

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur  
Université de Guelma  
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire du Projet de fin d'étude  
2<sup>ème</sup> année master



Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

*Présenté par :*

**BOUSSATHA Nadia**  
**AIMENE Yassine**

---

---

**Etude de la formation du complexe de  
transfert de charge Diclofénac-Acide  
picrique**

---

---

Sous la Direction du :  
**Pr. KADRI Mekki**

**Juin 2012**

# Remerciement

*Ce travail de fin d'études a été réalisé dans le laboratoire pédagogique de chimie de la faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière. Il a été mené sous la direction du Pr. KADRI que nous remercions beaucoup pour l'aide qu'il nous a apportée par sa bienveillance et par ses encouragements qui nous ont été d'une grande utilité.*

*Notre gratitude va aussi à tous les enseignants du département de chimie pour leurs contributions scientifiques durant notre formation.*

*Ce travail est l'occasion de vous témoigner notre profonde gratitude ; M<sup>lle</sup>. Nigri Soraya. Votre sérieux, votre compétence et votre sens du devoir nous ont énormément marqués ; veuillez trouver ici l'expression de notre respectueuse considération et notre profonde admiration pour toutes vos qualités humaines et scientifiques.*

*Nous remercions aussi Monsieur le Président du jury ainsi que tous les membres qui auront à apporter leurs soins dans l'évaluation de ce travail.*

*A mes très chers parents,  
Je dédie ce modeste travail.*

*Nadia*

# Dédicace

*Je dédie ce travail à :*  
Le travail de l'écriture :

*Mes très chers parents ,*  
Mes très chers parents :

*A toute ma famille ,*  
A toute ma famille :

*A tous mes amis ,*  
A tous mes amis :

*A tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé pendant*  
A tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé pendant :

*mes études de près ou de loin ,*  
mes études de près ou de loin :

*A tous ceux qui me sont chers ,*  
A tous ceux qui me sont chers :

*Amene Yassine*

# Table des matières

Table des matières	01
Listes des figures et des tableaux	02
Introduction	03
Première Partie : Généralités	
I-1. Le diclofénac	04
I-2. L'acide picrique	04
I-3. Les complexes de transfert de charge	05
I-3-1. La théorie de Mulliken	05
I-3-2. Les accepteurs	07
I-3-3. Les différents types des forces des CTC	10
I-3-4. Les caractéristiques des CTC	10
I-3-4-1. La stœchiométrie	10
-Les méthodes spectrales	11
1-Méthode de JOB	11
2- Méthode des rapports molaires	12
3- Méthode des rapports des pentes	12
4-Méthode de YOE-JONES	13
-Les méthodes électriques	15
I-3-4-2. La constante de stabilité	15
-Méthode de BENESSI et HILDERBRAND	16
-Méthode de SCOTT	16
-Méthode de FOSTER	17
I-3-4-3. La thermodynamique de la complexation	18
I-3-5. La détection des CTC	18
I-3-5-1.Détection en solution	18
I-3-5-2.Détection à l'état solide	19
Deuxième Partie : Résultats et discussions	
II.Etude en solution des complexes de TC	20
II-1.Détection et visualisation de la formation du complexe de TC par spectrométrie UV-Visible	20
II-2.Détermination de la stœchiométrie du complexe de transfert de charge	21
II-3.Détermination de la constante de stabilité du complexe	22
II-4.Détermination des grandeurs thermodynamiques	23
II-5.Détection et visualisation de la formation du complexe de TC par spectroscopie IR	26
Conclusion	28
Bibliographie	29

# *Liste des figures*

Fig.1 Structure du diclofénac	04
Fig.2 Structure de l'acide picrique	05
Fig.3 Explication du phénomène de transfert de charge par la théorie des OM	05
Fig.4 Structure dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ)	08
Fig.5 Structure du tétracyanoéthylène (TCNE)	08
Fig.6 Structures du polyimide	09
Fig.7 Structure du monochloraniline	09
Fig.8 Structure du tétracyanoquinondiméthane (TCNQ)	10
Fig.9 Tracé de la méthode de JOB	11
Fig.10 Tracé de la méthode des rapports molaires	12
Fig.11 Tracé de YOE-JONES	14
Fig.12 Tracé de BENESSI HILDERBRAND	16
Fig.13 Tracé de SCOTT	17
Fig.14 Tracé de FOSTER	17
Fig.15 Spectres obtenus suite à l'addition de l'acide picrique (A) sur une solution de diclofénac (D)	20
Fig.16 Détermination de la stœchiométrie du complexe de TC par la méthode des rapports molaires	21
Fig.17 Tracé de $[A_0] / \text{Abs} = f(1/[D_0])$ à 20°C	23
Fig.18 Tracé de $[A_0] / \text{Abs} = f(1/[D_0])$ à différentes températures	25
Fig.19 Tracé de $\ln K_{TC} = f(1/T)$	26
Fig.20 Spectres obtenues par analyse IR de l'acide picrique, du diclofénac et du complexe de TC	27

# *Liste des tableaux*

Tab.1 Valeurs des absorbances pour les différents rapports molaires	21
Tab.2 Valeurs des mesures expérimentales à 20°C	22
Tab.3 Valeurs des mesures expérimentales à différentes températures	24
Tab.4 Valeurs des constantes de stabilité et du coefficient d'extinction molaire à différentes températures dans le dichlorométhane	25

# Introduction

L'étude des complexes moléculaires s'est développée considérablement ces dernières années. La complexation entre le donneur organique et les accepteurs est considérée comme un bon outil dans l'étude des propriétés physico-chimiques des donneurs organiques. Ce qui a donné un nombre considérable de travaux sur la formation des complexes.

Les applications et les usages des complexes moléculaires couvrent un large domaine, allant de la médecine à la chimie dans leurs aspects les plus divers.

En biologie les bases des acides nucléiques forment des complexes moléculaires avec le chloranile. Ces complexes peuvent être préparés par dissolution des bases adénine, cytosine, thymine ou guanine dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) en présence du chloranile.

De même en médecine l'activité biologique des sulfamides, par exemple dépend de leur capacité à la complexation.

En synthèse organique, la formation de complexes moléculaires à transfert de charge constitue souvent des étapes intermédiaires.

Dans la perspective de l'hypothèse concernant la relation entre l'activité biologique des médicaments et le phénomène de TC, il a été établi que l'activité biologique des substances biologiquement actives dépend de leur capacité à la complexation.

Pour estimer son comportement et son interaction dans les milieux biologiques nous sommes proposé d'étudier la capacité du diclofénac à former un complexe de transfert de charge  $\pi$  avec l'un des accepteurs connus, l'acide picrique.

La première partie du présent mémoire comporte des généralités sur les complexes de transfert de charge, sur le diclofénac en tant que donneur, et l'acide picrique en tant qu'accepteur.

La deuxième partie est consacrée aux résultats et discussion.

# Première Partie

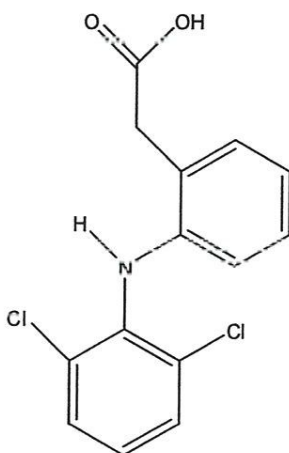
## *Généralités*



Dans cette première partie nous allons présenter quelques généralités sur les composés ayant fait l'objet de notre travail, en l'occurrence, le diclofénac, l'acide picrique et le concept des complexes de transfert de charge.

