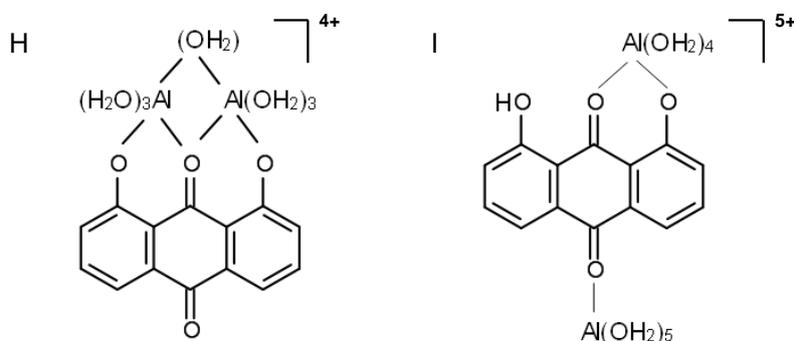
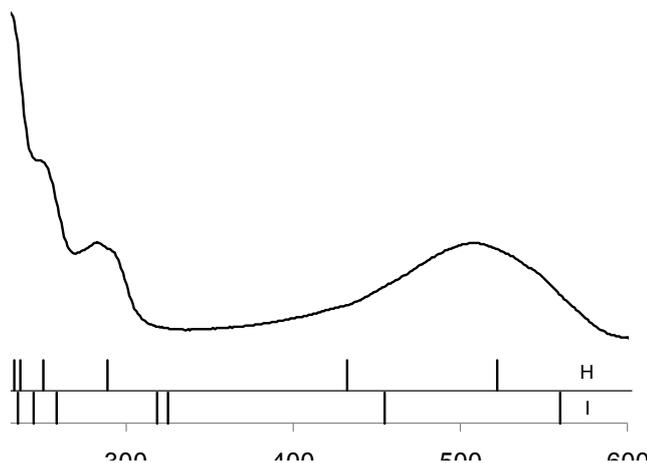


Figure 29 – Structures envisagées pour le complexe 2:1.

Le spectre expérimental du complexe 2:1 et les transitions électroniques calculées pour les deux structures H et I sont reportés à la Fig. 30. Les résultats obtenus pour la structure H, à savoir les longueurs d'onde et les forces d'oscillateur, coïncident bien avec le spectre expérimental, notamment pour la transition H→L calculée à 522 nm ( $f = 0,28$ ) et observée expérimentalement à 510 nm. Dans le cas de la structure I, la longueur d'onde de cette transition est surestimée (560 nm,  $f = 0,24$ ) et d'autres transitions comme celle calculée à 454 nm ( $f = 0,05$ ) ne correspondent à aucune valeur expérimentale. Par conséquent, la structure la plus probable du complexe 2:1 est une structure pontante avec la fixation de deux atomes d'aluminium sur les deux fonctions  $\beta$ -hydroxycétones déprotonées, de formule  $[\text{Al}_2\text{Chz}(\text{OH}_2)_7]^{4+}$ .



**Figure 30** - Spectre d'absorption UV-visible expérimental du complexe 2:1 extrait au moyen de traitement chimométrique et transitions électroniques calculées pour les deux structures possibles H et I.

Nous avons également remplacé la molécule d'eau pontante par un groupement OH afin d'étudier l'état de protonation de cette dernière. La transition H→L calculée à 503 nm, ainsi que les autres transitions moins affectées par cette substitution, permettent aussi de reproduire le spectre expérimental. Il ne nous est donc pas possible à ce stade de déterminer l'état de protonation, et donc de choisir entre les formules  $[\text{Al}_2\text{Chz}(\text{OH}_2)_7]^{4+}$  et  $[\text{Al}_2\text{Chz}(\text{OH}_2)_6(\text{OH})]^{3+}$ . Néanmoins l'acidité du milieu laisse supposer  $[\text{Al}_2\text{Chz}(\text{OH}_2)_7]^{4+}$  comme la structure la plus probable.

On peut également remarquer l'accord entre les valeurs expérimentales des longueurs d'onde et celles calculées (Tableau 9). Les OM n'ont pas été reportées ici car elles ont la même forme que celles du ligand libre et du complexe 1:1, excepté l'orbitale L+3 de  $[\text{Al}_2\text{Chz}(\text{OH}_2)_7]^{4+}$  qui est la même que l'orbitale L+2 de  $[\text{AlChz}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ . Les transitions observées sont également des transitions intra-ligand.

**Tableau 9** - Principales longueurs d'onde d'absorption expérimentales et calculées pour le complexe 2:1 (structure H). Seules les forces d'oscillateur ( $f$ ) > 0,05 et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution > 15% ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO).

$\lambda_{\text{exp}}$ (nm)	$\lambda_{\text{calc}}$ (nm)	$f$	contribution OM
510	522	0,28	H → L (77%)
421	432	0,09	H-3 → L (90%)
292	289	0,14	H-4 → L (82%)
293			
251	250	0,44	H-3 → L+1 (67%)
231	237	0,09	H-8 → L (77%)
	233	0,28	H-1 → L+3 (79%)
203	202	0,11	H-1 → L+4 (79%)

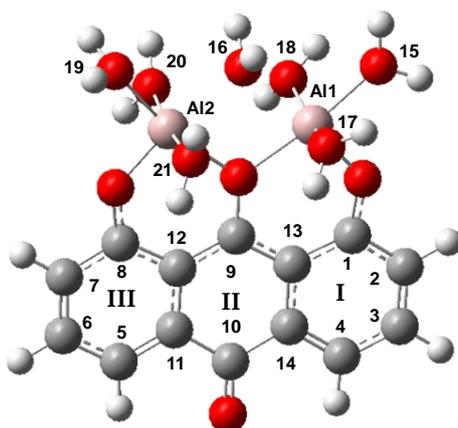
Etant donné la symétrie  $C_{2v}$  du ligand, on pourrait s'attendre à une structure du complexe 2:1 appartenant au même groupe de symétrie. Or, les résultats théoriques indiquent une différence appréciable entre les liaisons Al1O9 et Al2O9 et une symétrie  $C_1$  de la molécule complexée (Tableau 10 et Fig. 31). Par rapport à la structure du complexe 1:1, la fixation d'un deuxième atome d'aluminium augmente de façon significative la longueur de la liaison C9O9 (de 0,074 Å) qui présente un indice de Wiberg plus faible (1,00) et un caractère simple. Si les liaisons Al1O1 et Al2O8 ont des longueurs proches, respectivement de 1,740 et 1,737 Å, et le même indice de liaison de Wiberg (0,39), l'atome Al1 est plus fortement lié à l'atome O9 (longueur de liaison de 1,943 Å et indice de liaison de 0,28) que l'atome Al2 (longueur de liaison de 2,008 Å et indice de liaison de 0,25). Cette asymétrie est aussi observée au niveau de la molécule d'eau pontante, où les longueurs des liaisons Al1O16 et Al2O16 sont respectivement de 2,141 et 2,091 Å.

