

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 de fin d'étude
Master 2



Spécialité : Chimie Physique et Analytique

Présenté par :

AMEUR Nour el Houda

*Les carbènes N-hétérocycliques et leurs complexes
organométalliques*

Sous la Direction de :

Pr. KADRI.M

2015-2016

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction du Pr.KADRI Mekki directeur du laboratoire de Chimie Physique. Qu'il trouve ici notre plus grande reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son équipe, ainsi que pour tout le temps qu'il m'a consacré, pour ses conseils et ses corrections pour que ce travail soit présenté sous cette forme.

J'exprime mes remerciements les plus sincères à tous mes enseignants de chimie qu'ils trouvent ici mes profondes reconnaissances.

Je suis également extrêmement sensible à l'honneur que nous ont fait les enseignants, membres de jury de soutenance, qui ont accepté de juger ce travail.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

À mes chers parents ma mère et mon père pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur encouragements.

À mon cher mari : Abd Rahmene

À mes sœurs : Chakinez et soundesse

À toute ma famille et ma belle-famille

À mes amies qui me sont chers et tous mes collègues de la promotion

2011-2016

Sans oublier tous mes enseignants que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

À toutes personnes qui m'ont encouragé ou aidé au long de mes études.

Nour el houda

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Partie bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les complexes organométalliques

I.1- Les complexes organométalliques.....	3
I.1.1- Métaux de transition.....	4
I.1.2- Les ligands.....	5
I.2- Stabilité des complexes organométalliques	7
I.2.1- Constante de stabilité et d'instabilité d'un complexe.....	8
I.3- Principaux domaines d'application des complexes	9

Chapitre II : Les carbènes N-hétérocycliques et la caféine

II.1- Les carbènes N-hétérocycliques et leurs complexes.....	11
II.1.1- Classification des carbènes N-hétérocycliques.....	12
II.1.2- Les complexes des NHC et leurs utilisations.....	13
II.2- La caféine.....	14
II.2.1- Propriétés physico-chimiques de la caféine.....	14
II.2.2- Abondance naturelle de la caféine	18
II.2.3- Application de la caféine.....	19
II.2.4- Les complexes de la caféine.....	19

Partie expérimentale

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1- Préparation des complexes	21
III.1.1- Dispositif de préparation	21
III.1.2- Synthèse des complexes	22
III.2- Étude spectrophotométrique	23
III.2.1- La spectrométrie UV-Visible.....	23
III.2.1.1- Spectres UV-Visible	24
III.2.1.2- Calcul des constantes de stabilité.....	27
III.2.2- La spectrométrie Infrarouge	32
III.2.2.1- Spectres IR.....	34
III.2- Essais préliminaires avec d'autres ligands	38
Conclusion	40
Références bibliographiques	

Liste des figures

N°	Titre de figure	page
1	<i>Les facteurs qui influencent la stabilité des complexes</i>	9
2	<i>Les quatre grandes familles des ligands carbène N-hétérocycliques</i>	12
3	<i>Représentations des interactions orbitales de la liaison NHC – métal</i>	13
4	<i>Représentation schématique des molécules de purine, xanthine, théophylline, paraxanthine et caféine.</i>	15
5	<i>Formule structurale de la caféine</i>	20
6	<i>Dispositif de synthèse des complexes</i>	21
7	<i>Spectrophotomètre UV-Visible Jasko V-530 PC</i>	24
8	<i>Spectre UV-Visible du complexe $[Cu(\text{caféine})_2]^{2+}$ dans le méthanol</i>	24
9	<i>Spectre UV-Visible du complexe $[Cu(\text{acide urique})_2]^{2+}$ dans le méthanol</i>	25
10	<i>Spectre UV-Visible du complexe $[Cu(\text{acide urique})_2(\text{caféine})_2]^{2+}$ dans le méthanol</i>	26
11	<i>Spectrophotomètre à transformée de fourrier (FT-IR)</i>	33
12	<i>Spectre IR de la caféine en pastille de KBr</i>	34
13	<i>Spectre IR du complexe $[Cu(\text{caféine})_2]^{2+}$ en pastille de KBr</i>	36

Liste des tableaux

N°	Titre de tableau	page
1	<i>Solubilité de la caféine dans différents solvants organiques</i>	17
2	<i>Teneur moyenne en caféine dans les aliments et boissons</i>	18
3	<i>Les constantes de stabilité des complexes</i>	31
4	<i>Attribution des bandes IR de la caféine</i>	35
5	<i>Attribution des bandes IR du complexe</i>	37

Introduction

Le but principal de n'importe quel travail est d'aboutir à des résultats utiles et exploitable dans différents domaines, et les composés de coordination sont très attrayants vu les vastes champs de recherche dont ils sont la brique unitaire de la synthèse, la catalyse et l'intérêt biologique.

L'interaction entre les deux entités dépend aussi bien de la nature de l'ion que de celle du ligand. Elle serait favorisée avec des ions accepteurs comme le cas des ions choisis présentant des orbitales d vacantes, et des molécules ayant dans leur structure des atomes donneurs (N , S ,O ...) . Ces dernières années les molécules faisant partie de la famille des carbènes N-hétérocycliques (abrégiés par NHC) attirent l'attention de beaucoup de chercheurs en raison de leur pouvoir complexant très remarquable. C'est pour cela que dans un premier temps, nous introduirons la chimie des carbènes N-hétérocycliques en identifiant les caractéristiques intrinsèques qui illustrent l'originalité de ces composés.

Dans le cadre de la continuité du thème présenté au premier semestre, le sujet proposé dans cette partie expérimentale consiste à examiner dans quelle mesure la molécule 1,3,7 – triméthyl-1H- purine – 2,6 (3H, 7H)-dione (caféine) ayant une structure très analogue à celle des carbènes, pourrait se lier aux différents ions métalliques dans des conditions données. En raison du manque du temps pour venir à bout de ce travail et de l'indisponibilité des produits chimiques, nous nous sommes limités à étudier la complexation de Cu^{2+} par ce ligand en milieu de méthanol.

Le travail consiste à visualiser la complexation entre la molécule 1,3,7 – triméthyl-1H- purine – 2,6 (3H, 7H)-dione et le Cu^{2+} en milieu de méthanol par spectrophotométrie UV-vis en absence et en présence de l'acide urique. Les constantes de stabilité des différents complexes ont été estimées. Le complexe solide a été synthétisé et caractérisé par FTIR

Le présent mémoire se divise en trois chapitres. Dans un premier chapitre bibliographique, nous passerons en revue des généralités sur les complexes organométalliques : la réaction de complexation, la stabilité des complexes et leurs principaux domaines d'application.

Le deuxième chapitre sera entièrement consacré à la présentation de la famille de la molécule complexante (les carbènes N-hétérocycliques), leurs propriétés physico-chimiques, leurs applications et leurs complexes.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de l'étude effectuée sur la complexation du cuivre (II) avec la caféine.

Partie bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les complexes Organométalliques

La chimie organométallique est la chimie des composés et entités à liaison métal – carbone et sa principale application est la catalyse. Cette discipline est large, depuis la compréhension de la structure et des propriétés des composés à la liaison métal-carbone et de leur réactions jusqu'aux implications en biochimie (bioinorganique et bioorganometallique), en synthèses organique (application stœchiométriques et catalytiques des complexes métalliques) et dans les procédés industriels (catalyse homogène, hétérogène et enzymatique).

I.1 Les complexes organométalliques :

Le complexe est une combinaison dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unis les uns aux autres. Substance formée par l'ensemble de deux ou plusieurs groupements chimiques liés entre eux.

On utilise également souvent comme définition un peu plus restrictive le fait qu'un complexe soit l'association entre un acide et une base de Lewis.

Une réaction de complexation peut être représentée par l'expression :



M : atome central (métal).

L : ligands.

z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle).

n : nombre de ligands L coordonnés.

Les propriétés physiques et chimiques des composés organométalliques varient en fonction de caractère ionique de leur liaison carbone-métal, la liaison est pratiquement ionique, plus le métal est électropositif, plus la liaison est ionique où le carbone porte une charge négative.

Le formalisme de Green sépare distinctement le métal et les ligands. Chacune des entités apporte un nombre d'électrons à l'édifice qui va influencer directement sur l'état d'oxydation du métal et son environnement électronique. On considère que le métal apporte tous ses électrons de valence en phase gaz (sous forme atomique).

I.1.1 Métaux de transition :

Les métaux de transition sont des éléments à couche d incomplète et leur dernière couche p (de valence) est vide. Il existe ainsi trois différentes séries de métaux de transition. La première série contient les métaux les plus utilisés.

Série 1 Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

Série 2 Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

Série 3 Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales s et d. À partir de 6 électrons dans les orbitales d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons.

Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments devront plus ou moins compléter ces sous couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (ligands). Ces électrons apportés par les ligands permettent d'atteindre ou au moins d'avoisiner, la structure électronique du gaz rare qui suit l'élément de transition sur la même

ligne du tableau périodique.