### I-1. Le diclofénac ( 2,3-dicyano-5,6-dichloro-parabenzoquinone):

Le diclofénac est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) du groupe des acides arylacanoïques, doté de propriétés analgésiques et anti-inflammatoires. Le mode d'action du diclofénac n'est pas entièrement connu, mais il est considéré d'agir premièrement par des effets d'inhibition sur la synthèse des prostaglandines. Le diclofénac ne modifie pas l'évolution de la maladie sous-jacente chez le patient; on a constaté qu'il soulage la douleur, diminue l'enflure et la sensibilité, et augmente la mobilité. Il est beaucoup diffusé dans la pharmacopée mondiale sous divers noms.



*Fig.1 Structure du diclofénac*

### I-2.L'acide picrique (2, 4, 6-trinitrophénol):

Son nom vient du grec *pikros* : amer. Le 2, 4, 6-trinitrophénol est un acide fort ( $pK_a = 0,38$ ) grâce aux trois groupes  $NO_2$  attracteurs d'électrons, qui augmentent la mobilité du H du groupe OH; d'où son nom d'acide picrique.

L'acide picrique est un peu sensible aux chocs et aux frottements et ce d'autant moins qu'il est humide ; il est en conséquence vendu solide avec 35% d'humidité. Le produit sec explose à une température supérieure à 300°C.

L'acide picrique est soluble dans : l'eau, l'éthanol, l'acétone, le dichlorométhane, le benzène et l'acide acétique. Sa solution aqueuse est utilisée contre les brûlures.

L'acide picrique s'obtient indirectement par sulfonation préalable pour obtenir l'acide 2-hydroxybenzène-1, 3, 5-trisulfonique puis traitement par l'acide nitrique à chaud en présence de nitrate de sodium.

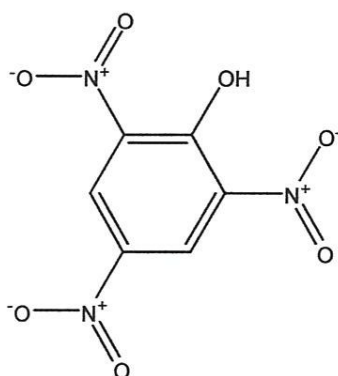


Fig.2 Structure de l'acide picrique

### I-3. Les complexes de transfert de charge :

#### I-3-1. La théorie de Mulliken (théorie donneur-accepteur) :

La théorie de Mulliken, se rapportant au transfert de charge intermoléculaire, appelle complexe de transfert de charge (CTC) toute substance résultant d'une réaction d'un donneur (substance comportant des sites donneurs : N, O, S, ...) et un accepteur. Cette appellation qui est largement utilisée trouve toute signification lorsqu'elle désigne une transition électronique, accompagnée par la migration de la charge de la plus haute orbitale moléculaire remplie du donneur (HOMO) vers la plus basse orbitale moléculaire vacante de l'accepteur (LUMO). (Fig.3)

Dans les transitions intermoléculaires, le transfert d'électron d'un constituant à un autre peut être partiel ou total et le complexe qui en résulte se caractérise généralement par une nouvelle bande d'absorption, appelée spectre de transfert de charge intermoléculaire.

La théorie de MULLIKEN s'applique seulement aux cas où le donneur et l'accepteur sont des molécules neutres aux couches saturées.

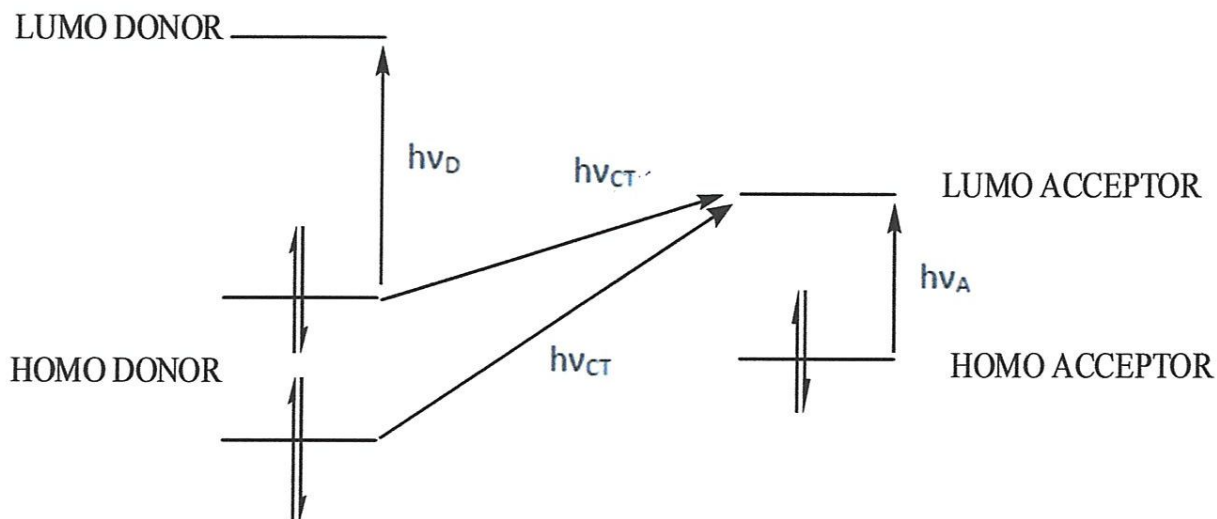


Fig3. Explication du phénomène de transfert de charge par la théorie des OM

MULLIKEN a exprimé la théorie de transfert de charge en termes de mécanique quantique. Selon cette théorie, l'interaction d'un état fondamental non lié  $\Psi_0$  (DA) et d'un état excité polarisé  $\Psi_1$  ( $D^+A^-$ ) conduirait à :

-Un état fondamental stabilisé dont la fonction d'onde  $\Psi'_0$  est donné par :

$$\Psi'_0 = \Psi_0(DA) + \lambda\Psi_1(D^+A^-)$$

-Un état excité de TC :

$$\Psi'_1 = \Psi_1(D^+A^-) + \mu\Psi_0(DA)$$

$\lambda$  et  $\mu$  sont en général négligeables devant l'unité.

Il considère que la bande de TC du complexe est associée à la transition électronique  $\Psi'_0 \rightarrow \Psi'_1$ . Ce calcul peut être généralisé et on peut inclure un troisième terme correspondant à la structure ( $D^-A^+$ ) dont la fonction d'onde est  $\Psi_2$ .

Dans le cas d'un donneur (base faible) et d'un accepteur (acide faible), on introduit d'autres constantes telles que la fonction d'onde  $\Psi_N$  (DA) s'écrit :

$$\Psi_N(DA) = a\Psi_0(DA) + b\Psi_1(D^+A^-) + c\Psi_2(D^-A^+)$$

$\Psi_0$  : fonction d'onde non liante.

$\Psi_1$  : fonction qui se rapporte à la liaison semi polaire quand il y'a transfert d'électron de A à D.

$\Psi_2$  : fonction d'onde correspondant à la structure DA.

a, b, c : sont telles que  $c \ll b$  et  $b^2/a^2$  est très petit.

L'énergie E de l'état fondamental associé à la fonction d'onde totale du complexe est :

$$(W_0 - E)(W_1 - E) = (H_{01} - ES)^2$$

$W_0$  : énergie associée à la structure (DA).

$$W_0 = \int \Psi_0 H \Psi_0 dr$$

$W_1$  : énergie associée à la structure  $D^+A^-$ .

$$W_1 = \int \Psi_1 H \Psi_1 dr$$

H : hamiltonien exact d'un complexe formé d'un nombre entier de noyaux et d'électrons.

