

Abréviations

BTAH : benzotriazole
L : ligand
L-M : ligand-métal
 C_L : concentration de ligand
 C_M : concentration de métal
CMC : concentration micellaire critique
DLS : diffusion de lumière dynamique
DMF : diméthylformamide
DMSO : diméthylsulfoxyde
DT : diffusion de translation
KPS : persulfate de Potassium
NBS : *N*-bromosuccinimide
OLEDs : diode électroluminescente organique
OTf : triflate
PDI : polydispersité
PM : photomultiplicateur
SEM : microscopie électronique à balayage
SDS : dodécyl sulfate de sodium
TA : température ambiante
 T_f : température de fusion
VBC : chlorure de vinylbenzyle

Table des matières

Introduction Générale	2
------------------------------------	----------

CHAPITRE I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Introduction	6
I.2. Décontamination des eaux polluées des ions métalliques.....	6
I.3. Immobilisation de chélates sur les polymères insolubles	7
I.3.1. Synthèse des polymères supports.....	8
I.3.2. Les différentes classes de chélates sélectifs immobilisés sur les polymères insolubles	11
I.3.2.a Les ligands à base d'amines	12
I.3.2.b. Les ligands à base d'hétérocyclique azoté	12
I.3.2.c. Les ligands amidoximes	14
I.3.2.d. Les ligands dithizones.....	14
I.3.2.e. Les Ligands contenant des acides carboxyliques et des acides hydroxamiques	14
I.3.2.f. Ligands à base d'éthers couronnes	15
I.3.2.g. Ligands à base de phénol.....	16
I.3.2.h. Ligands à base de phosphore	17
I.3.3. Les 1,2,3-triazoles comme agents complexants.....	17
I.3.3.a. Définition.....	17
I.3.3.b. Ligands à base de [1,2,3]-triazole.....	19

I.3.3.c. Applications des complexes à base de 1,2,3-triazoles.....	22
I.4. Toxicité des nanoparticules.....	26

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES MONOMÈRES

II.1. Stratégie de synthèse.....	30
II.1.1. Synthèse des produits de départ	30
II.1.1.a. Les aryl azides.....	30
II.1.1.b. Synthèse des (1-(4-X-phényl), 1 <i>H</i> -[1,2,3]-triazole)-4-méthanol	31
II.1.2. La synthèse de 1-(4-X-phényl)-1 <i>H</i> -[1,2,3]-triazole-4(4-vinylbenzyloxy)méthyl (3a-d).....	32
II.1.3. Synthèse des 1- (4-X-phényl)-1<i>H</i>-[1,2,3]-triazole-4-vinyl.....	33
II.1.3.a. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1 <i>H</i> -[1,2,3]-triazole-4-bromométhyl (4a-d).....	34
II.1.3.b. Synthèse des ylures de triphénylphosphoniums (5a-d).....	35
II.1.3.c. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1 <i>H</i> -[1,2,3]-triazole-4-vinyl	35
II.1.4. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1<i>H</i>-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl acrylates.....	36
II.1.4.a. Synthèse du 1-chlorure d'acide acrylique (<u>7</u>)	36
II.1.4.b. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1 <i>H</i> -[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl acrylates (8 a-d)	37
II.1.5. Autres monomères complexants à base de chlorure de vinylbenzyle	37
II.1.5.a. Synthèse de la 3-aminopyridine- <i>N</i> -4-vinylbenzyle (<u>9</u>).....	37
II.1.5.b. Synthèse du <i>N</i> -(4-vinylbenzyl)-4-méthyl- <i>N</i> -(pyridin-3-yl) benzènesulfonamide (<u>11</u>).....	38
II.1.5.c. Synthèse du 2-méthylamine pyridine- <i>N</i> -(4-vinylbenzyle) (<u>12</u>)	39

II.2. Complexation des ions cuivre (II) par les dérivés [1,2,3]-triazoles	39
II.2.1. Complexe Cu^{2+} - 1-(4-bromophényl)-1 <i>H</i> -[1,2,3]-triazole-4(4-vinylbenzyloxy) méthyl (3d)	39
II.2.2. Complexe du dérivé 1-(4-bromophényl)-1 <i>H</i> -[1,2,3]-triazole-4-vinyl (6d).....	41
II.2.3. Complexe du dérivé 1-(4-bromophényl)-1 <i>H</i> -[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl acrylate (8d).....	42