Les quatre principales caractéristiques du métal de transition dans un complexe permettant de bien définir formellement ce complexe sont : le Nombre d'Électrons de Valence (**NEV**), le Nombre d'Électron Non-Liants (**NENL**), le Degré d'Oxydation (**DO**) et la Coordinence (**C**).

$$\text{NEV} = nM + 2 nL + nX$$

$$\text{NENL} = nM - nX - q$$

$$\text{DO} = nX + q \text{ (composés monomoléculaires).}$$

$$\text{C} = nL + nX$$

On ne peut pas appliquer la formule $\text{C} = nL + nX$ dans le cas d'un complexe porte plusieurs ligands de type X_2 ou X_3 .

nM : le nombre initialement présent dans la couche de valence du métal.

nL : le nombre de ligand de type L.

nX : le nombre de ligand de type X.

q : la charge du complexe.

I.1.2 Les ligands :

Dans le formalisme de Green, les ligands ne sont pas chargés, cependant, on les différencie en fonction du nombre d'électrons qu'ils apportent à la liaison, on a ainsi :

Ligands L (neutre) :

Ces ligands apportent un doublet d'électrons. Ils forment avec le métal une liaison de type acide/base de Lewis. Tous les ligands L sont des bases de Lewis, c'est l'exemple des amines (NR_3), les phosphines (PR_3), l'eau (H_2O), le monoxyde de carbone (CO).

Ligands X (anionique) :

Les ligands anioniques sont considérés comme des espèces radicalaires, et n'apportent donc qu'un seul électron au métal, par exemple, H^\bullet , Br^\bullet , Cl^\bullet , I^\bullet , les halogènes, les radicaux alkyles.

Le formalisme soulève une certaine confusion sur la nature des ligands X. Dans la théorie du champ des ligands, on considère le ligand Cl^- et non Cl. On prend le ligand tel qu'il est dans le complexe, sans regarder d'où viennent les électrons.

On a donc une liaison M - Cl qui est en fait $M^+ - Cl^-$. Dans le formalisme de Green, c'est le fait de former le complexe qui oxyde le métal en M^+ et réduit Cl^\bullet en Cl^- (il est plus électronégatif).

Les ligands Z (cationiques) :

Ces ligands n'apportent aucun électron à la liaison. On parle de ligands Z. Ils sont plus rares.

Ligands L_i , X_i et L_iX_i :

L_2 : dioléfine, diphosphine, diamine

L_3 : arène, trioléfine

L_4 : cyclooctatétraène

X_2 : oxo, nitrène, phosphinidene

X_3 : nitrure

LX : π -allyle, π ényle

L_2X : dienyle

L_2X_2 : porphyrinato

L_3X : cycloheptatétraène

Distinction par le nombre de liaisons : Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons deux types de ligand.

Ligands monodentates :

Les ligands monodentates se lient par un seul atome au métal. On dit qu'un ligand est monodentate s'il possède un seul doublet non liant pouvant former une liaison dative

Ligands polydentates :

Les ligands polydentates se lient au métal par plusieurs sites. On les appelle aussi chélates. Ces ligands sont généralement très bons.

I.2 Stabilité des complexes organométalliques :

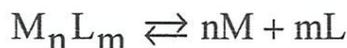
Les complexes de métaux de transition contenant des ligands organiques et qui peuvent être isolés à température ambiante, possèdent généralement 18 électrons dans la couche de valence du métal. La méthode de comptage d'électrons dans ces complexes en métal de transition est un outil pour comprendre leur stabilités et structure, bien qu'elle ne s'applique pas à tous les complexes de métaux de transition.

La règle des 18 électrons est une prolongation de l'idée de la règle d'octet, qui s'applique aux atomes du groupe principal (ayant seulement les orbitales s et p). Un concept semblable peut être appliqué aux complexes ayant des électrons d. Le composé est considéré stable quand le nombre d'électrons autour du métal devient le même que celui du gaz noble de la même rangée.

Dans certaines molécules, la connaissance de la formule moléculaire est insuffisante pour vérifier la règle des 18 électrons, il est nécessaire d'avoir des informations complémentaires, relatives à la structure.

I.2.1 Constante de stabilité et d'instabilité d'un complexe :

En solution aqueuse, les particules de la sphère externe d'un composé complexe qui sont fortement liées à l'ion complexe par des forces électrostatiques, se séparent facilement de la sphère interne, tandis que les ligands qui sont fortement liés à l'ion central s'en séparent difficilement. La dissociation secondaire, c'est-à-dire des ligands de l'ion central, obéit à la loi d'action de masse. Elle est caractérisée par une constante d'instabilité :



$$K_{inst} = \frac{[M]^n [L]^m}{[M_n L_m]}$$

L'inverse de cette constante est appelé constante de stabilité. On distingue la constante thermodynamique et la constante conditionnelle. La première caractérise le complexe à dilution infinie (état idéal impossible à atteindre) et la seconde n'est valable que pour une force ionique donnée.

$$\beta = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n}$$

[M] = concentration de l'ion métallique n'ayant pas réagi avec le ligand.

[L] = concentration du ligand non complexé.

La stabilité des composés complexes dépend de leurs structures et en particulier :

- du nombre de ligands (l'augmentation de leur nombre entraîne l'augmentation de l'instabilité).
- du type d'atome donneur d'électrons.
- du nombre de cycles formés par l'ion central et les ligands.
- du nombre d'atomes de chaque cycle (les cycles pentagonaux et hexagonaux offrent un maximum de stabilité).

Les facteurs qui influencent la stabilité des complexes sont représentés dans la figure suivante.

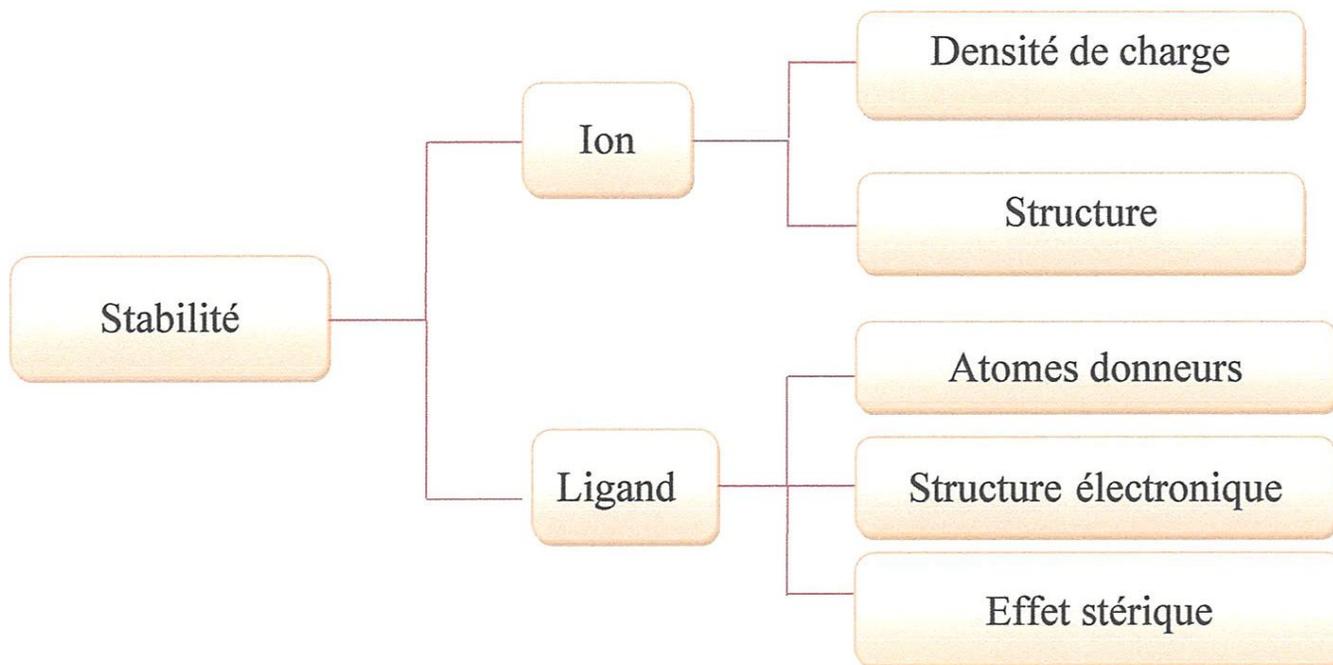


Figure 1 : Les facteurs qui influencent la stabilité des complexes.

Finalement, la structure des ligands sera également très importante car elle déterminera l'effet stérique et l'effet entropique.

I.3 Principaux domaines d'application des complexes :

L'intérêt suscité par la chimie des complexes provient de la diversité de leurs très nombreuses applications qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie, débordant même sur la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique.

L'importance industrielle réside tout d'abord dans la catalyse homogène où l'utilisation de catalyseurs organométalliques (composés à liaison(s) métal-carbone) ou de sels ou de complexes solubles de métaux de transition offre les avantages d'une plus grande efficacité, d'une bonne sélectivité et de conditions de réactions plus douces qu'en catalyse hétérogène. De plus, les mécanismes réactionnels peuvent être analysés (et donc améliorés) au moyen des techniques spectroscopiques et cinétiques modernes. Plus de vingt procédés industriels utilisent des complexes métalliques solubles comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation et d'oxydation des hydrocarbures, de polymérisation des oléfines, de synthèses d'acides, d'aldéhydes et d'alcools (catalyse homogène).

De nombreux complexes utilisés comme précurseurs conduisent, après pyrolyse dans des atmosphères gazeuses appropriées, à l'obtention de phases solides (oxydes, sulfures, nitrures, carbures, etc.) finement divisées.