ES : recouvrement de fonctions correspondantes aux structures (DA) et  $D^+A^-$ .

$$S = \int \Psi_1 \Psi_2 dr$$

$H_{01}$  : énergie d'interaction de (D A) et  $D^+ A^-$ .

$$H_{01} = \int \Psi_1 H \Psi_0 dr$$

Il est possible d'évaluer les affinités électroniques relatives  $E(A)$  des accepteurs à partir des spectres de TC puisque le maximum de la bande de TC est donné par :

$$\nu = \int PI(D) - E(A) - \Delta$$

PI : potentiel d'ionisation du donneur.

$\Delta$  : différence entre les énergies de liaison des composés dans les états fondamental et excité, ce terme doit varier avec la nature des constituants du complexe.

Les donneurs d'électrons dont le PI est faible forment en général des complexes de TC avec les accepteurs possédant une affinité électronique importante. Dans ce cas les bandes d'absorption de TC sont par rapport à celles des composants déplacés vers les longueurs d'ondes plus grandes.

Une autre forme plus simplifiée a été donné par BRIGLER et FORSTER.

$$IP = a + b\bar{\nu}_0$$

$\bar{\nu}_0$  : énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (de HOMO à LUMO).

L'énergie de transition de transfert de charge est donnée par la relation de mécanique quantique ci-après :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = cste / \lambda = W_E - W_N$$

$$E \equiv W_N = W_0 - (H_{01} - W_0 S)^2 / \lambda = (W_1 - W_0)$$

$$E \equiv W_N \approx W_0$$

Où  $W_N$  : énergie associée à la fonction d'onde de l'état fondamental du complexe.

$$W_N \equiv W_1 + (H_{01} - W_1 S)^2 / (W_1 - W_0)$$

$$W_E \equiv W_1$$

Où  $W_E$  : énergie de l'état excité du complexe.

### I-3-2. Les accepteurs :

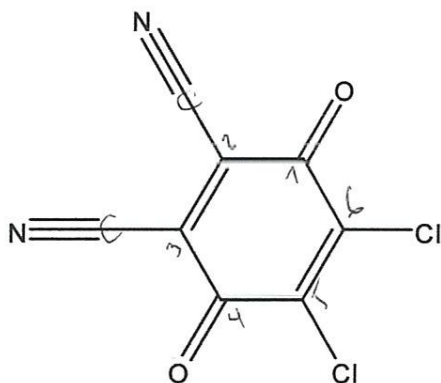
Les complexes de transfert de charge formés avec  $I_2$  et un donneur sont dits complexes sigma « $\sigma$ ». D'un autre côté, les complexes de TC formés avec les accepteurs tétracyanoéthylène,

dichlorodicyanobenzoquinone ou chloroaniline ... et un donneur, sont appelés les complexes moléculaires pi « $\pi$ ».

Les accepteurs les plus connus sont:

➤ **Dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ) :**

Le dichlorodicyanobenzoquinone est un composé organique très oxydant, capable d'accepter deux électrons et deux protons pour former un radical semi quinone et une hydroquinone, son point de fusion  $T_f = 486 - 488K$ , il est très soluble dans le THF et l'acétate éthylique et peu soluble dans le dichlorométhane, le toluène, le dioxane, et l'acide acétique, mais insoluble dans l'eau.

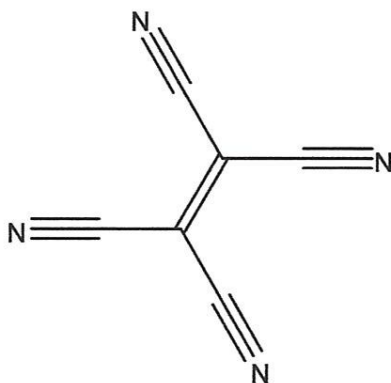


*Fig.4 Structure dichlorodicyanobenzoquinone(DDQ)*

➤ **Tétracyanoéthylène (TCNE):**

Le Tétracyanoéthylène a été découvert dans les laboratoires de recherche en 1957.

La réactivité exceptionnelle du TCNE vient de plusieurs facteurs; comme sa capacité à réagir comme un bon dienophile, il réagit facilement dans les réactions thermiques et non concentrées de type (2+2) avec les oléfines riches en électrons, aussi le TCNE par ses quatre cyano devient très rapide à réagir avec les nucléophiles comme les amines, les alcools, l'eau, les cétones et les anilines.



*Fig.5 structure du tétracyanoéthylène(TCNE)*

### ➤ L'iode (I<sub>2</sub>) :

L'iode est utilisé dans l'industrie, la photographie et en médecine comme révulsif et antiseptique en agriculture.

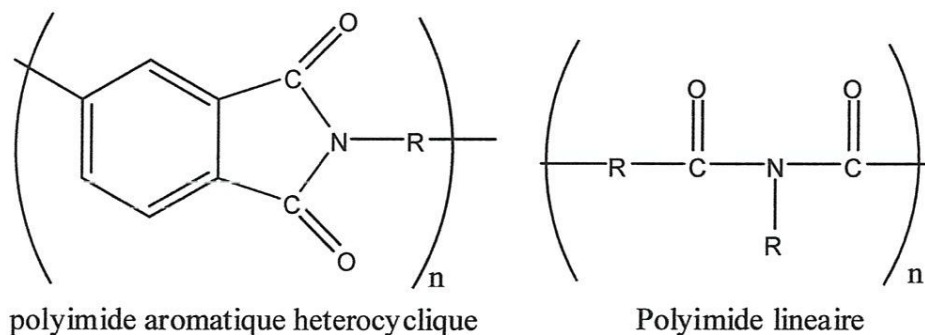
L'iode peut se trouver sous la forme organique comme: (CH<sub>3</sub>I, les autres alkyls : éthyl, propyl ou liés à des composés plus complexes comme des allènes), ainsi que sous la forme inorganique comme: (I<sub>2</sub>, HIO<sub>3</sub>, HOI).

### ➤ Les polyimides :

Les polyimides sont des polymères très intéressants, ils sont incroyablement résistants mécaniquement, chimiquement et également thermiquement. Les polyimides sont utilisés dans quelques applications de la vie de tous les jours.

Les polyimides prennent deux formes possibles. La première de ces formes est une structure linéaire dans laquelle les atomes du groupe imide font partie de la chaîne linéaire. La seconde structure est une structure hétérocyclique dans laquelle le groupe imide est une partie d'une unité cyclique dans la chaîne du polymère.

Le caractère de l'accepteur est dû à la fonction carbonyle de polyimide.

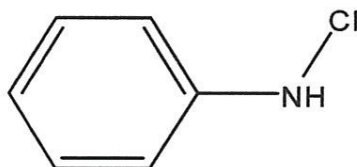


*Fig.6 Structures du polyimide*

### ➤ Le chloroaniline:

Le chloroaniline est une substance aromatique, obtenue par substitution d'une molécule d'aniline. Il est utilisé dans le 19<sup>ème</sup> siècle pour la production de teintures, il est employé comme intermédiaire dans la production de plusieurs herbicides et insecticides et produits pharmaceutiques et cosmétiques.

Le chloroaniline est toxique pour l'homme et très toxique pour l'environnement.



*Fig.7 Structure du monochloroaniline*

### ➤ Le tétracyanoquinondiméthane(TCNQ) :

Structurellement apparenté à la 1,4-benzoquinone, il est utilisé en électronique moléculaire comme matériau de type n (accepteur d'électrons) pour former des complexes à transfert de charge, l'un des plus étudiés depuis une trentaine d'années étant le complexe TTF : TCNQ formé avec le tétrathiafulvalène comme donneur d'électrons.