En raison de la symétrie du ligand, il est également possible d'optimiser une structure symétrique de celle détaillée précédemment, où l'atome Al2 est cette fois-ci plus proche de l'atome O9 que l'atome Al1. Si la structure est optimisée en imposant une symétrie  $C_{2v}$ , elle

correspond à un point dont l'énergie est 5,8 kcal.mol<sup>-1</sup> plus élevée que celles des minima correspondant aux structures de symétrie C<sub>1</sub>. Par conséquent, on peut s'attendre à un échange dynamique en solution entre ces deux structures de symétrie C<sub>1</sub>, conférant un rôle équivalent aux deux atomes d'aluminium et donc aux deux sites de complexation.

**Tableau 10** – Principaux paramètres géométriques des structures optimisées des complexes 1:1 et 2:1 : longueurs de liaison (Å) et angles (°).

	longueurs de liaison		angles		
	complexe 1:1	complexe 2:1	complexe 1:1	complexe 2:1	
C1C2	1,417	1,412	C12C1C2	118,6	120,8
C2C3	1,376	1,371	C1C2C3	121,1	121,1
C3C4	1,408	1,405	C2C3C4	120,7	119,6
C4C11	1,380	1,376	C3C4C11	120,0	120,8
C11C12	1,429	1,439	C4C11C12	120,7	121,9
C12C1	1,432	1,437	C14C5C6	120,0	120,8
C5C6	1,402	1,404	C5C6C7	120,6	119,5
C6C7	1,381	1,372	C6C7C8	120,4	121,0
C7C8	1,404	1,410	C7C8C13	120,0	121,0
C8C13	1,422	1,432	C8C13C14	118,1	115,8
C13C14	1,423	1,437	C2C3H3	119,8	120,3
C14C5	1,384	1,377	C3C2H2	121,4	121,9
C9C12	1,434	1,439	C11C4H4	119,4	118,4
C9C13	1,448	1,441	C14C5H5	119,4	118,4
C10C11	1,488	1,479	C6C7H7	121,5	122,0
C10C14	1,488	1,478	C7C6H6	119,7	120,3
C2H2	1,087	1,082	C1C12C9	121,5	124,6
C3H3	1,088	1,083	C12C1O1	123,7	123,6
C4H4	1,085	1,081	C12C9O9	121,3	119,7
C5H5	1,085	1,081	C8C13C9	121,8	124,4
C6H6	1,087	1,083	C13C8O8	123,7	123,5
C7H7	1,087	1,082	C13C9O9	117,1	119,3
C1O1	1,310	1,311	C4C11C10	118,5	116,7
C8O8	1,342	1,315	C11C10O10	121,3	121,6
C9O9	1,299	1,373	C5C14C10	118,8	116,8
C10O10	1,225	1,223	C14C10O10	121,1	121,6
Al1O1	1,811	1,740	Al1O1C1	130,3	130,7
Al1O9	1,874	1,943	Al1O9C9	131,1	125,9
Al1O15	1,907	1,912	O1Al1O9	92,0	95,5
Al1O16	1,929	2,141	O1Al1O15	88,0	91,8
Al1O17	1,950	1,933	O1Al1O16	177,7	173,3
Al1O18	1,950	1,939	O1Al1O17	95,5	99,3
Al2O8		1,737	O1Al1O18	95,6	98,8
Al2O9		2,008	Al2O8C8		133,6
Al2O16		2,091	Al2O9C9		126,9
Al2O19		1,902	O8Al2O9		92,3
Al2O20		1,938	O8Al2O16		169,9
Al2O21		1,938	O8Al2O19		99,7
			O8Al2O20		93,0
			O8Al2O21		95,1

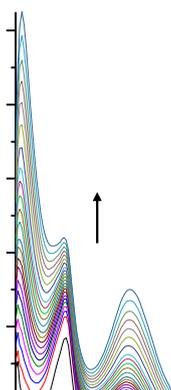


**Figure 31** - Structure du complexe 2:1 formé entre la chrysazine et Al(III) dans le méthanol.

### 2.3 Complexation du plomb (II)

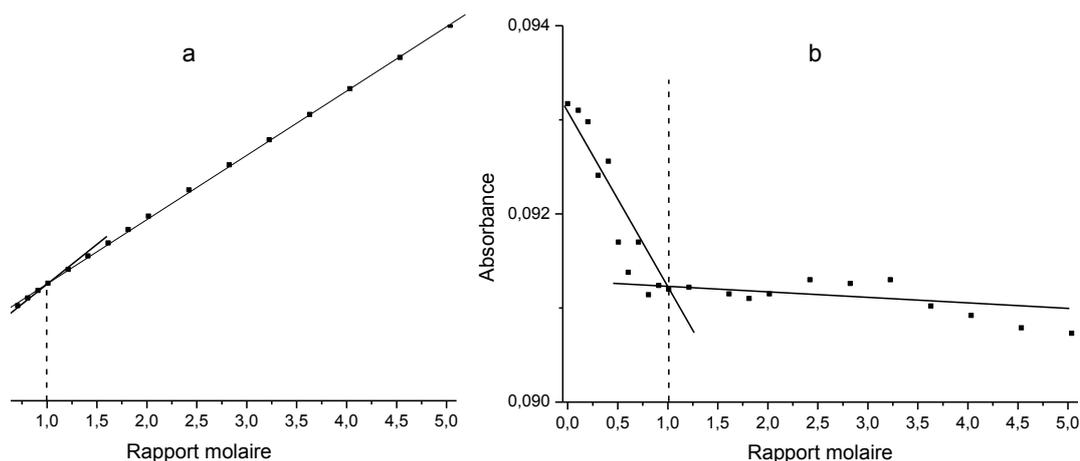
Dans la littérature, nous n'avons obtenu des informations que sur l'utilisation de la chrysazine dans la fabrication de supports solides employés pour extraire Pb(II) [34], dans des échantillons d'eau par exemple [35]. Cependant, aucune stœchiométrie ni structure de complexes n'y est proposée.

Comme pour le système Pb(II)-Alz, il y a peu de modifications enregistrées au niveau des spectres d'absorption UV-visible lorsqu'une solution de plomb (II) est ajoutée à une solution de chrysazine (Fig. 32), excepté dans la zone des faibles longueurs d'onde.



**Figure 32** - Evolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Pb(II) par la chrysazine ( $1.10^{-5}$  M) dans le méthanol pour des rapports molaires variant de 0 à 5.