La chimie analytique met à profit l'insolubilité de certains complexes pour des dosages gravimétriques, leur coloration spécifique pour la détection ou le dosage absorptiométrique des ions métalliques, mais, surtout, elle dispose d'un très grand nombre de méthodes complexométriques pour doser et séparer les ions. Pour une utilisation rationnelle des complexes en chimie analytique, il importe alors de connaître non seulement les constantes de stabilité ionique définies ci-dessus, mais aussi les constantes « conditionnelles » tenant compte de l'influence de l'acidité de la solution, mais aussi des ions métalliques ou des coordinats parasites.

Chapitre II : Les carbènes N-hétérocycliques et la caféine

II.1 Les carbènes N –hétérocycliques et leurs complexes :

La chimie de coordination des carbènes N-hétérocycliques est connue depuis la fin des années 1960 avec les travaux de Wanzlick et Öfele. Leurs travaux ont été suivis par ceux de Lappert et Coll. Ainsi, de nombreux complexes à ligand NHC ont été synthétisés bien avant que le premier carbène libre n'ait été isolé par Arduengo. Cependant la chimie de ces composés ne s'est réellement développée que depuis cet événement. Elle est aujourd'hui encore en perpétuelle évolution et les NHC s'imposent comme une classe de ligands privilégiés en chimie de coordination.

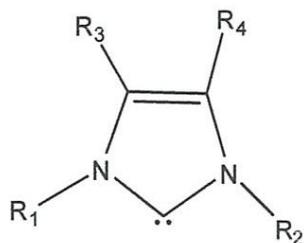
Une grande partie des recherches s'est concentrée sur les ligands phosphinés et a déjà conduit à l'élaboration de systèmes extrêmement efficaces pour de nombreuses réactions. Cependant, ces ligands requièrent une synthèse généralement élaborée et sont souvent sensibles à l'air. Ainsi, la recherche s'est axée sur l'élaboration de nouveaux ligands ne contenant pas de phosphines, parmi lesquels la famille des ligands azotés tient une place prépondérante.

Plus récemment, la classe des ligands carbènes N-hétérocycliques s'est rapidement développée depuis la première synthèse d'un carbène N-hétérocyclique libre isolé par Arduengo en 1991.

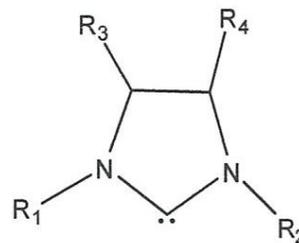
Par définition, les carbènes N-hétérocycliques (N-heterocyclic carbenes en anglais ; nous les abrévions NHC) sont des composés comportant un carbone divalent à 6 électrons de valence, compris dans un hétérocycle comprenant au moins un atome d'azote.

II.1.1 Classification des carbènes N-hétérocycliques :

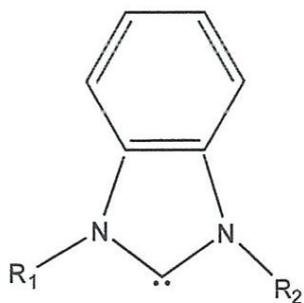
Les carbènes N-hétérocycliques, que l'on notera NHC, peuvent être classés en quatre grandes familles qui sont représentées sur la Figure 2.



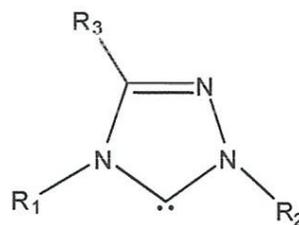
Imidazolylidène (type A)



Imidazolinylidène (type B)



Benzimidazolylidène (type C)



Triazolylidène (type D)

Figure 2 : Les quatre grandes familles des ligands carbène N- hétérocycliques.

II.1.2 Les complexes des NHC et leurs utilisations :

Ce sont des ligands riches en électrons et très fortement σ donateurs qui forment avec les métaux de transitions des complexes très stables. Comme ce sont des carbènes singulets, ils sont considérés comme des ligands L dans le formalisme de Green. Leur caractère π accepteur est influencé par la nature du métal, des ligands, l'architecture et l'orientation du carbène. Longtemps, les NHC ont été considérés comme des ligands très faiblement π accepteurs, mais il est maintenant établi que la rétro-donation du métal vers le ligand peut aller jusqu'à 30% de l'énergie totale d'interaction orbitalaire du complexe et contribuer de manière importante à la stabilisation du centre métallique.

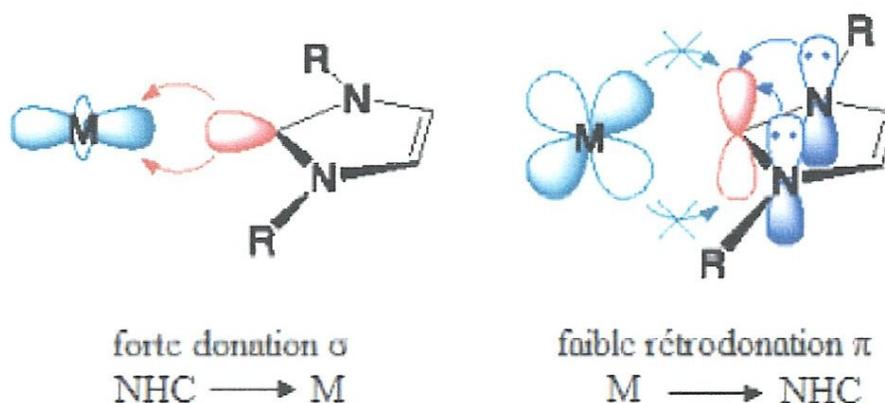


Figure 3 : Représentations des interactions orbitales de la liaison NHC – métal.

Les carbènes N-hétérocycliques sont des ligands dont la synthèse est peu coûteuse et qui sont facilement préparés. Leur association aux métaux de transition conduit à des complexes généralement stables, et leur utilisation en catalyse a montré ces vingt dernières années que leurs performances peuvent égaler et dépasser celles des phosphines. Parmi ces récents travaux, des ligands chélatants ont été développés, et ils ont permis d'obtenir des complexes très actifs pour diverses réactions catalytiques.

Les carbènes N-hétérocycliques possèdent des propriétés aussi bien nucléophiles qu'électrophiles qui font d'eux des molécules très intéressantes pour la chimie organique.

En effet, ils peuvent être utilisés en tant que réactifs, en tant que catalyseurs organiques, ou bien comme ligands des métaux de transition pour la catalyse organométallique.

II.2 La caféine :

En 1819, le chimiste allemand Friedlieb Ferdinand Runge a isolé pour la première fois de la caféine relativement pure. Il la nomma « kaffein » en tant que composé chimique du café, qui en français devint caféine. Il effectua ce travail à la demande de Johann Wolfgang von Goethe. Elle est décrite en 1821 par Pierre Joseph Pelletier et Pierre Jean Robiquet.

En 1827, Oudry a isolé la théine du thé dont Gerardus Mulder et Jobat ont montré, en 1838, qu'il s'agit de la même substance que la caféine. La structure de la caféine a été élucidée vers la fin du XIX^e siècle par Hermann Emil Fischer qui a été également le premier à en réussir la synthèse totale. Fischer sera d'ailleurs récompensé par le Prix Nobel de chimie de 1902 en partie pour ce travail. Le caractère aromatique de la caféine est dû au fait que les atomes d'azote y sont essentiellement plans (dans l'orbitale d'hybridation sp^2).

II.2.1 Propriétés physico – chimiques de la caféine :

La caféine $C_8H_{10}N_4O_2$ (ou 1,3,7-triméthylxanthine ou encore 1,3,7-triméthyl-1H-purine-2,6-dione) est un alcaloïde de la famille des méthylxanthines tous comme la théophylline, la théobromine et la paraxanthine. Ces trois molécules sont dérivées de la xanthine, elle-même dérivée de la purine. Une représentation schématique de ces molécules est proposée sur la figure 4.