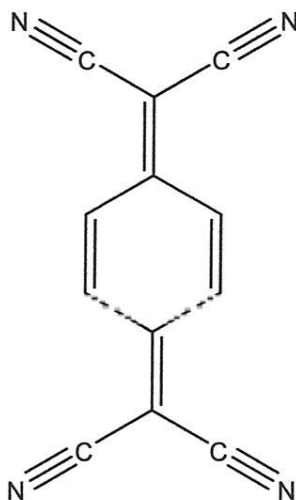
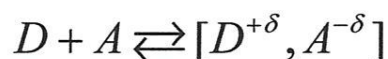


Fig.8 Structure du tétracyanoquinondiméthane(TCNQ)

### I-3-3. Les différents types des forces dans les CTC :

Les effets de transfert de charge sont proches des effets d'association. Ils sont dus à la déformation des nuages électroniques par recouvrement lorsque deux molécules arrivent en proche contact, si une molécule du couple possède un faible potentiel d'ionisation tandis que l'autre a une forte affinité électronique, il résulte la formation d'un CTC entre la molécule donneuse d'électrons du couple et la molécule acceptrice. L'énergie d'interaction qui en résulte est intermédiaire entre celle des liaisons de Van Der Waals et celle des liaisons covalentes faibles.



### I-3-4. Les caractéristiques des CTC :

#### I-3-4-1.La stœchiométrie :

De nombreuses méthodes permettent de déterminer la stœchiométrie des complexes de TC. Parmi les plus classiquement employées, on rencontre des méthodes spectrales et des méthodes électrochimiques.

## ➤ Les méthodes spectrales :

Les méthodes mises en œuvre sont diverses et variées. Nous examinerons seulement quatre exemples : la méthode de P. JOB, dite « des variations continues », la méthode des rapports molaires, la méthode de YOE-JONES et la méthode de u rapport des pentes.

Toutes reposent sur des mesures d'absorbance  $A$  (pour un trajet optique 1 unité) et la loi de Lambert-Beer-Bouguer ( $A/l = \sum \varepsilon_i \cdot C_i$ ) à longueur d'onde et température fixes.

### 1. Méthode de JOB (Variations continues) :

Dans la méthode des variations continues, on mélange des solutions de donneur et d'accepteur qui ont les concentrations analytiques identiques de manière à ce que le volume total (et donc le nombre total de moles) des réactifs dans chaque mélange soit constant, mais que le rapport des moles de réactifs varie systématiquement (par exemple, 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, etc.) L'absorbance de chaque solution est ensuite mesurée à une longueur d'onde adéquate et corrigée en tenant compte de l'absorbance du mélange en l'absence de toute réaction. La valeur corrigée de l'absorbance du mélange en l'absence de toute réaction valeur corrigée de l'absorbance est portée en fonction de la fraction molaire d'un réactif, soit  $V_D/(V_D+V_A)$ . Où  $V_D$  est le volume de la solution du donneur et  $V_A$  celui de l'accepteur, un exemple de courbe est représenté sur la figure ci-dessous. Un maximum (ou un minimum si le complexe est moins absorbant que les réactifs) s'observe pour un rapport de volumes  $V_D/V_A$  qui correspond au rapport des nombres de moles du donneur et de l'accepteur dans le complexe. Sur la figure  $V_D / (V_D+V_A)$  vaut 0,33 et  $V_A/(V_D+V_A)$  vaut 0,66 : par conséquent,  $V_D/V_A$  est égal à 0,33/0,66, ce qui indique que le complexe a pour formule  $DA_2$ .

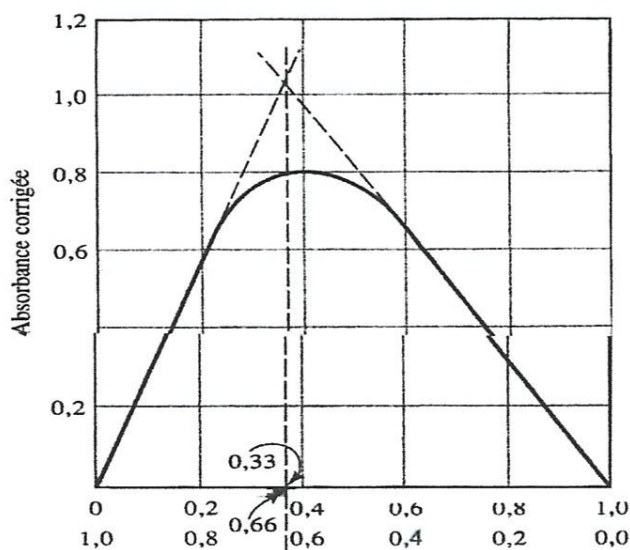
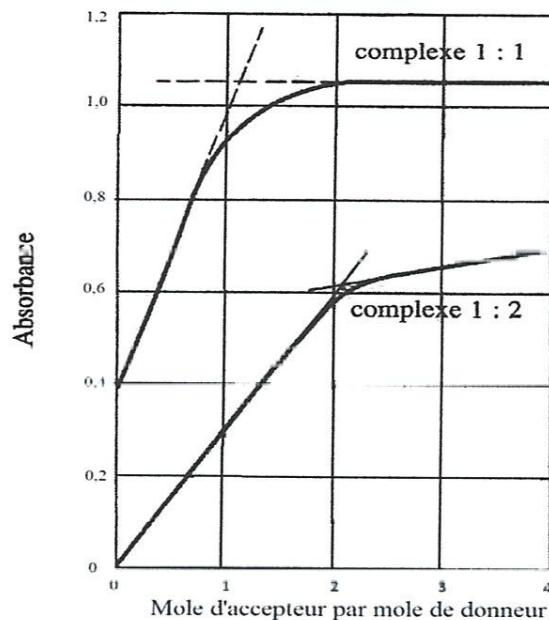


Fig9. Tracé de JOB



## 2. Méthode des rapports molaires :

Dans la méthode du rapport molaire, on prépare une série de solutions pour lesquelles la concentration analytique d'un des réactifs (généralement le donneur) est constante tandis que celle de l'autre est variable. L'absorbance est portée en fonction du rapport molaire. Si la constante de formation du complexe est suffisante, on obtient deux droites de pentes différentes dont le point d'intersection correspond au rapport molaire des deux partenaires dans le complexe. La figure 10 représente deux exemples de graphiques de rapports molaires.

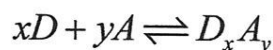


*Fig.10 Tracé de la méthode des rapports molaires*

## 3. Méthode des rapports des pentes :

Cette méthode est surtout utilisée pour les complexes peu stables mais elle s'applique uniquement aux systèmes où ne se forme qu'un seul complexes. Son utilisation suppose (1) que la réaction de complexation puisse être rendue pratiquement complète par un grand excès de l'un des réactifs, (2) que le système obéisse à la loi de Beer dans ces conditions et (3) que les réactifs ne soient pas absorbants à la longueur d'onde de travail.

Considérons la réaction de formation du complexes  $D_xA_y$  à partir de  $x$  moles du donneur  $D$  et de  $y$  moles de l'accepteur  $A$  :



Les expressions des bilans de matière pour ce système sont

$$C_D = [D] + x[D_xA_y]$$

$$C_A = [A] + y[D_x A_y]$$

Où  $C_D$  et  $C_A$  sont les concentrations analytiques molaires des deux réactifs. Si la concentration analytique de A est très élevée, l'équilibre est tout à fait déplacé vers la droite et  $[D] \ll x[D_x A_y]$ . Dans ces conditions, la première expression de bilan de matière se réduit à

$$C_D = x[D_x A_y]$$

Si la loi de Beer s'applique,

$$A_1 = \varepsilon b [D_x A_y] = \varepsilon b C_D / x$$

S'il y a assez de L pour vérifier l'hypothèse  $[D] \ll x[D_x A_y]$ , le graphique de l'absorbance en fonction de  $C_D$  est une droite dont la pente est égale à  $\varepsilon b / x$ .