L'augmentation de l'intensité des bandes en-dessous de 350 nm ne peut être expliquée, là encore, par l'absorption de  $\text{PbCl}_2$  seule. De plus, une diminution du pH apparent (d'environ une unité) a été mesurée lors du dosage. La méthode des rapports molaires tracée à deux maxima d'absorption (Fig. 33) indique la formation d'un complexe de stœchiométrie 1:1 noté  $\text{PbChz}$ . Aucune nouvelle bande ni de point isobestique n'est visible, bien qu'un seul type de complexe semble exister en solution.



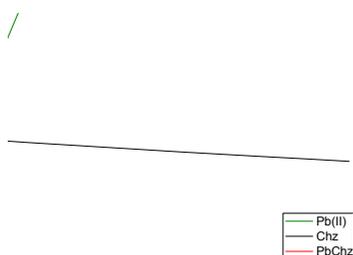
**Figure 33** - Méthode des rapports molaires appliquée aux spectres d'absorption UV-visible de la complexation de  $\text{Pb(II)}$  par la chrysazine à 255 nm (a) et 430 nm (b).

Les trop faibles variations spectrales observées en absorption nous ont conduits à adopter la même démarche qu'avec l'alizarine. La Fig. 34 regroupe les spectres d'émission de fluorescence pour une excitation à 425 nm (maximum d'absorption du ligand libre), enregistrés en faisant varier la quantité de  $\text{Pb(II)}$  en solution. Les maxima d'émission sont ceux de  $\text{Chz}$  décrits dans la partie du ligand libre. Le complexe formé n'est donc pas fluorescent et l'extinction de fluorescence observée est liée à la consommation du ligand par la réaction de complexation.



**Figure 34** - Evolution des spectres d'émission de fluorescence à  $\lambda_{exc} = 425$  nm lors de la complexation de Pb(II) par la chrysazine ( $1.10^{-5}$  M) dans le méthanol pour des rapports molaires variant de 0 à 5.

La méthode des rapports molaires indique la même stœchiométrie que celle trouvée en absorption UV-visible. Le profil de concentrations des différentes espèces au cours du dosage est reporté à la Fig. 35. A la fin du dosage ( $R = 5$ ), la concentration en complexe 1:1 formé ne représente que 12% de la concentration initiale en ligand, et la constante de stabilité qui lui est associée est  $\log \beta_{1:1} = 3,47 \pm 0,06$ . La quantité deux fois moins importante de complexe 1:1 formé avec Chz à  $R = 5$  indique que Pb(II) est moins bien complexé par cette molécule que par Alz. La valeur de la constante de stabilité cependant proche de celle déterminée pour le complexe Pb-Alz ( $\log \beta_{1:1} = 3,82$ ), laisse penser à l'implication du même site de fixation. Elle est également voisine de celle du complexe  $[AlChz(OH_2)_4]^{2+}$  ( $\log \beta_{1:1} = 3,51$ ). Ainsi le complexe 1:1 formé avec Pb(II) est aussi stable que celui formé avec Al(III).



**Figure 35** - Evolution des concentrations des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage (métal Pb, ligand Chz et complexe 1:1 PbChz) pour des rapports molaires entre 0 et 5.

Comme dans le cas du complexe formé entre le plomb (II) et l'alizarine, nous pouvons émettre des hypothèses quant au site et au mode de fixation. Contrairement à Alz, Chz ne possède pas de fonction catéchol. La faible diminution du pH apparent indiquerait l'implication d'un groupement hydroxyle déprotoné et exclurait l'hypothèse de fixation en mode monodentate sur un groupement carbonyle. Au vu des valeurs des constantes de stabilité des complexes PbAlz et PbChz, le même site serait engagé dans la complexation par Chz et par Alz.

## Conclusion

Pour les deux ligands étudiés, l'alizarine et la chrysazine, un transfert de proton a lieu à l'état excité. Dans le cas de Alz, la coexistence de deux formes tautomères à l'état fondamental a pu être mise en évidence à température ambiante [86], et la forme 9,10-kéto, prédominante et la plus stable en solution, est la seule participant à la réaction de complexation.

Al(III) forme avec Alz et Chz des complexes de stœchiométries 1:1 et 2:1. Dans chaque cas, le premier site impliqué a pu être déterminé en considérant l'atome d'aluminium dans un environnement octaédrique. La fixation d'Al(III) sur la fonction catéchol de Alz et  $\beta$ -hydroxycétone de Chz dans le même plan que le ligand, n'altère pas la planéité de ce dernier mais s'accompagne d'une déprotonation des fonctions mises en jeu. Les transitions électroniques observées sont des transitions intra-ligand et aucun transfert de charge ligand-métal ou métal-ligand n'a lieu. Les valeurs des constantes de stabilité (Tableau 11) indiquent notamment un pouvoir complexant bien plus fort de la fonction catéchol vis-à-vis du cation métallique que la fonction  $\beta$ -hydroxycétone. Ceci confirme les résultats obtenus dans le précédent chapitre concernant la forte affinité d'Al(III) pour la fonction catéchol. La structure du second complexe a pu être déterminée dans le cas de Chz et correspond à une structure avec une molécule de solvant pontante liée à deux atomes d'aluminium fixés sur les deux fonctions  $\beta$ -hydroxycétone déprotonées.

**Tableau 11** - Constantes de stabilité des complexes formés entre Al(III) et Pb(II) et les dihydroxy-anthraquinones étudiées dans le méthanol.

		$\log \beta_{1:1}$	$\log \beta_{2:1}$
alizarine	Al(III)	$6,44 \pm 0,30$	$11,61 \pm 0,33$
	Pb(II)	$3,82 \pm 0,03$	-
chrysazine	Al(III)	$3,51 \pm 0,01$	$5,71 \pm 0,01$
	Pb(II)	$3,47 \pm 0,06$	-

L'utilisation conjointe de la spectroscopie d'absorption UV-visible et des calculs de chimie quantique a montré son efficacité dans cette étude. En effet, il a été possible d'accéder à une information structurale uniquement à partir de bandes d'absorption soit du ligand libre, soit d'un complexe.

Seuls des complexes de stœchiométrie 1:1 sont formés avec Pb(II). La comparaison des valeurs des constantes de stabilité montre que Al(III) est bien mieux complexé par Alz que Pb(II), alors que les complexes des deux cations métalliques formés avec Chz ont des stabilités voisines. S'il n'a pas été possible de déterminer le site mis en jeu lors de la complexation de Pb(II), les valeurs proches des constantes de stabilité laissent néanmoins penser à l'implication de la même fonction lors de la réaction avec les deux molécules modèles. En comparaison avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent, les complexes d'Al(III) sont plus stables que ceux formés avec Pb(II) en présence de la fonction catéchol. Cette tendance n'est plus valable lorsque le ligand n'en présente pas.