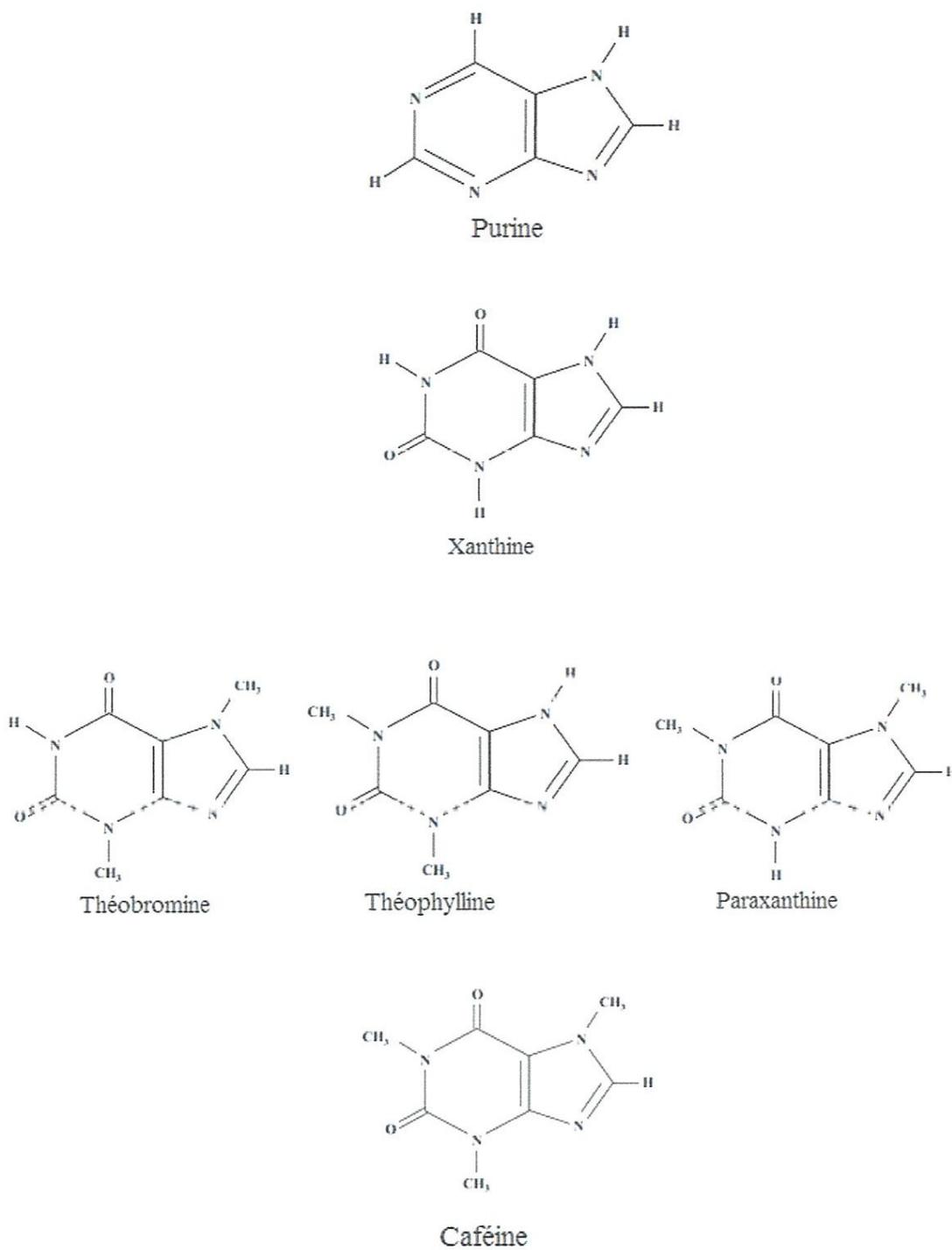


Figure 4 : Représentation schématique des molécules de purine, xanthine, théophylline, paraxanthine et caféine.

La purine ($C_5H_4N_4$) est une molécule azotée hétérocyclique obtenue par réaction d'une molécule de pyrimidine et d'une molécule d'imidazole. Le terme général purines désigne aussi les dérivées de la purine et ses tautomères.

La xanthine ($C_5H_4O_2$) est une molécule de purine sur laquelle deux atomes d'oxygène s'ajoutent sur les carbones du cycle hexagonal.

La théophylline, la théobromine et la paraxanthine ($C_7H_8N_4O_2$) sont des isomères de position. Ce sont des molécules de xanthine sur laquelle deux des trois atomes d'hydrogène accrochés aux atomes d'azote sont remplacés par un groupement méthyle.

Sur la molécule de caféine ($C_8H_{10}O_2$) les trois atomes d'azote portent un groupement méthyle.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de la caféine selon Wwdholz et Budavari (1983), Macrae (1985) et Arnaud (1987), sont les suivantes :

- Poids moléculaire : $194,2 \text{ g.mole}^{-1}$.
- Point de fusion : 236°C , point de sublimation (pression atmosphérique) : 178°C .
- Cristallisation sous une forme hydratée en proportion 1/5 (6,9 % d'eau); déshydratation complète à 80°C .
- $\lambda_{\text{max}}=274 \text{ nm}$ (en solution aqueuse, pH 2 à 14).
- pH d'une solution aqueuse à 1 % : 6,9.
- pKa estimé à 14 ; pKb estimé à 14,2.
- Base très faible formant des sels instables avec les acides ; assez stable dans les solutions acides diluées et les solutions basiques.
- Moyennement soluble dans l'eau et les solvants organiques (tableau1)

solvants	Température (°C)	Solubilité (% P/V)
Eau	0	0,6
	15	1,0
	20	1,46
	25	2,13
	30	2,8
	40	4,6
	50	6,7 – 7,7
	60	9,7 – 12,9
	70	13,5
	75	28,1
	80	19,2
100	66,7	
Éthanol 95%	25	1,32
Éthanol pur	25	1,5 – 1,8
	60	4,8
Acétone	25 - 30	2,0 – 2,3
Méthanol	25	1,14
Toluène	25	0,58
Benzène	18 – 25	0,9 – 1,0
	100	4,8
Tétrachlorure de carbone	18	0,09
Chloroforme	25	15 – 18,2
Dichlorométhane	33	9,0
Dichloroéthylène	15 – 25	1,8
Trichloréthylène	15	0,7
	29	1,5
	67	3,0
	85	3,6
Acétate d'éthyle	18	0,7
	25	2,5
	77	4,0
Étheréthylique	20	0,1 – 0,2

Tableau 1 : Solubilité de la caféine dans différents solvants organiques.

- Solubilité accrue dans l'eau en présence de sels : benzoate, cinnamates, citrates,...
- Formation de nombreux complexes avec : chlorogénate de potassium (dans les grains de café), méthylgallate, coumarine, isoeugénol, acide indolacétique, anthocyanidine, dérivés puriques et pyrimidiques, . . .
- Inodore, incolore (en solution), goût amer caractéristique.

II.2.2 Abondance naturelle de la caféine :

La présence de caféine a été détectée dans 63 espèces végétales comme le grain de café, le thé, le cacao, la noix de cola ou le grain de guarana. Elle fait partie de la composition de boissons comme bien évidemment le café, le thé, mais aussi le cola ou d'autres boissons énergisantes. La teneur moyenne en caféine dans les aliments et boissons est présentée dans le tableau 2.

Alliments et boissons	Teneur moyenne en caféine (mg)
100 ml de café espresso	170
100 ml de café filtre	145
100 ml de café instantané	56
100 ml de café décaféiné	2
100 ml de boisson énergisante	32
100 ml de thé	20
100 ml de cola	9,6
100 g de chocolat noir	72
100 g de chocolat au lait	23

Tableau 2 : Teneur moyenne en caféine dans les aliments et boissons.

II.2.3 Applications de la caféine :

L'utilisation de la caféine la plus répandue au niveau thérapeutique, réside dans le traitement de l'apnée du nouveau-né. Il a été démontré que la caféine est plus performante que la théophylline pour traiter ce type d'affection. Par contre, la théophylline est plus souvent utilisée que la caféine dans les traitements de troubles respiratoires tels que l'asthme.

La caféine peut inhiber ou potentialiser les effets de quelques médicaments mais aussi protéger l'organisme contre certains de leurs effets toxiques. De même, à fortes doses, cet alcaloïde accroît le pouvoir antitumoral de certaines substances.

Dans le milieu médical, la caféine est également utilisée pour mettre en évidence certains troubles hépatiques, ainsi que l'hyperthermie maligne.

Parallèlement, la caféine demeure une molécule modèle en recherche biomédicale et pharmacologique.

De par ses effets stimulants, la caféine a également été utilisée pour améliorer les performances sportives.

L'agro-alimentaire est le deuxième domaine d'application de la caféine. Son goût amer caractéristique en a fait une des principales substances de référence pour les tests organoleptiques. La caféine est utilisée comme agent de saveur en alimentaire. Si on la retrouve en confiserie et en pâtisserie, c'est essentiellement dans les boissons de type soda (Coca-cola, Pepsi-cola,...) que cette substance est ajoutée, plus pour ces effets stimulants que pour ses caractéristiques organoleptique.

II.2.4 Les complexes de la caféine :

Les ions de métaux de transition et leurs complexes prennent une grande part dans les processus biologiques fondamentaux : fixation de l'azote, la coordination de toutes les réactions métaboliques, la catalyse et la bio-photocatalyse, l'énergie solaire, électronique moléculaire, etc.

La caféine, la théophylline, la théobromine sont d'origine naturelle, ses effets secondaires comprennent la toxicité au-delà de la consommation, la simulation surrénale haute, sont présents dans des proportions différentes dans les différentes sources végétales par exemple la caféine est présente dans le café, le thé... La caféine est une molécule aromatique plane qui conduit à l'hypothèse qu'il pourrait facilement former des complexes avec d'autres molécules aromatiques planes telles que des nucléobases dans l'ADN et plusieurs types de médicaments anticancéreux connus pour intercaler l'ADN sur la base de leurs structures planes.

La caféine contient des atomes d'azote, d'oxygènes impliqués dans les liaisons coordinatrices. Certains complexes de caféine ont été trouvés biologiquement actifs tels que les complexes $[PPh_3M]$: $[PtCl_3(\text{caféine})]$; $[Ac_2Zn(\text{caféine})] H_2O$; $[Mg(SCN)_2(\text{caféine})_2] 7H_2$, $[Cu(\text{pyridine})(\text{caféine})]$ ils ont anticancer, antifongique et antimicrobien.

La caféine peut se lier de nombreux ions métalliques et modifier leur équilibre dans le corps humain. Les interactions entre les ions métalliques et la caféine peuvent être se lier par ses atomes d'oxygène et d'azote. En raison du blocage sur les atomes N_1 , N_3 et N_7 par des groupes méthyle, la caféine lie probablement à des ions métalliques à travers ses atomes d' O_2 et O_6 .