Lorsque  $C_D$  est très grand, on considère que  $[A] \ll y[D_x A_y]$ , et la deuxième équation de bilan de matière se réduit à :

$$C_A = y[D_x A_y]$$

et

$$A_2 = \varepsilon b [D_x A_y] = \varepsilon b C_A / y$$

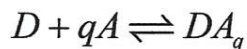
A nouveau, si les hypothèses sont valables, on observe une relation linéaire entre  $A_2$  et  $C_L$  aux concentrations élevées en D. La pente de cette droite est égale à  $\varepsilon b / y$ .

Le rapport des pentes des deux droites donne le rapport des coefficients stœchiométriques entre D et A :

$$\frac{\varepsilon b / x}{\varepsilon b / y} = \frac{y}{x}$$

#### 4. Méthode de YOE-JONES :

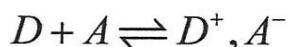
On prépare une série de solutions contenant toutes la même concentration en donneur  $C_D$  et des concentrations variables en accepteur afin d'étudier le complexe entre D et A.



On désignera par  $C_D$ ,  $C_A$  et  $C_{DA}$  les concentrations des différentes espèces en solution à l'équilibre. Les mesures d'absorbance seront réalisées à une longueur d'onde telle que seul le complexe absorbe. L'absorbance A de la solution, rapporté à un trajet optique unité en solution, dépend de la concentration en complexe, et celle-ci est limitée par les concentrations en D ou en A.

### I-3-4-3. La thermodynamique de la complexation :

Pour une stœchiométrie 1 : 1, la réaction de complexation d'une molécule donneuse (le diclofénac) avec un accepteur d'électrons peut être présentée comme suit :



En générale, la complexation de transfert de charge résulte un déplacement de charge du donneur (D) vers l'accepteur (A) (une liaison ionique dans une simple interaction des paires ion-radical).

L'équilibre thermodynamique de tel processus est caractérisé à une température donnée par une constante d'équilibre ou communément désignée par la constante d'équilibre :

$$K_{TC} = [D^+, A^-] / [D][A]$$

Dans les mêmes conditions les valeurs de la constante d'équilibre nous permettent de comparer les stabilités de différents complexes.

### I-3-5. La détection des CTC :

#### I-3-5-1. Détection en solution :

##### ➤ Spectroscopie UV-visible :

C'est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales ou organiques, car ils se rapportent plus particulièrement aux valences et aux liaisons. Les complexes moléculaires donnent naissance à un spectre d'absorption ou bandes larges et intenses dans le domaine UV-visible, dû aux transitions électroniques.

##### ➤ Fluorescence :

La spectroscopie par fluorescence utilise le phénomène inverse de la spectrophotométrie d'absorption. Les molécules sont excitées et émettent de la lumière aux énergies caractéristiques de leur structure. Cette méthode donne des résultats quantitatifs très précis pour certains complexes moléculaires.

# Deuxième Partie

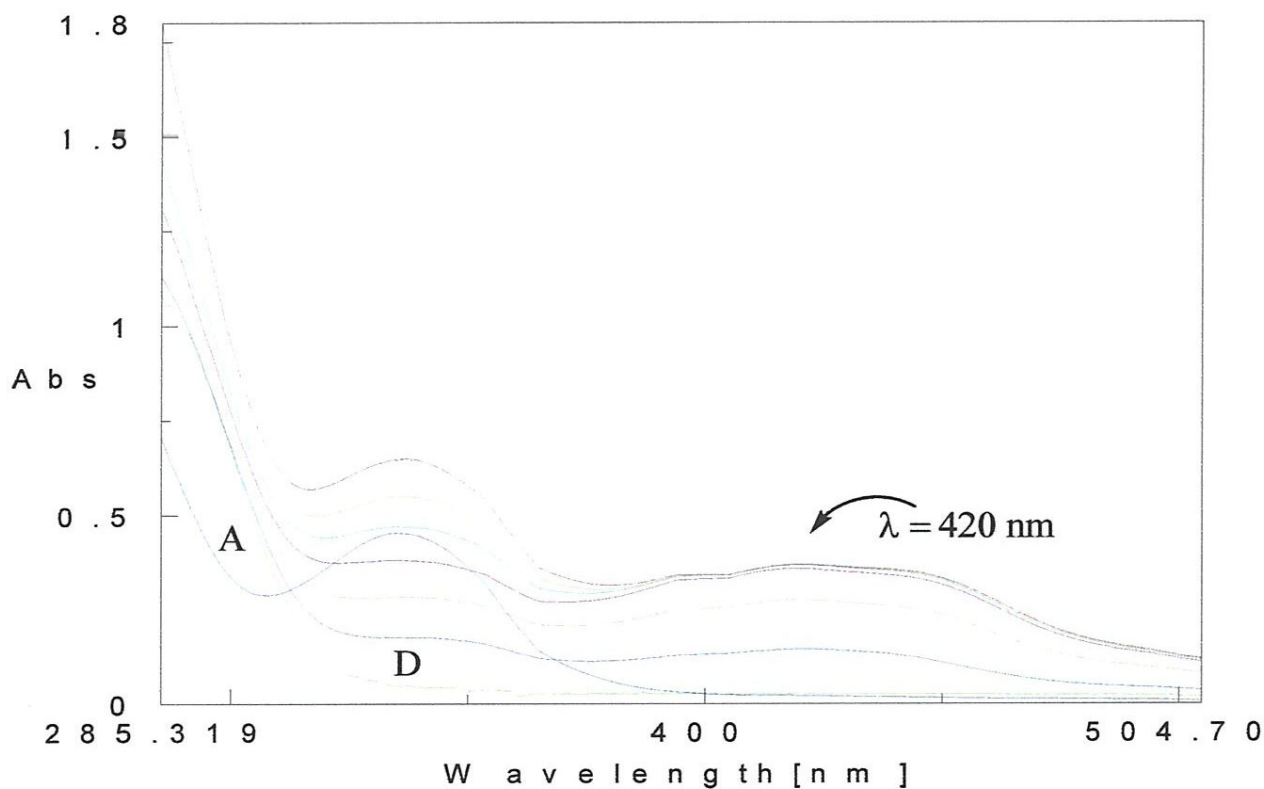
*Résultats et discussion*

## II. Etude en solution des complexes de transfert de charge :

La réaction de complexation du diclofénac avec l'acide picrique a été suivie par spectrométrie UV- Visible et par spectroscopie Infrarouge à 20°C.

### II-1. Détection et visualisation de la formation du complexe de TC par spectrométrie UV-Visible :

Dans la cuve spectrophotométrique on place un volume donné de la solution de diclofénac  $10^{-4}$ M, on enregistre le spectre de 600 à 200 nm. La température étant maintenue constante à 20°C. On ajoute progressivement des volumes de la solution d'acide picrique  $10^{-3}$ M. Les spectres obtenus sont enregistrés sur la figure suivante.



**Fig.15** Spectres obtenus suite à l'addition de l'acide picrique (A) sur une solution de diclofénac (D).

On observe qu'avec l'addition progressive de l'acide picrique une nouvelle bande apparaît qui culmine à 420 nm.

Ces constatations sont en faveur d'une interaction entre le diclofénac et l'acide picrique (donneur - accepteur) dans des conditions de l'expérience.