**Bibliographie**

- [1] G.C.H. Derksen, T.A. Van Beek, *Rubia tinctorum L*, in: *Studies in Natural Products Chemistry*, Elsevier ed., 2002, pp. 629.
- [2] Colin, Robiquet, *Ann. Chim. Phys.*, 34 (1827 ) 225.
- [3] C. Graebe, A. Liebermann, *Dtsch. Chem. Ges.*, 49 (1868) 279.
- [4] L.F. Fieser, *J. Chem. Educ.*, 7 (1930) 2609.
- [5] W. Metzger, K. Reif, *J. Chromatogr. A* 740 (1996) 133.
- [6] S. Chatti, *Indian Text. J.*, 42 (1932) 419.
- [7] D. De Santis, M. Moresi, *Ind. Crops Prod.*, 26 (2007) 151.
- [8] L.J. Matos, *Text. World J.*, 55 (1919) 45.
- [9] B. Blomeke, B. Poginsky, C. Schmutte, H. Marquardt, J. Westendorf, *Mutat. Res.*, 265 (1992) 263.
- [10] I. Hilgert, J. Cudlin, N. Steinerova, Z. Vanek, *Folia Biol.*, 23 (1977) 99.
- [11] S. Rossi, C. Tabolacci, A. Lentini, B. Provenzano, F. Carlomosti, S. Frezzotti, S. Beninati, *Anticancer Res.*, 30 (2010) 445.
- [12] A.J. Baars, *J. Chromatogr. A* 120 (1976) 217.
- [13] J. Zhang, X. Shen, *J. Nutr. Environ. Med.*, 7 (1997) 79–89.
- [14] A.D. Dixon, D.A.N. Hoyte, *Anat. Rec.*, 145 (1963) 101.
- [15] J.C. Guillon, G. Carsantier, P. Groulade, *Rec. Méd. Vét.*, 144 (1986) 29.
- [16] S.A. Norton, *J. Am. Acad. Dermatol.*, 39 (1998) 484.
- [17] H.-S. Lee, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, 53 (2010) 831.
- [18] H.-F. Lu, T.-Y. Lai, T.-C. Hsia, Y.-J. Tang, J.-S. Yang, J.-H. Chiang, C.-C. Lu, C.-M. Liu, H.-L. Wang, J.-G. Chung, *Neurochem. Res.*, 35 (2010) 1105.
- [19] L.E. Sendelbach, *Toxicology*, 57 (1989) 227.
- [20] Z. Zhang, J. Fu, B. Yao, X. Zhang, P. Zhao, Z. Zhou, *Mutat. Res.-Gen. Tox. En.*, 722 (2011) 39.
- [21] R. Huber, J.E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 6494.

- [22] R. Sánchez-de-Armas, J. Oviedo López, M. A. San-Miguel, J.F. Sanz, P. Ordejón, M. Pruneda, *J. Chem. Theory Comput.*, 6 (2010) 2856.
- [23] L. Van der Schueren, K. De Clerck, *Text. Res. J.*, 80 (2010) 590.
- [24] M.R. Ceba, *Anal. Lett.*, 14 (1981) 1579.
- [25] D.G. Brewer, J.A. Page, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1695.
- [26] M.R. Ceba, A. Fernández-Gutiérrez, M.C. Mahedero, *Microchem. J.*, 27 (1982) 339.
- [27] A. Fernandez-Gutierrez, M.C. Mahedero, J. Rodriguez Flores, *Microchem. J.*, 31 (1985) 118.
- [28] T. Pal, N.R. Jana, *Talanta*, 41 (1994) 1291.
- [29] M.M. Amer, M.F. El-Tarras, S.A. Fattah, F.H. Metwally, *Egypt. J. Pharm. Sci.*, 30 (1989) 271.
- [30] V.Y. Fain, B.E. Zaitsev, M.A. Ryabov, *Russ. J. Coord. Chem.*, 30 (2004) 360.
- [31] M.C. Mahedero, M. Roman Ceba, A. Fernandez-Gutierrez, *Anal. Lett.*, 19 (1986) 1725.
- [32] M. Lalia-Kantouri, M. Bakola-Christianopoulou, *Thermochim. Acta* 104 (1986) 39.
- [33] A.S. Mellidis, V.P. Papageorgiou, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 5881.
- [34] A. Goswami, A.K. Singh, *Talanta*, 58 (2002) 669.
- [35] A. Kaur, U. Gupta, *EJEAFChe*, 9 (2010) 752.
- [36] A. Kaur, U. Gupta, *J. Chil. Chem. Soc.*, 56 (2011) 649.
- [37] M.N. Bakola-Christianopoulou, *Polyhedron*, 3 (1984) 729.
- [38] C.A. Tshipis, E.G. Bakalbassis, V.P. Papageorgiou, M.N. Bakola-Christianopoulou, *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 2477.
- [39] S. Das, A. Saha, P.C. Mandal, *Talanta*, 43 (1996) 95.
- [40] E. Yildiz, G. Bozkurt, *Asian J. Chem.*, 21 (2009) 4047.
- [41] W.R. Duncan, O.V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 365.
- [42] P. Soubayrol, G. Dana, P.P. Man, *Magn. Reson. Chem.*, 34 (1996) 638.
- [43] N.S. Allen, J.F. McKellar, *J. Photochem.*, 5 (1976) 317.
- [44] S. Das, A. Bhattacharya, P.C. Mandal, M.C. Rath, T. Mukherjee, *Radiat. Phys. Chem.*, 65 (2002) 93.