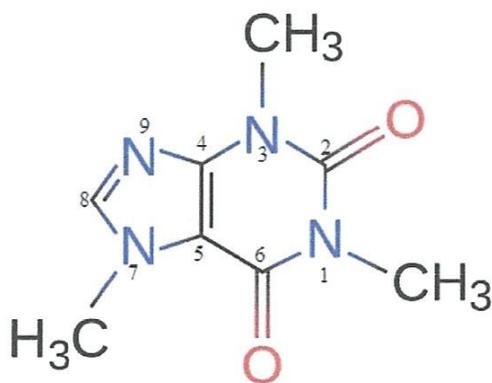


Figure 5 : Formule structurale de la caféine.

Partie expérimentale

*« La connaissance s'acquiert par l'expérience,
tout le reste n'est que de l'information »*

Albert Einstein

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Préparation des complexes :

III.1.1 Dispositif de préparation :

- Un réfrigérant qui sert à ralentir l'évaporation du solvant pendant la réaction.
- Un ballon avec un barreau magnétique.
- Une plaque chauffante avec agitateur magnétique.

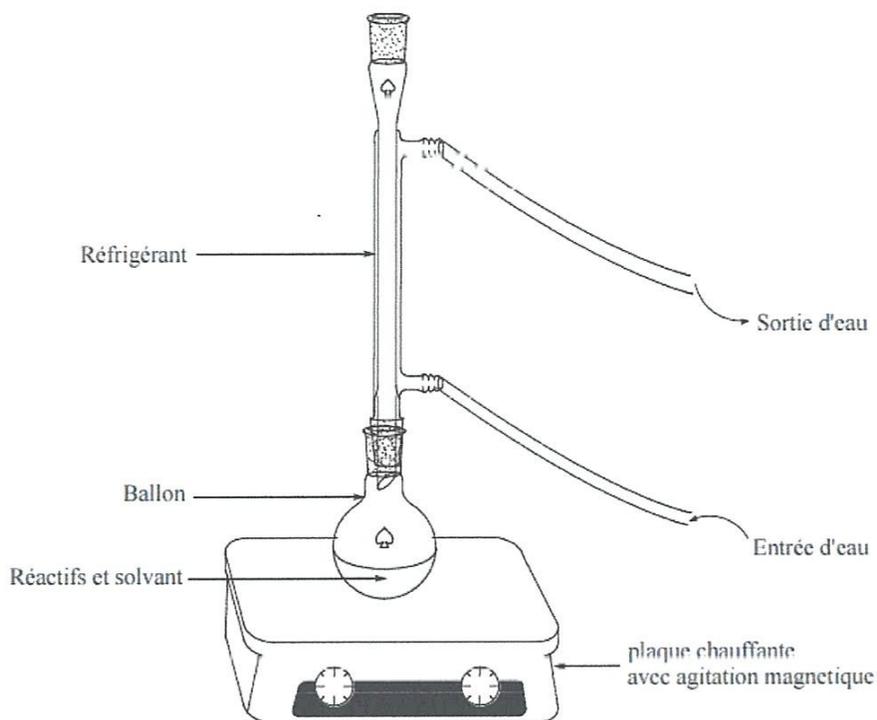


Figure 6 : Dispositif de synthèse des complexes.

III.1.2 Synthèses des complexes :

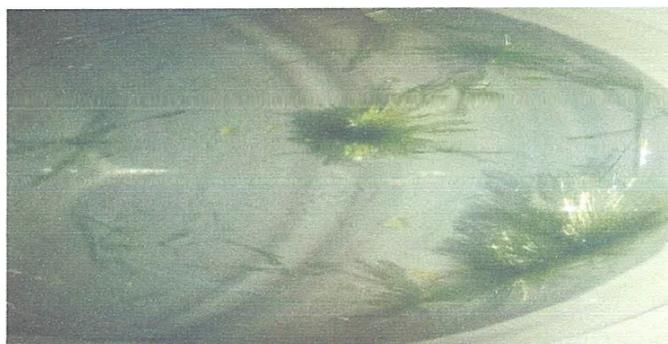
○ **Complexe du cuivre et de la caféine**

Ce complexe a été préparé en milieu de méthanol en mélangeant 2 mmoles d'une solution de la caféine et son équivalent en $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour avoir un rapport M : L 1 : 2. Le mélange est porté à reflux pendant 4 heures. La solution est laissée à température ambiante durant plusieurs jours. Les cristaux obtenus sont filtrés et séchés.



○ **Complexe du cuivre et de la caféine en présence de l'acide urique.**

Ce complexe obtenu en solution de méthanol en mélangeant 2 mmoles de chaque composé $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, caféine et acide urique. Après chauffage sous reflux pendant 4 heures la solution est laissée au repos pendant plusieurs jours pour voir un produit vert olive qui se forme.



III.2 Étude spectrophotométrique :

III.2.1 La spectrométrie UV-Visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique(s). Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique.

La spectroscopie d'absorption UV - visible peut nous renseigner sur l'interaction de l'ion métallique avec le ligand et est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Appareillage :

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés en solution dans le méthanol à 20°C à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Jasco Model V-530. Les concentrations ont été choisies pour avoir des absorbances obéissant à la loi de Lambert Beer et les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par un balayage entre 220 et 400 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées.

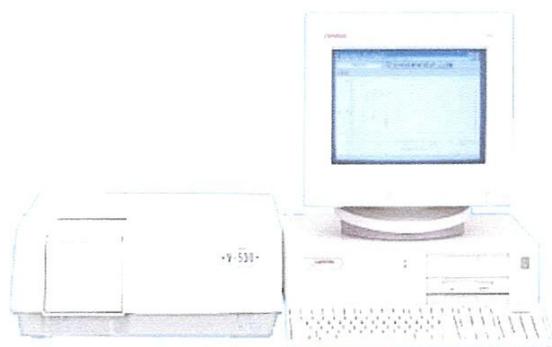


Figure 7 : Spectrophotomètre UV-Visible Jasco V-530 PC.

III.2.1.1 Spectres UV-Visible :

La figure 8 présente les spectres d'absorptions du Cu(II) en présence de l'addition progressive de la caféine dans le méthanol.

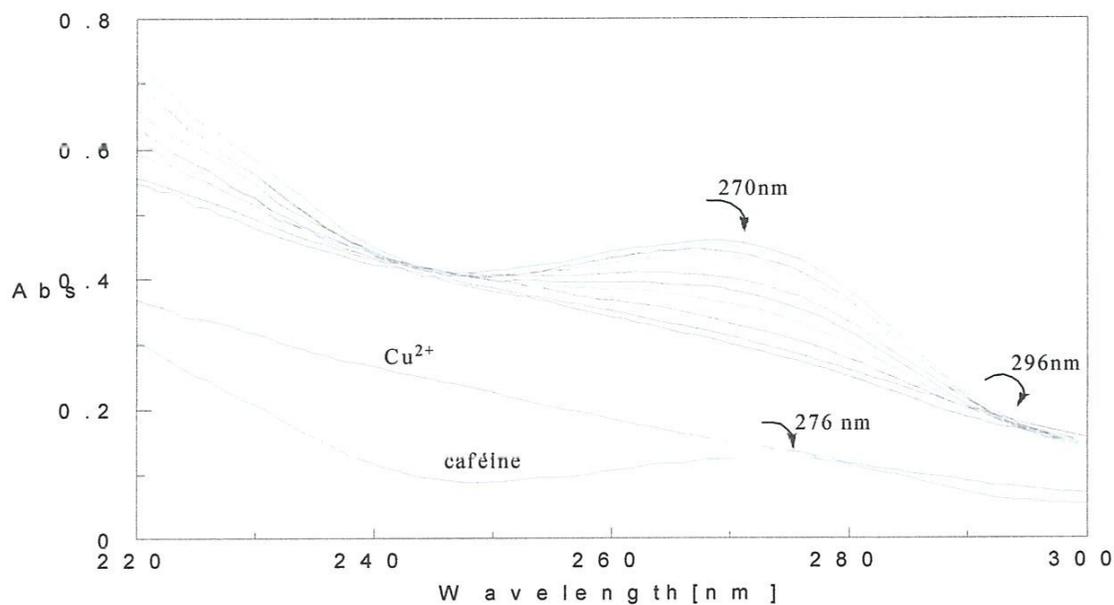


Figure 8 : Spectre UV-Visible du complexe du cuivre et de la caféine dans le méthanol.

- Le spectre d'absorption de la caféine montre un maximum à 276 nm.
- L'addition progressive de la caféine produit une augmentation de l'absorbance dans la région UV Visible, un effet hyperchrome est observé, un déplacement de la bande d'absorption vers 270 nm.
- L'apparence d'un point isobestique à 296 nm indique la formation d'un équilibre Cu(II) – caféine, donc la formation d'un complexe.

La figure 9 présente les spectres d'absorptions du Cu(II) en présence de l'addition progressive de l'acide urique dans le méthanol.