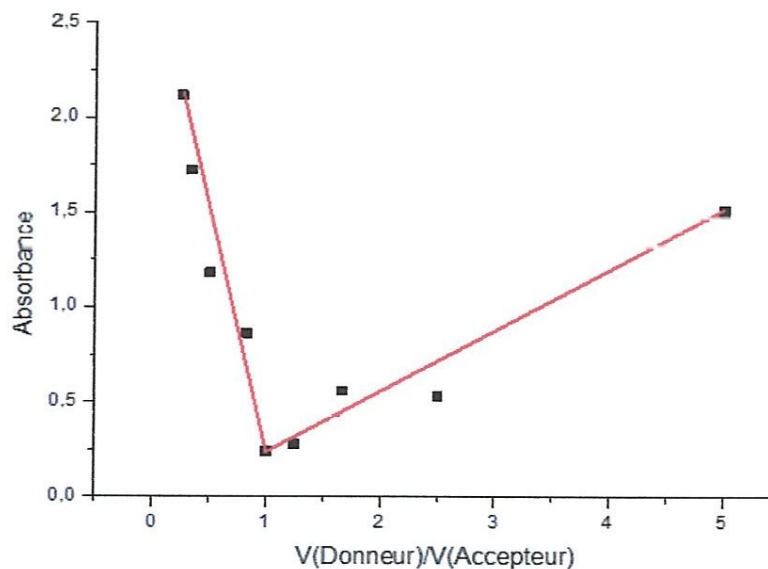
## II-2. Détermination de la stœchiométrie du complexe de transfert de charge :

La stœchiométrie du complexe a été déterminée par la méthode des rapports molaires. En traçant les valeurs de l'absorbance en fonction des rapports molaires, point d'intersection correspond au rapport formé (Fig.16). Les valeurs des mesures expérimentales sont reportées sur le tableau ci-dessous. Les concentrations initiales sont  $10^{-5}M$  pour l'acide picrique (A) et  $10^{-4}M$  pour le diclofénac (D).

*Tab.1 Valeurs des absorbances pour les différents rapports molaires*

Solution	V(A),ml	V(D),ml	Abs à 420 nm	Rapport
S <sub>1</sub>	2	0,5	2,11783	0,25
S <sub>2</sub>	1,5	0,5	1,72442	0,33
S <sub>3</sub>	1	0,5	1,18104	0,50
S <sub>4</sub>	0,6	0,5	0,86465	0,83
S <sub>5</sub>	0,5	0,5	0,24267	1,00
S <sub>6</sub>	0,4	0,5	0,27616	1,25
S <sub>7</sub>	0,3	0,5	0,55892	1,66
S <sub>8</sub>	0,2	0,5	0,53167	2,50
S <sub>9</sub>	0,1	0,5	1,51414	5,00

Les résultats montrent que le rapport molaire diclofénac : acide picrique est 1 : 1. (Fig.16)



*Fig.16 Détermination de la stœchiométrie du complexe de TC par la méthode des rapports molaires*

### II-3. Détermination de la constante de stabilité du complexe :

La constante de stabilité a été déterminée dans le dichlorométhane à 20°C, en utilisant la relation de BENESSI et HILDERBRAND ;

$$[A]/Abs = (1/K\varepsilon)(1/[D]\varepsilon) + (1/\varepsilon)$$

$$[D] \gg [A] = C^{te}$$

Après les calculs, on obtient des dépendances  $[A]/Abs = f(1/[D])$  linéaire sous la forme :

$Y = A + B \times X$ , avec :

B : la pente de la droite et égale à  $1/K\varepsilon$ .

A : l'interaction de la droite avec l'axe des Y et égale à l'inverse du coefficient d'extinction molaire  $1/\varepsilon$ .

Les valeurs des différents termes de la relation précédente sont représentées sur le tableau suivant:

**Tab.2 Valeurs des mesures expérimentales à 20°C**

20°C								
Solution	01	02	03	04	05	06	07	08
Abs	0,3775	0,4141	0,4746	0,4504	0,4792	0,4654	0,4505	0,4541
$[A].10^5.M$	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
$[A]/Abs.10^5$	8,82	8,04	7,02	7,39	6,95	7,15	7,39	7,33
$[D].10^4.M$	2	2,66	3,33	4	4,66	5,33	6	6,66
$1/[D]$	5000	3759	3003	2500	2146	1176	1666	1501

La représentation graphique avec un coefficient de régression  $R=0.91$  :

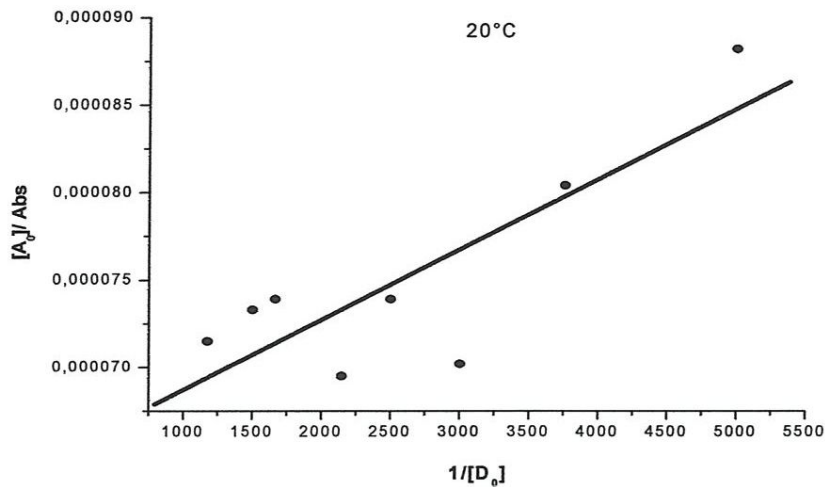


Fig.17 Tracé de  $[A_0] / Abs$  en fonction de  $(1/ [D_0])$  à  $20^\circ C$

La valeur de la pente de la droite nous a permis de déduire la constante de stabilité, qui est :  $K_{TC} = 6,20 \cdot 10^{-7} \text{ J/mol}$ .

#### II-4. Détermination des grandeurs thermodynamiques :

Les grandeurs thermodynamiques ; enthalpie  $\Delta H_R^0$ , entropie  $\Delta S_R^0$  et enthalpie libre  $\Delta G_{R,T}^0$ , liées à la formation des complexes de TC entre le diclofénac et l'acide picrique ont été évaluées à partir de la relation :

$$\ln K_T = -\frac{\Delta H_R^0}{RT} + \frac{\Delta S_R^0}{R}$$

En traçant la dépendance  $\ln K_{TC} = f(1/T)$ , on déduit les valeurs de  $\Delta H_R^0$  et  $\Delta S_R^0$ , et en connaissant les valeurs de  $\Delta H_R^0$ ,  $\Delta S_R^0$ ; la valeur de l'enthalpie libre est déterminée selon la relation de Van't Hoff:

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 = -RT \cdot \ln K_T$$

R: constante des gaz parfait ( $R= 8.314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

T : température en kelvin.

$K_{TC}$  : constante de stabilité du CTC.



### ➤ Détermination des constantes de stabilités à différentes températures:

Les constantes de stabilités ont été déterminées à 15, 25 et 30°C avec la même méthode utilisée précédemment pour déterminée celle à 20°C.