- [45] M.S. El Ezaby, T.M. Salem, A.H. Zewail, R. Issa, *J. Chem. Soc.*, 7 (1970) 1293.
- [46] H. Kido, W. Conard Fernelius, J.C.G. Haas, *Anal. Chim. Acta*, 23 (1960) 116.
- [47] M. Kapel, D.W. Selby, *Talanta*, 16 (1969) 915.
- [48] M.H. Pournaghi-Azar, S.M. Golabi, *Talanta*, 35 (1988) 959.
- [49] D. Bilgic, S. Karaderi, I. Bapli, *Rev. Anal. Chem.*, 26 (2007) 99.
- [50] H. Bloom, L.H. Briggs, B. Cleverley, *J. Chem. Soc.*, (1959) 178.
- [51] G. Smulevich, M.P. Marzocchi, *Chem. Phys.*, 94 (1985) 99.
- [52] K. Chen, M. Leona, K.C. Vo-Dinh, F. Yan, M.B. Wabuye, T. Vo-Dinh, *J. Raman Spectrosc.*, 37 (2006) 520.
- [53] C. Miliani, A. Romani, G. Favaro, *Spectrochim. Acta, Part A*, 54 (1998) 581.
- [54] S. Murcia-Mascarós, C. Domingo, S. Sanchez-Cortes, M.V. Cañamares, J.V. Garcia-Ramos, *J. Raman Spectrosc.*, 36 (2005) 420.
- [55] P.A.B. Marasinghe, G.D. Gillispie, *Chem. Phys.*, 136 (1989) 249.
- [56] M.P. Marzocchi, A.R. Mantini, M. Casu, G. Smulevich *J. Chem. Phys.* , 108 (1998) 534.
- [57] D.K. Palit, H. Pal, T. Mukherjee, J.P. Mittal, *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 86 (1990) 3861.
- [58] D. Margetić, M. Eckert-Maksić, Z.B. Maksić, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 277 (1992) 161.
- [59] F. Drissler, F. Graf, D. Haarer, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 4996.
- [60] G. Smulevich, *J. Chem. Phys.* , 82 (1985) 14.
- [61] M.H. Van Benthem, G.D. Gillispie, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 2954.
- [62] M.L. Ferreira, J. Rodríguez-Otero, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 542 (2001) 63.
- [63] J. Preat, A.D. Laurent, C. Michaux, E.A. Perpète, D. Jacquemin, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 901 (2009) 24.
- [64] M. Savko, S. Kascáková, P. Gbur, P. Miskovský, J. Ulicný, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 823 (2007) 78.
- [65] M. Doskocz, K. Kubas, A. Frackowiak, R. Gancarz, *Polyhedron*, 28 (2009) 2201.
- [66] N. Komiha, O.K. Kabbaj, M. Chraibi, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 594 (2002) 135.
- [67] V. Sasirekha, M. Umadevi, V. Ramakrishnan, *Spectrochim. Acta, Part A*, 69 (2008) 148.

- [68] C. Miliani, A. Romani, G. Favaro, *J. Phys. Org. Chem.*, 13 (2000) 141.
- [69] V.Y. Fain, B.E. Zaitsev, M.A. Ryabov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 74 (2004) 1558.
- [70] Y. Kim, M. Yoon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 19 (1998) 980.
- [71] G. Smulevich, P. Foggi, *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 5657.
- [72] S. Karaderi, D. Bilgic, *Rev. Anal. Chem.*, 27 (2008) 251.
- [73] H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.*, 10 (2007) 355.
- [74] J.M. Abdel Kader, A.M.S. El Din, B. Kastening, L. Holleck, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 26 (1970) 41.
- [75] E. André, J.P. Cornard, C. Lapouge, *Chem. Phys. Lett.*, 434 (2007) 155.
- [76] J.P. Cornard, C. Lapouge, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 4470.
- [77] J.P. Cornard, J.C. Merlin, *Polyhedron*, 21 (2002) 2801.
- [78] W. Xing, F. Ingman, *Talanta*, 29 (1982) 707.
- [79] H. Gillet, J.C. Pariaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8 (1966) 2624.
- [80] G. Smulevich, M.P. Marzocchi, *Chem. Phys.*, 105 (1986) 159.
- [81] G. Smulevich, P. Foggi, A. Feis, M.P. Marzocchi *J. Chem. Phys.*, 87 (1987) 5664.
- [82] G. Smulevich, G.G.T. Guarini, M.P. Marzochi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 142 (1987) 173.
- [83] D.D. Nguyen, N.C. Jones, S.V. Hoffmann, J. Spanget-Larsen, *Spectrochim. Acta, Part A* 77 (2010) 279.
- [84] S. Say-Liang-Fat, J.-P. Cornard, *Polyhedron*, 30 (2011) 2326.
- [85] Z. Su, H.W. Lee, C.K. Kim, *Org. Biomol. Chem.*, 9 (2011) 6402.
- [86] A. Le Person, J.-P. Cornard, S. Say-Liang-Fat, *Chem. Phys. Lett.*, 517 (2011) 41.



## *CONCLUSION*



La contamination actuelle des sols par les métaux amène à s'interroger davantage sur les interactions à l'origine de la rétention de ces derniers, comme les interactions métallo-humiques. Afin d'apporter des réponses à cette problématique environnementale, ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, dans l'axe de recherche « complexation métallique par des modèles de substances humiques », et a fait l'objet de trois publications<sup>1,2,3</sup>.

Le recours à des molécules modèles des substances humiques a été nécessaire afin de palier aux problèmes liés à la taille (macromolécules) et à la poly-fonctionnalité de ces dernières. Nous avons sélectionné deux familles de molécules modèles, présentant des sites de complexation récurrents des substances humiques. Les objectifs de cette étude ont été de :

- ❖ déterminer les spectres électroniques, les stœchiométries et les constantes conditionnelles de stabilité des complexes formés entre les différents cations métalliques et molécules modèles ;
- ❖ comparer le pouvoir complexant des différents ligands d'une famille vis-à-vis des cations métalliques ;
- ❖ comparer l'affinité des cations métalliques vis-à-vis de chaque ligand ;
- ❖ juger de l'influence de paramètres structuraux (délocalisation électronique, substitution, position des substituants) sur le phénomène de complexation ;
- ❖ déterminer le site préférentiel et le mode de fixation des cations métalliques.

Tous ces points ont été traités pour la famille des dihydroxyanthraquinones et Al(III). Le dernier objectif n'a pu être atteint pour les dérivés de l'acide cinnamique, et pour les dihydroxyanthraquinones dans le cas de Pb(II), mais des hypothèses ont été émises.

---

<sup>1</sup> S. Say-Liang-Fat, J.-P. Cornard, *Polyhedron*, 30 (2011) 2326.

<sup>2</sup> A. Le Person, J.-P. Cornard, S. Say-Liang-Fat, *Chemical Physics Letters*, 517 (2011) 41.

<sup>3</sup> S. Say-Liang-Fat, J.-P. Cornard, A. Moncomble, *Polyhedron*, 48 (2012) 237.

L'étude à pH 5,5 de la complexation d'Al(III), de Pb(II) et de Cu(II) par les dérivés de l'acide cinnamique a permis de mettre en évidence certains comportements généraux :

- la formation de deux complexes de stœchiométries 1:1 et 2:1, impliquant donc les deux fonctions complexantes, pour Al(III) et Cu(II) et un seul complexe de stœchiométrie 1:1 pour Pb(II).
- la stabilité des complexes formés avec Al(III) est supérieure à celle des complexes formés avec Cu(II), elle-même très supérieure à celle des complexes formés avec Pb(II). Dans le cas de Pb(II), une faible variation de pH suffit à modifier considérablement le processus de complexation.
- la fixation de Pb(II) entraîne une extinction de l'émission de fluorescence du ligand libre, tandis que celle de Cu(II) des complexes fluorescents (résultats jamais reportés dans la littérature à ce jour). Il est intéressant de noter que selon le ligand, le complexe fluorescent est généralement soit le complexe 1:1, soit le complexe 2:1.
- la délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule a une influence significative sur le pouvoir complexant de la fonction impliquée, alors que l'environnement chimique du site de fixation, engendré par un substituant sur la chaîne carbonée, n'en a aucune.
- le site préférentiel de fixation serait la fonction catéchol totalement déprotonée pour Al(III) et la fonction carboxylate pour Pb(II). Il serait variable pour Cu(II) (catéchol protoné ou carboxylate). En présence d'un groupement amino-acide, nous avons montré par RPE que cette fonction a une affinité particulièrement forte pour Cu(II).