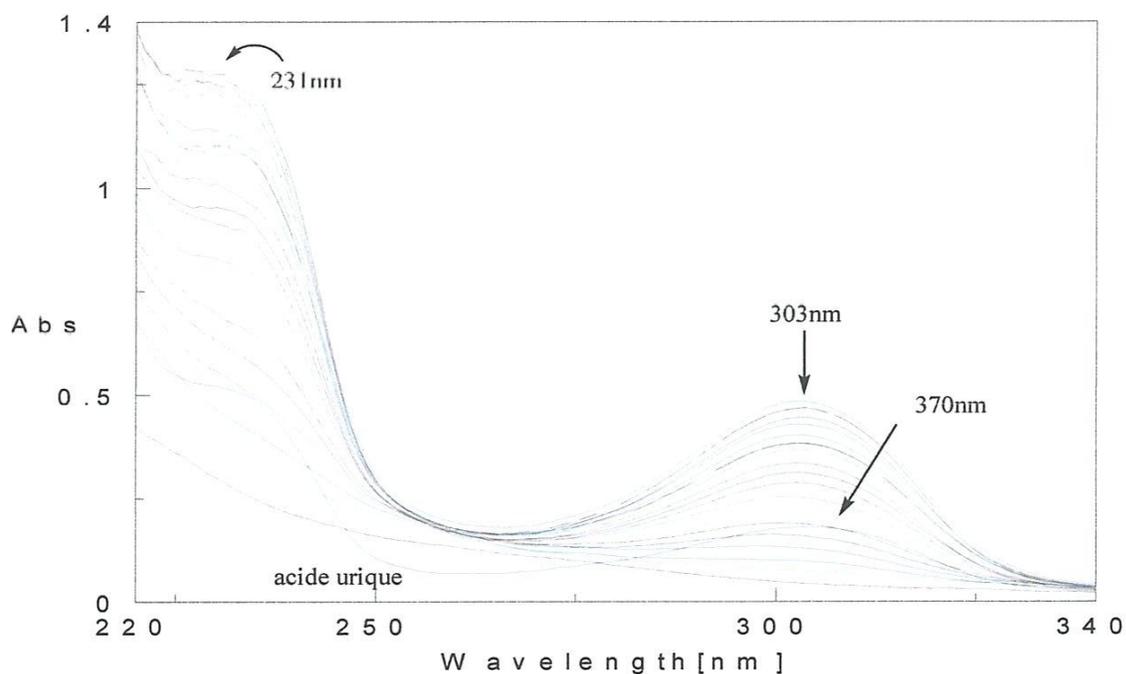


Figure 9 : Spectre UV-Visible du complexe cuivre et de l'acide urique dans le méthanol.

- L'acide urique absorbe dans l'UV à une longueur d'onde $\lambda = 370$ nm.
- L'addition progressive de l'acide urique produit une augmentation de l'absorbance dans la région UV Visible (effet hyperchrome) accompagné par diminution de la longueur d'onde de la bande d'absorption de l'acide urique vers 303 nm puis 231 nm, un effet hypsochrome est observé.
- L'apparence de point isobestique indique la formation d'un équilibre Cu(II) – acide urique, donc la formation d'un complexe.

La figure 10 montre les spectres d'absorptions du mélange Cu(II), acide urique et caféine dans le méthanol.

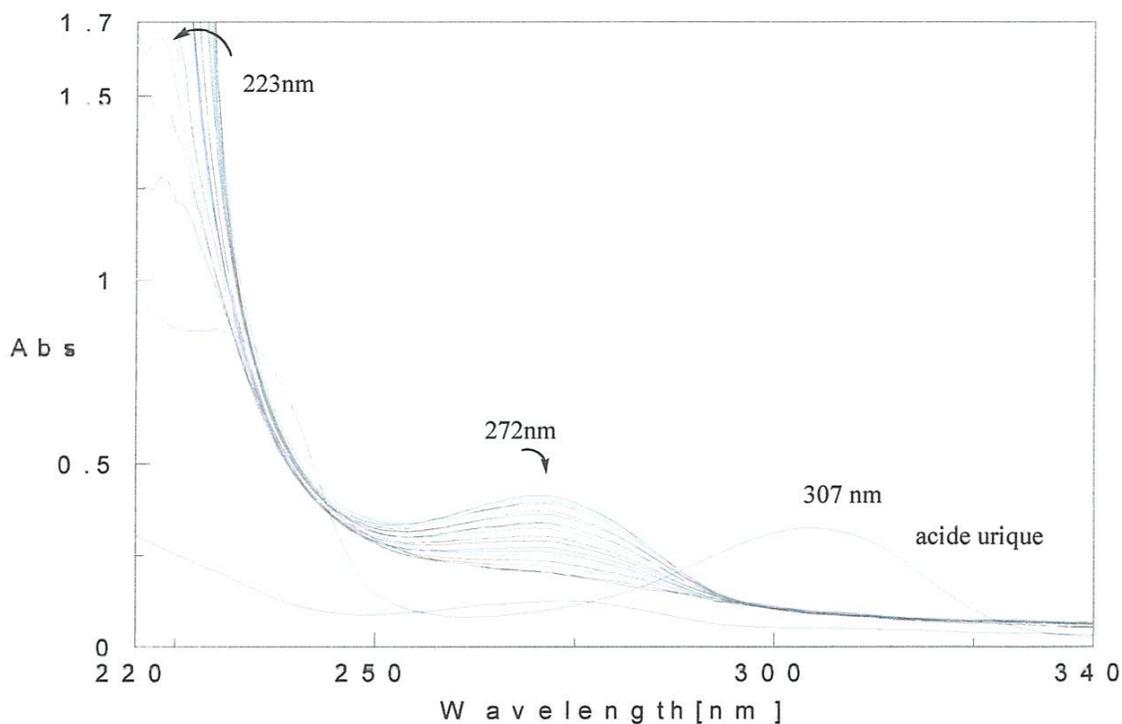


Figure 10 : Spectre UV-Visible du complexe $[Cu(\text{acide urique})_2(\text{caféine})_2]^{2+}$ dans le méthanol.

- Le spectre d'absorption de l'acide urique montre un maximum à 307 nm. L'addition progressive de la caféine produit un effet hyperchrome (augmentation de l'absorbance), avec un déplacement hypsochrome des longueurs d'ondes de 272 nm vers 223nm.
- L'apparence d'un point isobestique indique la formation d'un équilibre Cu(II) – acide urique-caféine, donc la formation de d'un complexe.

III.2.1.2 Calcul des constantes de stabilité :

La constante de formation globale du complexe ML_n est la constante d'équilibre de la réaction formant ML_n à partir de l'atome central et de n ligands. L'équilibre global est représenté comme suit :



Cette réaction se déroule en plusieurs stades et chaque stade est caractérisé par sa constante de stabilité. Un complexe est d'autant plus stable que sa constante de formation globale est élevée. On considère les réactions suivantes où on fixe successivement les ligands :



.....



Les constantes des équilibres successifs, notées K , sont appelées constantes de formation successive.

$$\beta_{1n} = \prod_{i=1}^n K_i$$

Détermination des constantes de stabilité :

Les constantes d'équilibre sont évaluées pour quantifier les équilibres chimiques à partir des mesures spectrophotométriques en mettant en œuvre des techniques numériques.

L'absorbance à une longueur d'onde dans la région visible ou de l'ultraviolet doit obéir à la loi de Beer-Lambert, où il existe un rapport linéaire entre la mesure et la concentration de l'espèce mesurée, soit:

$$A_{\lambda} = l \sum_{i=1}^i \epsilon_{\lambda} c_i$$

où l est la longueur du chemin optique, ϵ_{λ} est l'absorptivité molaire (le coefficient d'extinction molaire) à chemin optique unitaire à la longueur d'onde λ de l' $i^{\text{ème}}$ espèce chromophore à concentration c_i . Cette formulation reconnaît que, sauf les cas simples, plusieurs espèces peuvent absorber la lumière à une même longueur d'onde, ce qui nécessite la détermination simultanée de la concentration et de ϵ_{λ} pour chaque espèce.

Puisqu'avec une seule mesure, il n'est pas possible de déterminer plus qu'un paramètre, il faut avoir soit pour un même échantillon des mesures d'absorbance à plusieurs longueurs d'onde qui dépendront d'une même valeur de la constante d'équilibre pour ainsi cerner le ou les ϵ_{λ} inconnus, soit plusieurs échantillons à différentes concentrations relatives en réactifs dont les mesures d'absorbance dépendront des mêmes valeurs d' ϵ_{λ} à la même longueur d'onde pour ainsi cerner la constante d'équilibre inconnue, soit plusieurs échantillons

examinés à plusieurs longueurs d'onde. On aura $N_C N_\lambda$ mesures d'absorbance provenant de N_C solutions (à concentrations relatives différentes) mesurées à N_λ longueurs d'onde, pour évaluer au pire $N_E(1+N_\lambda)$ inconnus provenant de N_E espèces chromophores associées à $N_E N_\lambda$ valeurs d' ϵ et N_E constantes d'équilibre. Il serait donc souhaitable d'obtenir indépendamment les valeurs d' ϵ des réactifs isolés (et/ou des produits isolés) et/ou d'évaluer indépendamment, si possible, certaines des constantes d'équilibre, pour ainsi réduire le nombre total d'inconnus par détermination. De toute façon, il faut s'organiser pour avoir autant (ou plus) de données que d'inconnus (au pire $N_E N_\lambda \geq N_E(N_\lambda + 1)$). On se limite en général à un petit nombre de longueurs d'onde choisies pour bien répondre aux changements des concentrations des espèces chromophores, surtout aux λ_{max} des réactifs purs ou produits isolés.