Les valeurs expérimentales sont données sur le tableau suivant :

*Tab.3 Valeurs des mesures expérimentales à différentes températures.*

15°C								
Solution	01	02	03	04	05	06	07	08
Abs	0,3769	0,4166	0,4433	0,4544	0,4658	0,4554	0,4552	0,4569
[A].10 <sup>5</sup> .M	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33.10 <sup>-5</sup>	3,33
[A] /Abs.10 <sup>5</sup> .M	8,84	7,99	7,51	7,33	7,15	7,31	7,32	7,29
[D].10 <sup>4</sup> .M	2	2,66	3,33	4	4,66	5,33	6	6,66
1/ [D].M	5000	3759	3003	2500	2146	1176	1666	1501
25°C								
Solution	01	02	03	04	05	06	07	08
Abs	0,3775	0,4206	0,4922	0,4488	0,5144	0,4969	0,4491	0,4519
[A].10 <sup>5</sup> .M	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
[A] /Abs.10 <sup>5</sup> .M	8,82	7,92	6,76	7,42	6,47	6,70	7,41	7,37
[D].10 <sup>4</sup> .M	2	2,66	3,33	4	4,66	5,33	6	6,66
1/ [D].M <sup>-1</sup>	5000	3759	3003	2500	2146	1176	1666	1501
30°C								
Solution	01	02	03	04	05	06	07	08
Abs	0,3836	0,4341	0,4398	0,4475	0,5907	0,5596	0,4506	0,4507
[A].10 <sup>5</sup> .M	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
[A] /Abs.10 <sup>5</sup> .M	8,68	7,67	7,57	7,44	5,64	5,95	7,39	7,39
[D].10 <sup>4</sup> .M	2	2,66	3,33	4	4,66	5,33	6	6,66
1/ [D].M <sup>-1</sup>	5000	3759	3003	2500	2146	1176	1666	1501

Les graphiques correspondants sont reportés sur les figures suivantes :

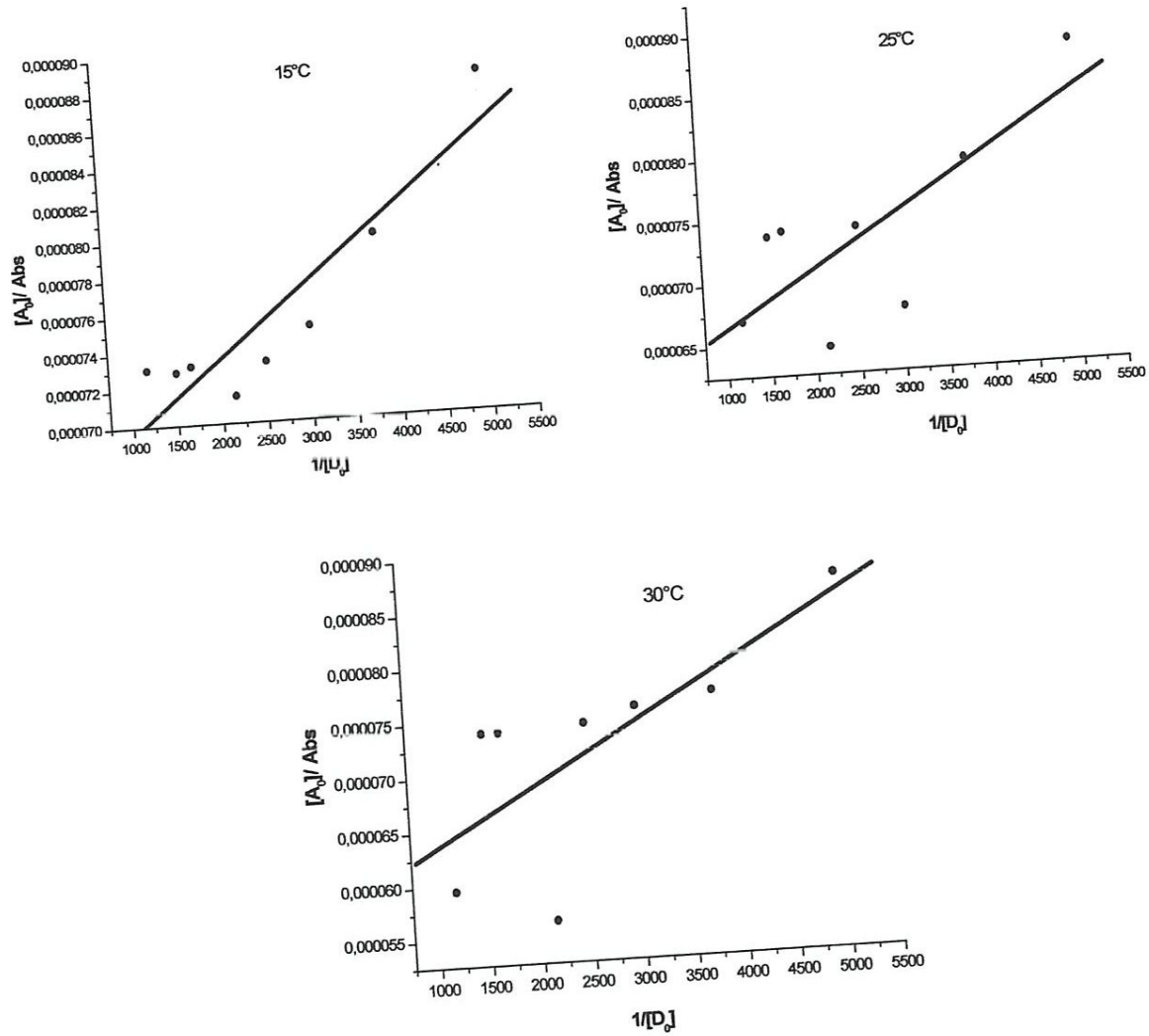


Fig.18 Tracé de  $[A_0]/Abs = f(1/[D_0])$  à différentes températures.

Les valeurs des constantes de stabilité sont les suivantes :

Tab.4 Valeurs des constantes de stabilité et des coefficients d'extinction molaire à différentes températures :

	15°C	20°C	25°C	30°C
$K \cdot 10^5 \cdot J/mol$	6,10	6,20	7,22	9,40
$\epsilon_{max} \cdot 10^9$	0,25	0,2493	0,2237	0,18348
$\ln K$	-9,7046	-9,6884	-9,5361	-9,2726
$1/T \cdot 10^3 \cdot K^{-1}$	3,47	3,41	3,36	3,30

D'après les valeurs des constantes de stabilité ( $K_{TC}$ ) du complexe de TC du diclofénac avec l'acide picrique, on peut remarquer une corrélation entre la constante de stabilité et les coefficients d'extinction molaire.

Le tracé des dépendances  $\ln K_{TC} = f(1/T)$  représenté sur la figure suivante :