La complexation d'Al(III) et de Pb(II) par l'alizarine et la chryszine a été étudiée dans le méthanol avec les mêmes techniques que celles utilisées pour les dérivés de l'acide cinnamique. Cependant une méthode supplémentaire a été adoptée pour l'analyse des formes tautomères à l'état fondamental et pour la détermination du site préférentiel de complexation d'Al(III). En effet, nous avons conjointement utilisé la spectroscopie d'absorption UV-visible et les calculs de chimie quantique pour obtenir des informations structurales sur les espèces présentes en solution. Par exemple, le calcul des transitions électroniques en TD-DFT a été utilisé pour déterminer la structure des complexes formés avec Al(III), à partir de leur spectre d'absorption. Il faut souligner l'originalité d'une telle démarche dans la mesure où le calcul des transitions électroniques est habituellement utilisé dans le seul but d'interpréter les spectres d'absorption UV-visible.

Nous avons mis en évidence la coexistence de deux formes tautomères de Alz en solution à l'état fondamental. Pour Chz, une seule forme existe. Alz présente deux sites de fixation en compétition, une fonction catéchol et une fonction  $\beta$ -hydroxycétone. Nous avons montré qu'Al(III), comme pour les dérivés de l'acide cinnamique, se fixait préférentiellement sur la fonction catéchol totalement déprotonée. Ceci implique que, parmi les différents sites étudiés (carboxylate,  $\beta$ -hydroxycétone), cette fonction a l'affinité la plus forte vis-à-vis d'Al(III). La fixation de Pb(II) est plus délicate et un seul complexe de stœchiométrie 1:1 se forme.

Cette étude a été réalisée sur des ligands de structures relativement simples, ne présentant que deux ou trois fonctions complexantes en compétition. Elle montre les difficultés rencontrées à la compréhension au niveau moléculaire des mécanismes de complexation métallique en solution diluée, notamment s'agissant de Pb(II) et Cu(II). Elle laisse également entrevoir les obstacles qui pourraient être rencontrés lors de l'étude de systèmes de grande complexité tels que les substances humiques. Il est par conséquent nécessaire d'obtenir, à partir de modèles, un maximum de renseignements pertinents sur les sites de complexation et l'influence de leur environnement afin de permettre, par extrapolation, une meilleure exploitation des observables issues des systèmes complexes.

Cette étude sera donc poursuivie et différentes pistes sont envisagées. Des expériences de RPE impulsionnelle complémentaires (spectroscopie bi-dimensionnelle, technique HYSCORE) permettront d'approfondir l'étude de la complexation de Cu(II), en particulier l'étude des changements observés dans la sphère de coordination du métal lors de la variation du rapport molaire.

Des premières expériences ont été réalisées au sujet de la complexation de Cu(II) par les dihydroxyanthraquinones (Alz et Chz). Le cation métallique semblerait mieux réagir avec la chrysazine qu'avec l'alizarine. L'étude devra cependant être approfondie.

Des calculs de chimie quantique actuellement en cours permettront de déterminer les structures des complexes de Pb(II) et de Cu(II) formés avec les différents ligands étudiés. Ils permettront notamment d'accéder à des informations telles que la sphère de coordination de Pb(II), connue pour être variable en solution (coordination possible entre 2 et 10). D'autres calculs permettront de confirmer les hypothèses émises lors de la complexation d'Al(III) par

l'acide dihydrocaféique, l'acide dopacétique et la *L*-dopa lorsque le ligand est monodéprotoné sous forme libre.

*ANNEXE*



## Résonance paramagnétique électronique

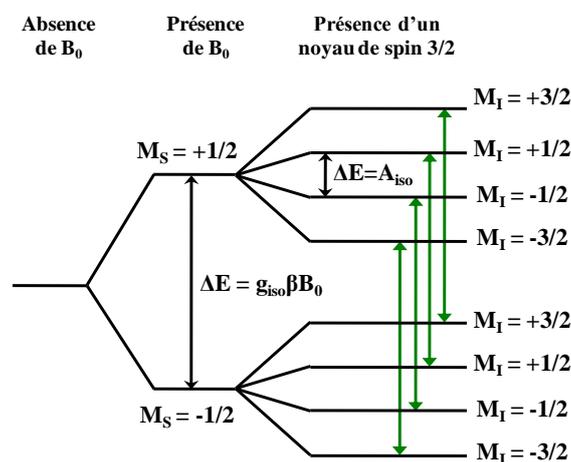
Contrairement aux spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence, la résonance paramagnétique électronique (RPE) correspond à l'interaction de la matière avec la composante magnétique et non plus électrique du rayonnement. En RPE, l'interaction étudiée concerne des entités présentant au moins un électron non-apparié telles que les radicaux libres et certains complexes d'ions de transition. Pour de telles entités, le moment magnétique s'exprime par  $\vec{\mu} = -g\beta\vec{S}$ , où  $g$  est le facteur de Landé ( $g_e = 2,0023$  dans le cas de l'électron libre),  $\beta = 9,274.10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$  le magnéton de Bohr électronique et  $\vec{S}$  le moment cinétique du centre paramagnétique<sup>1</sup>.

Lors d'une expérience de RPE, l'échantillon est soumis à un rayonnement micro-onde de fréquence  $\nu$ . Pour qu'une transition ait lieu, il est cependant souvent nécessaire d'appliquer un champ magnétique  $\vec{B}_0$  car les niveaux d'énergie sont généralement dégénérés. L'interaction avec le champ conduit à un phénomène appelé « effet Zeeman », correspondant à un éclatement du niveau d'énergie observé en l'absence de  $\vec{B}_0$  en  $(2S+1)$  niveaux séparés par une différence  $\Delta E = g\beta B_0$ . L'énergie d'interaction avec le champ magnétique s'exprime par  $H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = g\beta S_z B_0$ , où  $B_0$  est le module de  $\vec{B}_0$  orienté selon l'axe  $z$  et  $S_z$  la projection de  $\vec{S}$  sur l'axe  $z$ . Cette énergie peut prendre des valeurs de la forme  $E(M_S) = g\beta B_0 M_S$  avec  $M_S = -S, -S+1, \dots, S$ . Des transitions peuvent alors se produire si  $\Delta M_S = \pm 1$  (règle de sélection) et  $h\nu = g\beta B_0$  (condition de résonance), c'est-à-dire que  $\nu = \nu_0$ ,  $\nu_0$  étant la fréquence de Larmor (ou de résonance). L'expérience RPE consiste à balayer en champ magnétique à fréquence fixe jusqu'à ce que  $B = B_0$ . La connaissance des valeurs de  $\nu$  et de  $B_0$  permet la détermination du facteur de Landé  $g$ , caractéristique du centre paramagnétique. A titre d'exemple, pour un centre paramagnétique de spin  $S = 1/2$  tel que le cuivre (II), un éclatement en 2 niveaux est obtenu en présence de  $\vec{B}_0$  (Fig. 1). Une seule raie serait alors attendue sur son spectre expérimental.