L'algorithme de calcul des constantes d'équilibre utilisé dans le logiciel implique la séquence suivante :

1. Commencer par un ensemble des connus et constantes de protonation ou de stabilité globales estimées.
2. Calculer la fonction objective (somme des carrés, U) comme dans l'équation suivante :

$$U = \sum_{i=1} W_i r_i^2$$

Où W est un groupe (diagonale) et r est le poids résiduel égal à la différence entre les valeurs observées et calculées.

3. Modifiez les constantes de protonation ou de stabilité inconnus et répéter les calculs jusqu'à ce qu'aucune réduction supplémentaire de U.

$$\sigma = (U / n - p - n)$$

Où $np-n$, le nombre de points de données, moins le nombre de paramètres est la valeur moyenne de la fonction objective.

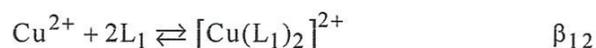
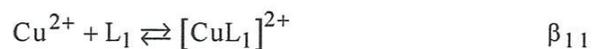
Lorsque des erreurs systématiques sont présentes, la somme pondérée carrés sera plus que $np- n$. Une bonne pratique cherche à réduire les erreurs systématiques à un niveau où ils sont petits par rapport à des erreurs aléatoires. Le programme possède un centre pour calculer les pondérations basées sur les estimations des erreurs expérimental.

4. À la fin, en fournissant les valeurs de $\log\beta$ calculées avec les écarts-types, ils peuvent être acceptés comme des résultats finals.

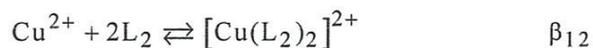
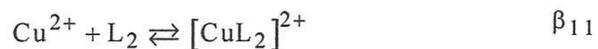
Résultats :

L'exploitation mathématique des spectres expérimentaux par le programme donne les valeurs de β de chaque complexe formé.

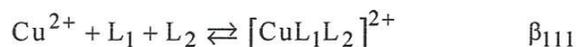
- Pour les complexes C(II)-caféine :



- Pour les complexes C(II)-acide urique :



- Pour les complexe mixte C(II)-acide urique-caféine :



L₁ : caféine

L₂ : acide urique

Les valeurs de log β et β de chaque complexe sont résumées dans le tableau suivant :

complexc	$[\text{CuL}_1]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{L}_1)_2]^{2+}$	$[\text{CuL}_2]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{L}_2)_2]^{2+}$	$[\text{CuL}_1\text{L}_2]^{2+}$
log β	3,20	5,40	3,90	6,20	8,62
β	$10^{3,2}$	$10^{5,4}$	$10^{3,9}$	$10^{6,2}$	$10^{8,62}$

Tableau 3 : Les constantes de stabilité des complexes.

- Les constantes de stabilité des complexes du rapport 1 : 2 ($[\text{Cu}(\text{L}_1)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2]^{2+}$) sont élevées par rapport à celles du rapport 1 : 1 ($[\text{Cu}(\text{L}_1)]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{L}_2)]^{2+}$).
- La constante de stabilité du complexe des ligands mixtes $[\text{CuL}_1\text{L}_2]^{2+}$ est plus élevée que toutes les autres.

III.2.2 La spectrométrie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition et les différents groupements fonctionnels d'un échantillon.

Cette technique permet de savoir s'il y a complexation ou non, par comparaison du spectre du ligand libre avec celui du complexe obtenue. En effet, s'il y a complexation on observe un déplacement de certaines bandes.

Appareillage :

La spectrophotométrie infrarouge est adaptée aux mesures du spectre dans la région de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} ou éventuellement jusqu'à 200 cm^{-1} .

Le spectre est généralement présenté sous forme de $T=f(\bar{\nu})$ où $\bar{\nu}$ correspond au nombre d'onde en (cm^{-1}). La transmittance T étant le rapport de l'intensité du rayonnement transmise à celle du rayonnement incident.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Où I_0 : Intensité du rayonnement incident.

I : Intensité du rayonnement transmis.

Pour notre cas, nos mesures ont été réalisées au laboratoire de Génie Chimique de l'Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de fourrier (**FTIR-8201 PC**).

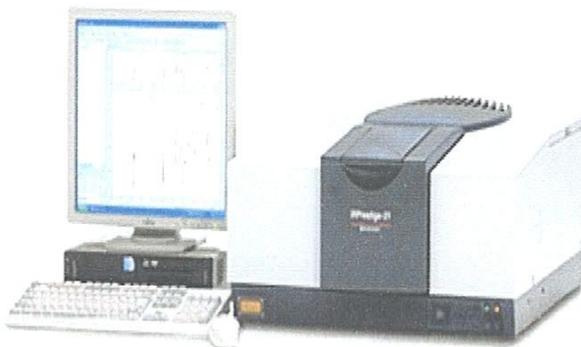


Figure 11 . Spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR).

Mode opératoire :

- Procéder à la mise en marche du spectrophotomètre 30 minutes avant son utilisation pour assurer sa stabilité.
- L'échantillon solide doit être préparé sous forme de pastille de KBr, transparent à la radiation IR. Pour cela suivre les opérations suivantes :
 - Nettoyer les différents accessoires nécessaires à l'aide du chloroforme, et les laisser sécher dans l'étuve pendant quelques minutes.
 - Triturer 1mg à 2 mg de la substance à examiner avec 300 mg de bromure de potassium (KBr) qui doit être finement pulvérisé et desséchée ; ces quantités suffisent généralement pour préparer une pastille d'un diamètre de 13 mm qui doit être translucide et uniforme.

- Broyer soigneusement le mélange, étendez-le uniformément dans une matrice spéciale et soumettez-le sous vide à une pression 10 tonnes, on obtient ainsi une pastille translucide qu'on met dans le porte échantillon solide puis dans la cellule d'échantillonnage du spectrophotomètre.

III.2.2.1 Spectres IR :

Le spectre FTIR de la caféine est représenté sur la figure suivante :

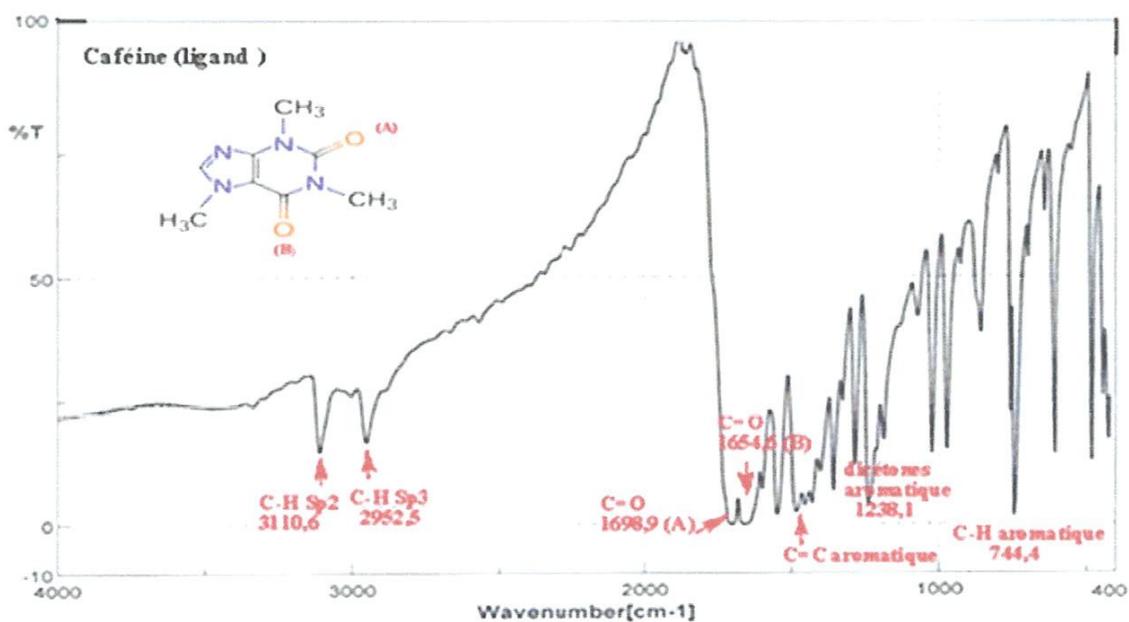


Figure 12 : Spectre FTIR de la caféine

Les principales bandes d'absorption FTIR (en cm^{-1}) de la caféine (ligand) sont représentées dans le tableau suivant :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Intensités des bandes
744,4	C-H aromatique	Fortement intense
1238,1	Dicétones aromatiques	Moyennement intense
1484,9	Liaison C=C aromatique	Moyennement intense
1654,6	Vibration de C=O conjuguée (B)	Fortement intense
1698,9	Vibration de C-O (A)	Fortement intense
1357,6	Vibration de C-N	Moyennement intense
2952,5	C-H Sp^3	Faiblement intense
3110,6	C-H de valence Sp^3	Faiblement intense

Tableau 4 : Attribution des bandes IR de la caféine.

- La bande à $744,4 \text{ cm}^{-1}$ est due à la liaison C-H aromatique.
- La bande à $1234,4 \text{ cm}^{-1}$ est due à dicétones aromatique C=O.
- La bande à $1485,1 \text{ cm}^{-1}$ est due à la liaison C=C aromatique.