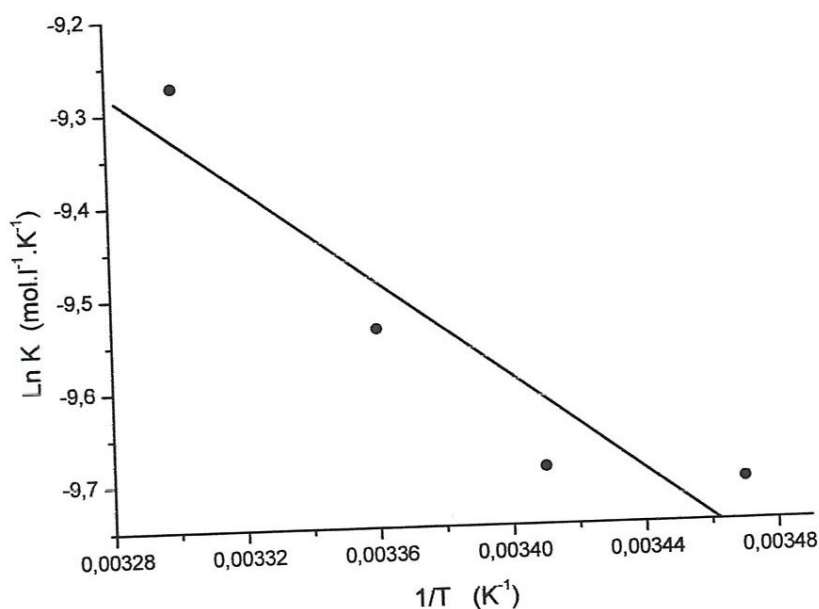


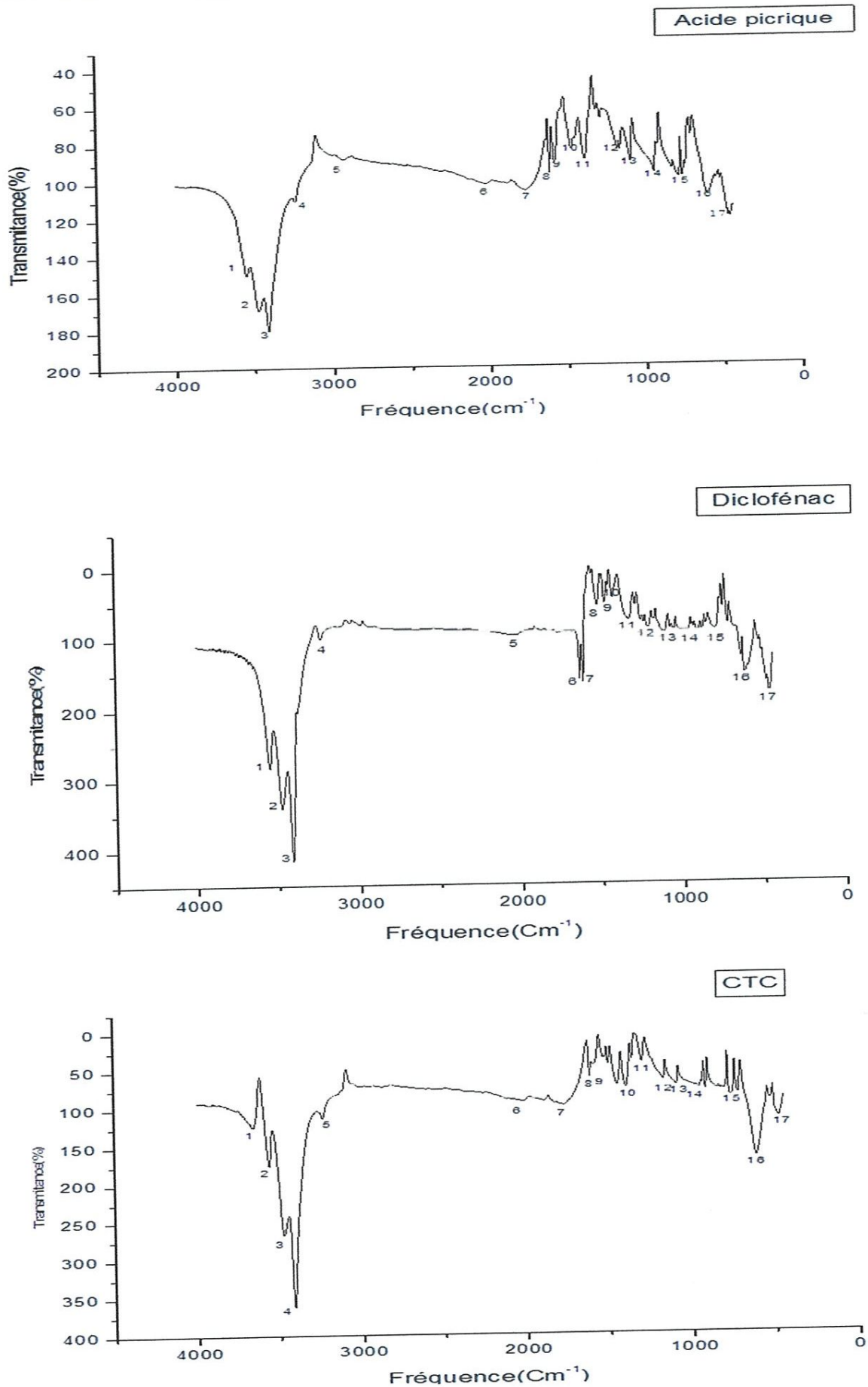
Fig.19 Tracé de  $\ln K_{TC} = f(1/T)$

Ce tracé nous permet de déduire les valeurs des grandeurs thermodynamique, ainsi :  $\Delta H_R^0 = -21,341 \text{ kJ/mol.K}$  et  $\Delta S_R^0 = 7,159 \text{ J/K}$ . Par conséquent, l'enthalpie standard de la réaction de complexation est :  $\Delta G_R^0 = -23,474 \text{ kJ/mol}$ .

Cela signifie que la réaction entre le donneur et l'accepteur étudiés est spontanée à température ambiante.

## II-5. Détection et visualisation de la formation du complexe de TC par spectroscopie IR :

Dans le porte-échantillon, on place une pastille obtenue du mélange du composé à analyser (acide picrique, diclofénac et complexe de TC) avec le KBr qu'on a préparé avec un rapport de concentration de 1 : 300 et on enregistre le spectre. La température étant maintenue constante à 20°C. Les spectres obtenus sont enregistrés sur la figure suivante.



**Fig.20** Spectres obtenues par analyse IR de l'acide picrique, du diclofénac et du complexe de TC

# Conclusion

La visualisation de la complexation en solution par spectrophotométrie montre l'existence d'une interaction entre le diclofénac et l'acide picrique comme accepteur d'électron. Le complexe de transfert de charge formé est de stœchiométrie 1 : 1 et absorbe à 420 nm.

La détermination des constantes de stabilité à différentes températures 15, 20, 25 et 30°C permet de déduire les grandeurs thermodynamiques dont les valeurs :  $\Delta H_R^0 = -21,341 \text{ kJ/mol.K}$ ,  $\Delta S_R^0 = 7.159 \text{ J/K}$ ,  $\Delta G_R^0 = -23.474 \text{ kJ/mol}$ , et sont en faveur d'une interaction entre le donneur et l'accepteur étudiés.

# Bibliographie

- 
1. R.S. MULLIKEN., P  
J. Am. Chem.Soc.(1950), 72, 600.

---

  2. R.S. MULLIKEN.  
J. Am. Chem.Soc.(1952), 74, 811.
  3. Skoog.  
Chimie analytique.West.HOLLER.deBoek.2002.
  4. Jean-Louis Brisset.  
Chimie analytique en solution .Principes et applications.Tec et Doc.2005.
  5. Yves Jean.  
Les orbitales moléculaires dans les complexes. Les éditions de l'école polytechnique (2006).
  6. Rossotti Francis J.C. et Rossotti Hazel (1961).  
The determination of stability constants.McGraw-Hill.
  7. Ringbom A. (1967).  
Les complexes en chimie analytique. Dunod.
  8. Beck M.T. (1970).  
Chemistry of complex equilibria.Van Nostrand.
  9. Souchay P,Lefebvre J.(1969).  
Equilibres et réactivité des complexes en solution.Masson.
  10. Bulent Bosdogan and peter C. Appelbaum.  
International journal of Antimicrobial Agents (2004). 23,113-119.
  11. J. ROSE, M.Sc., Ph. D., F.R.I.C., F.I.L., M.B.I.M.  
Les complexes moléculaires. Dunod 1971.
  12. Stockdal, M.W. ; Tysall, L. ; Jonhson, P.A. ; Livermore, M.D. ; Woodford, N,  
International, Journal of Antimicrobial Agents. (2004), 23,88-91.
  13. Coe, D.M. ; Percciaccante R. ; Procopion, P.A.  
Org. Biomol. Chem.(2003), 1,1106.
-