---

<sup>1</sup> B. Patrick, *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique*, 2010

Le spin de l'électron non apparié peut également interagir avec le moment dipolaire magnétique d'un ou de plusieurs noyaux avoisinants. Le couplage spin électronique – spin nucléaire donne alors lieu à une structure dite hyperfine, correspondant à la séparation des raies en composantes. L'énergie d'interaction totale s'exprime par  $\mathbf{H} = g\beta\vec{B}_0\vec{S} + A\vec{S}\vec{I}$ , où  $g\beta\vec{B}_0\vec{S}$  est l'interaction entre les électrons et le champ  $\vec{B}_0$ ,  $A$  le tenseur hyperfin,  $\vec{I}$  le spin du noyau,  $A\vec{S}\vec{I}$  l'interaction hyperfine. Suivant l'axe  $z$ , elle s'exprime par  $\mathbf{H} = g\beta B_0 S_z + A S_z I_z$ ,  $S_z$  pouvant prendre les valeurs  $M_S = -S, -S+1, \dots, S$  et  $I_z$  les valeurs  $M_I = -I, -I+1, \dots, I$ . Des transitions peuvent se produire entre les  $(2S+1)(2I+1)$  niveaux possibles d'énergie si  $\Delta M_S = \pm 1$  et  $\Delta M_I = 0$ , donnant lieu à  $(2I+1)$  raies équidistantes. A titre d'exemple, dans le cas de Cu (II) en solution ( $S = 1/2, I = 3/2$ ), ce n'est pas une mais quatre transitions qui sont observées en raison du couplage spin électronique – spin nucléaire (Fig. 1).



**Figure 1**- Interaction entre un centre paramagnétique de spin 1/2 et un noyau de spin 3/2 en présence d'un champ magnétique  $B_0$ . Les transitions possibles sont représentées par des flèches vertes.

La résonance se traduit par une absorption d'énergie. En traçant l'énergie en fonction du champ magnétique  $\vec{B}_0$ , une courbe d'absorption  $s(B)$  est obtenue. Le signal RPE est en fait une raie de transition correspondant à la dérivée de cette courbe d'absorption ( $\frac{ds(B)}{dB}$ ), obtenue en introduisant un champ magnétique de modulation ayant un effet dérivateur. Le profil d'un spectre RPE est déterminé par le facteur de Landé  $g$ , le tenseur hyperfin  $A$  et la largeur de raie. Les spectres ne sont cependant généralement pas toujours résolus.

Il est également possible d'utiliser des techniques de RPE impulsionnelle afin d'approfondir les études réalisées en RPE continue ou afin d'obtenir des informations

supplémentaires (environnement, couplages). L'échantillon est alors soumis à une série d'impulsions courtes d'ondes hyperfréquences, séparées par des périodes de relaxation pendant lesquelles les spins évoluent librement vers leur état d'équilibre.

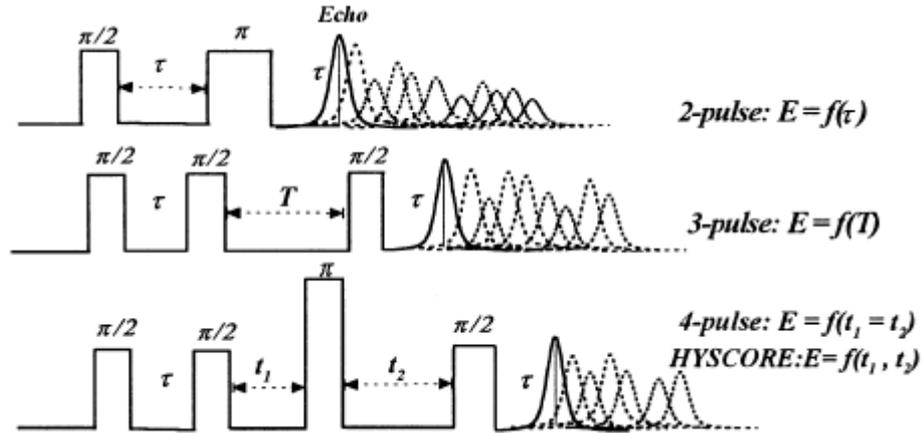
Une des techniques de RPE impulsionnelle est l'ESEEM (Electron Spin Echo Enveloppe Modulation). Elle fournit des informations sur :

- la nature des noyaux au voisinage de l'électron non apparié via l'interaction Zeeman nucléaire ;
- les distances entre le métal et les noyaux via la composante anisotrope de l'interaction hyperfine ;
- la distribution de densités de spins via la composante isotrope (ou contact de Fermi) de l'interaction hyperfine ;
- le gradient de champ électrique sur les noyaux via l'interaction quadripolaire nucléaire.

Toutes ces données peuvent être transcrites en informations sur les structures géométrique et électronique du composé paramagnétique. Elles permettent de détecter indirectement les fréquences de transition nucléaire (RMN) au travers des transitions RPE. Dans les expériences de type ESEEM, les transitions RMN sont observées à cause du mélange des fréquences des transitions RPE permises et semi-interdites, qui sont excitées de façon cohérente en utilisant des impulsions micro-ondes courtes (quelques nanosecondes) et intenses (100 à 1000 Watts). Il en résulte un transfert de cohérence électron-noyau via le tenseur anisotrope hyperfin  $A$ . De telles techniques sont tout à fait adaptées à la mesure de faibles couplages hyperfins nucléaires, à savoir de l'ordre de la fréquence de Larmor du noyau libre considéré.

Une expérience de type ESEEM est réalisée en enregistrant l'intensité d'un écho de spins généré par une séquence d'impulsions micro-ondes résonantes, séparées par des temps d'évolution pendant lesquels les spins évoluent sous l'influence des différentes interactions qu'ils subissent. L'enveloppe de l'écho enregistrée constitue le signal ESEEM dans le domaine temporel. La présence de spins nucléaires faiblement couplés avec le spin électronique module l'intensité de l'écho par les fréquences de transition nucléaires des noyaux interagissant.