- La bande à $2954,7\text{ cm}^{-1}$ est due à la liaison C-H Sp^3 et la bande à 3112 cm^{-1} est due à la liaison C-H Sp^2 sont faiblement intenses.
- Deux autre bandes sont caractéristiques de la caféine (car elles sont fortement intenses) sont :
 - Une bande à $1654,6\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration de C=O conjuguée (B).
 - L'autre bande à $1701,1\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration de C=O conjuguée (A).

La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les valeurs obtenues de la littérature permet de confirmer la pureté de la caféine utilisée dans ce travail.

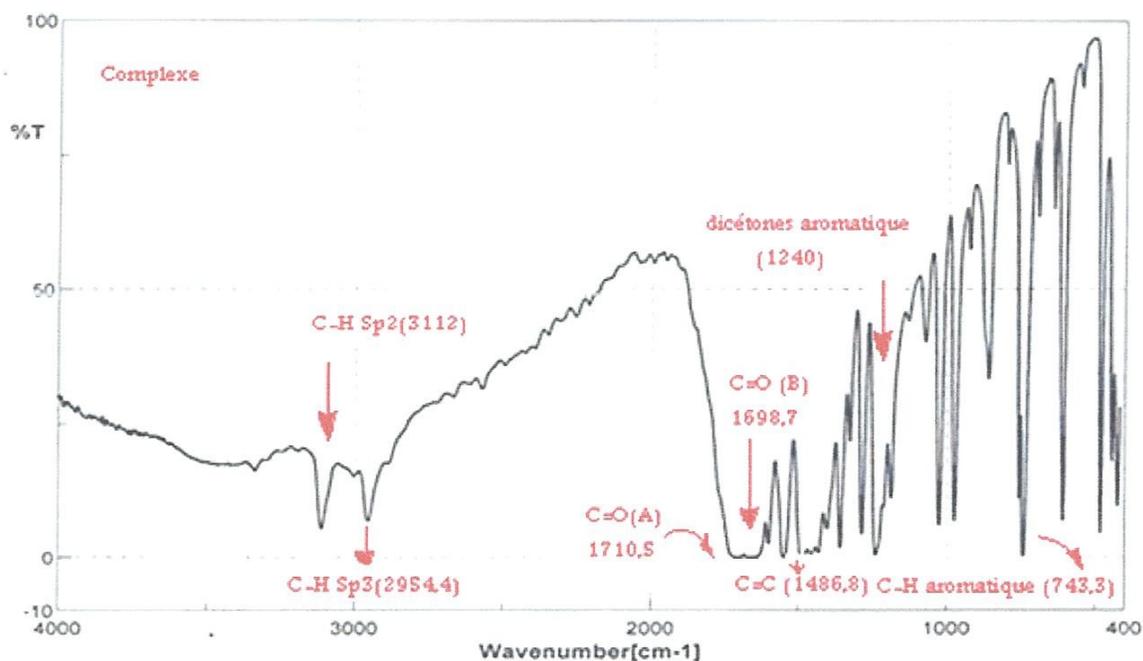


Figure 13 : Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{caféine})_2]^{2+}$ en pastille de KBr.

La figure représente le spectre IR-TF du complexe. Les valeurs des fréquences des principales bandes caractéristiques du complexe sont rassemblées dans le tableau suivant :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Intensités des bandes
743,3	C-H aromatique	Fortement intense
1240	Dicétones aromatique	Fortement intense
1486,8	Liaison C=C aromatique	Fortement intense
1698,7	Vibration de C=O conjuguée (B)	Fortement intense
1710,5	Vibration de C=O (A)	Fortement intense
1359,8	Vibration de C-N	Fortement intense
2954,4	C-H Sp^3	Faiblement intense
3112	C-H de valence Sp^3	Faiblement intense

Tableau 5 : Attribution des bandes FTIR du complexe.

Suite à l'interaction donneur-accepteur (ligand-métal) les bandes principales des réactifs apparaissent plus au moins modifiées dans le complexe formé. Ces modifications relevées touchent les valeurs des fréquences ou/et les valeurs des intensités des signaux.

La comparaison de spectre de ligand (caféine) avec celui du complexe correspondant constitue une preuve supplémentaire de la formation du complexe organométallique (cuivre-caféine).

L'examen du spectre IR du complexe en comparaison avec ce de ligand correspondant a permis de relever les points suivants :

- L'interaction entre les molécules de la caféine avec celles du chlorure de cuivre(II) comme accepteur entraînent une diminution des fréquences de vibration de quelques pics : la fréquence de vibration C-H aromatique (743 cm^{-1}) dans le complexe, par contre elle déplacée vers $744,4 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de la caféine.

- Dans le spectre de la caféine libre les bandes caractéristiques (C=O) sont apparait à 1698 cm^{-1} et à 1654 cm^{-1} , tandis que dans le complexe elle déplacée vers 1710 et 1698 cm^{-1} avec diminution d'intensité des signaux.

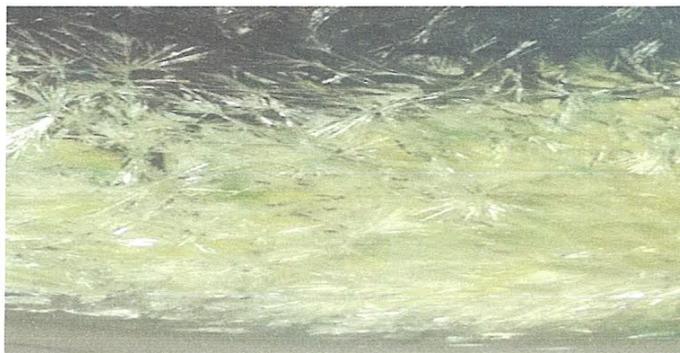
III.3 Essais préliminaires avec d'autres ligands :

En plus du travail entamé, nous avons effectué des essais préliminaires où nous avons élargi la liste des ligands L_2 . L'étude thermodynamique n'a pas été menée en raison de la période courte du stage. Ainsi nous avons procédé à la synthèse de plusieurs complexes entre le cuivre, la caféine en présence de ligands : l'acide salicylique, l'acide sulfosalicylique et les hydrogénophosphate.

Les complexes ont été préparés de la même manière que les complexes précédents.

○ **Complexe $[\text{Cu}(\text{acide salicylique})_2(\text{caféine})_2]^{+2}$**

Après une évaporation lente d'un mois des cristaux jaunes ont été formés.



○ **Complexe $[\text{Cu}(\text{acide 5-sulfosalicylique})_2(\text{caféine})_2]^{+2}$**

La solution est laissée à température ambiante, après une évaporation lente (20 jours), un précipité bleu a été formé.

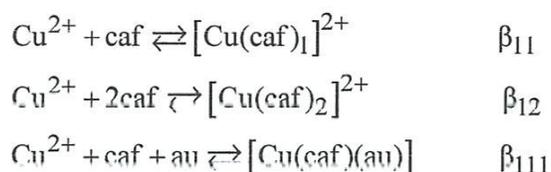


Conclusion

Le travail mené est lié à l'étude des interactions ion-molécule conduisant à la formation de complexes de coordination. Le ligand choisi est la caféine, molécule dont la structure est analogue à celles des carbènes N-hétérocycliques ligand caractérisé par son grand pouvoir complexant en raison de leur structure particulière.

La complexation de Cu^{2+} par la caféine en absence et en présence de l'acide urique en milieu de méthanol a été effectuée par spectrophotométrie UV-Vis dans le domaine 400-220 nm à 20°C. Les valeurs des constantes de stabilité successives apparentes par des méthodes se basant sur la régression non linéaire.

Les résultats obtenus montrent que pour la caféine seule le complexe de stœchiométrie 1:2 est plus stable que le complexe 1:1. La présence de l'acide urique renforce davantage cette stabilité.



Avec $\beta_{111} > \beta_{12} > \beta_{11}$

Le complexe Cu^{2+} - caféine le plus stable a été synthétisé et caractérisé par FTIR où les spectres présentent des modifications en nombre d'onde et en intensité des pics les plus importants.

Références bibliographiques

- 1) P. GOUZERH, A. PROUST, F.AVERSENG, S. BLANCHARD, X. CARRIER, L. DELANNOY, C. DESMARETS, B.HASENKNOPF, S.GATARD, F. LAUNAY, C. ROUX, C. TRAIN, R.VILLANNEAU, « Introduction à la chimie organométallique » ; Université Pierre & Marie Curie, 2007-2008.
- 2) VINCENT CESAR et STEPHANE BELLELIN -LAPONNAZ, «Les carbènes N-hétérocycliques De formidables ligands pour la chimie organométallique » ; l'actualité chimique, janvier 2009.
- 3) LAURE BENHAMOU, thèse de doctorat, « Ligands carbènes N-hétérocycliques : de la complexation sur le ruthénium(0) aux carbènes anioniques » ; Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.
- 4) F. GLORIUS, « N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis », Topics in Organometallic Chemistry; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2006.
- 5) EL AMANE MOHAMED and EL HAMDANI HICHAM, « Synthesis and Characterization of caffeine Complexes » ; Research Journal of Chemical Sciences, February 2014.
- 6) SHAYMA A. SHAKER, YANG FARINA, SADIA MAHMMOD et ESKENDER MOHEAN, « Synthesis and Characterization of Mixed Ligand Complexes of Caffeine » ; Sains Malaysiana, 2010.
- 7) ANNE-AMANDINE DEROIX, thèse de doctorat, «stabilité physique et désordre orientationnel dans un cristal à usage thérapeutique : la caféine » ; université de Lill 1,2009.