Les expériences ESEEM classiques consistent en des séquences de 2 ou 3 pulses (Fig. 1). Elles sont basées sur deux sortes d'échos : un écho dit "primaire" pour l'ESEEM à 2 pulses et un écho dit "stimulé" pour l'ESEEM à 3 pulses.



**Figure 1** - Schémas représentatifs des séquences de pulses utilisées pour les expériences d'ESEEM 2 à pulses, à 3-pulses, à 4-pulses et HYSCORE.

En exemple, décrivons une expérience ESEEM à 2 pulses. Après une première impulsion de  $\pi/2$ , les paquets de spins, contribuant à l'aimantation, précessent avec leur propre fréquence de Larmor dans le plan transverse autour du champ magnétique. La résultante est un signal de précession communément appelé FID (Free Induction Decay) qui s'amortit très rapidement. Après un intervalle de temps  $\tau$ , l'impulsion  $\pi$  inverse les projections des paquets de spins dans le plan xy. Ceux-ci continuent de précesser et sont à nouveau alignés après un temps  $\tau$  suivant l'impulsion  $\pi$ . Le signal résultant, appelé écho de Hahn, est une aimantation qui croît puis décroît dans un bref intervalle de temps. L'amplitude de cet écho dépend de l'intervalle de temps  $\tau$  entre les 2 impulsions et du champ magnétique  $B_0$ . Toutes les fréquences hyperfines modulent l'enveloppe de l'écho, et par conséquent, la décroissance de son amplitude. On trace alors la modulation de l'écho en incrémentant  $\tau$ .

Par exemple, lors d'un couplage avec un proton ( $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$ ), l'expression de la modulation de l'écho dans l'ESEEM à 2 pulses s'écrit sous la forme :

$$E_{2p}(\tau) = 1 - \frac{k}{4} [2 - 2 \cos(\omega_a \tau) - 2 \cos(\omega_\beta \tau) + \cos((\omega_a + \omega_\beta) \tau) + \cos((\omega_a - \omega_\beta) \tau)]$$

où  $\omega_\alpha$  et  $\omega_\beta$  sont les fréquences nucléaires respectivement des niveaux électroniques supérieur et inférieur,  $k$  la profondeur de modulation qui est proportionnelle aux probabilités de transition des transitions permises et semi-interdites.

Cette expression montre que les fréquences nucléaires, ainsi que leurs sommes et leurs différences, apparaissent dans la modulation de l'écho.

Une autre façon d'étudier la modulation de l'écho est d'en faire la transformée de Fourier. Cette dernière montre la distribution spectrale des différents noyaux couplés à l'électron. Cependant, dans le cas où plusieurs noyaux sont couplés au spin électronique, le spectre peut être difficile à interpréter, ceci principalement en raison des pics correspondant aux sommes et différences des fréquences nucléaires. De plus, les raies sont élargies et le spectre obtenu par transformée de Fourier est faiblement résolu, étant donné la faible échelle de temps sur laquelle la décroissance d'un écho à deux impulsions est observable. En effet, cette dernière est de l'ordre du temps de mémoire de phase électronique<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup> Temps de mémoire de phase électronique (TM) : temps caractéristique de décroissance de l'écho. Les processus responsables de la décroissance de l'écho peuvent être la relaxation spin-réseau des spins générant l'écho, la relaxation des autres spins, les interactions spin-spin, les interactions spin électronique-spin nucléaire, les interactions spin nucléaire-spin nucléaire.





---

**Titre :**

Etude par spectroscopie électronique de la complexation de Al(III), Pb(II) et Cu(II) par des molécules modèles des substances humiques

---

**Résumé :**

La complexation est le principal phénomène à l'origine de la rétention des métaux dans les sols. Il implique majoritairement les substances humiques (SH) dont les propriétés complexantes sont essentiellement dues à des groupes fonctionnels tels que les groupements phénoliques et carboxyliques. La compréhension des interactions métallo-humiques reste néanmoins limitée par la taille et la polyfonctionnalité des SH. L'utilisation de molécules modèles de faible poids moléculaire, présentant des sites de fixation similaires à ceux rencontrés dans les SH, permet de mieux appréhender le phénomène de complexation. Cette étude porte sur la complexation de trois cations métalliques, Al(III), Pb(II) et Cu(II), par des ligands présentant différents sites de fixation en compétition (catéchol, carboxylate,  $\beta$ -hydroxycétone).

Dans une première partie, l'étude réalisée avec des dérivés de l'acide cinnamique, présentant des caractéristiques des SH (noyau aromatique, chaîne aliphatique), a permis de juger de l'influence de paramètres structuraux sur le phénomène de complexation (délocalisation électronique, substitution). Les stœchiométries et constantes de stabilité des complexes formés ont pu être déterminées. Dans une seconde partie, l'utilisation conjointe de la spectroscopie électronique et des calculs de chimie quantique a permis de caractériser des complexes formés avec des dihydroxyanthraquinones (site préférentiel, mode de fixation, sphère de coordination).

Ce travail a permis de montrer l'utilité d'une telle approche couplant expériences et modélisation, et d'approfondir les connaissances disponibles sur les phénomènes de rétention des cations métalliques en milieu naturel.

---

<b>Mots clés :</b>	Substances Humiques	Spectroscopies Moléculaires	Plomb (II)
	Molécules modèles	Calculs Quantiques	Cuivre (II)
	Complexation	Aluminium (III)	

---

---

**Title:**

Study by electronic spectroscopy of the complexation of Al(III), Pb(II) and Cu(II) by model molecules of humic substances

---

**Abstract:**

Complexation is the main phenomenon responsible of metal retention in soils. Humic substances (HS) are the major components implied. Their complexing properties are due to functional groups such as phenolic and carboxylic functions. Nevertheless the study of metallo-humic interactions is limited by the size and polyfunctionality of HS. The use of low molecular sized model molecules, having similar fixation sites as those met in HS, enables to gain more insight into the complexation phenomenon. The complexation of three metal ions, Al(III), Pb(II) and Cu(II), by ligands presenting different complexing sites in competition (catechol, carboxylate,  $\beta$ -hydroxy-keto), was studied.

The first part of this work focused on some cinnamic acid derivatives presenting the same characteristic features as HS (aromatic nucleus, aliphatic chain). The structural parameters effect (electronic delocalization, substitution) on complexation was studied. The stoichiometries and conditional stability constants of formed complexes have been determined. The second part combined electronic spectroscopy and quantum chemical calculations to characterize complexes formed with dihydroxyanthraquinones (preferential site, fixation mode, coordination sphere).

This study showed the usefulness of an approach combining experiments and molecular modelling, and to increase available knowledge about metal ion retention in natural systems.

---

<b>Mots clés :</b>	Humic Substances	Molecular Spectroscopies	Lead (II)
	Model molecules	Quantum Calculations	Copper (II)
	Complexation	Aluminium (III)	

---