CHAPITRE III : POLYMERISATION DE LIGANDS

III.1.Introduction	46
III.2. Principales étapes de la polymérisation en émulsion	46
III.3. Caractérisation des particules.....	47
❖ Définition de DLS	47
❖ Taux de conversion	49
III.4.Résultats	49
❖ Homopolymère.....	49
❖ Copolymères Styène - 8d	51
III.5. Etude de la complexation de l'homopolymère par spectroscopie ultraviolet-visible	56
❖ Cuivre.....	57
❖ Cobalt.....	59
❖ Nickel.....	61
III.6.Spectre infrarouge.....	63

III.7. Caractérisation de la taille des particules des latexes complexés par le métal Cu^{2+}	
.....	65

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1.Généralités.....	68
IV.2.Modes opératoires et identifications spectroscopiques	69
Conclusion Générale	88
Références.....	90

Introduction

Générale

Introduction Générale

La pollution de l'eau par les métaux lourds est une source de préoccupation environnementale importante. Les métaux lourds posent de graves risques sanitaires du fait de leur entrée dans la chaîne alimentaire par les voies anthropiques. Les métaux lourds sont classés comme substances toxiques persistantes puisqu'ils ne peuvent être rendus inoffensifs par les processus chimiques ou biologiques d'assainissement.

Durant les dernières décennies, le concept d'immobilisation de ligands sur un polymère support est apparu comme une technique efficace pour l'élimination des métaux lourds et cela en raison de la grande efficacité des polymères ligands, la facilité de leur manipulation, la disponibilité des différents adsorbants, la réutilisabilité des matériaux et le rapport coût-efficacité. Toutefois, l'activité de ces matériaux dépend fortement de l'accessibilité des sites actifs et est souvent limitée par la diffusion. Des efforts considérables ont été ainsi déployés pour développer de nouveaux supports polymères possédant une meilleure accessibilité, sélectivité et pouvoir complexant.

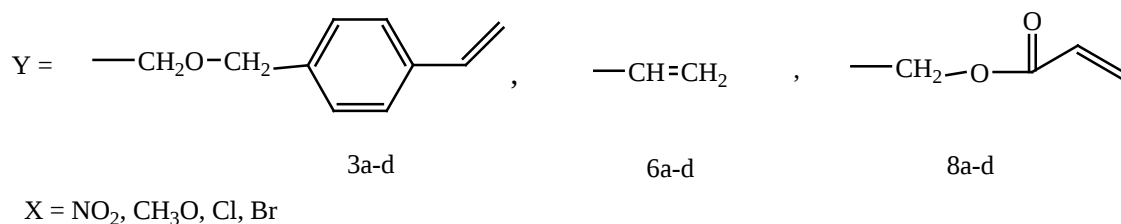
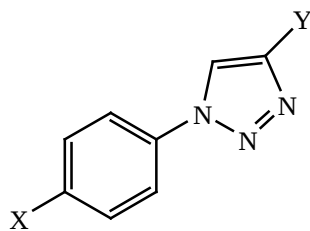
Des travaux auteurs réalisés au laboratoire ont montré l'intéressante des ligands organiques contient un hétérocycle triazolique.^{1,2}

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce sujet de thèse. Dans un premier temps, nous avons préparé différents monomères chélatants portant un cycle 1,2,3- triazolique. Le choix de ce ligand s'explique par le pouvoir complexant connu de cet hétérocycle azoté vis-à-vis des métaux et ce, du fait de la présence des doublets électroniques libres des atomes d'azotes. Les structures préparées possèdent différentes fonctions polymérisables (styrène, vinyle et acrylate). L'ensemble des molécules ont été caractérisées par IR et RMN.

Le schéma ci-dessous englobe les molécules synthétisées lors de ce travail.

¹ F.Z.Zradni, thèse de magister, Université d'Oran. (2000).

² M.Belaidi, thèse de magister, Université d'Oran. (2007).



Une étude préliminaire du pouvoir complexant de quelques ligands vis-à-vis du cuivre a été menée par spectroscopie infrarouge.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons pris le 1-(4-bromo-phényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl acrylates (8d) comme monomère modèle pour mener l'étude de la polymérisation en émulsion. Nous avons ainsi préparé l'homopolymère correspondant ainsi que les copolymères avec le styrène contenant différentes concentrations en monomère chélatant. Une étude systématique sur l'effet de l'ajout d'un tensioactif durant le processus de polymérisation a été menée.

Les latexes obtenus ont été caractérisés par RMN du proton et IR et les tailles des particules correspondantes ont été mesurées par diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Par la suite, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement complexant du latex à base d'homopolymère vis-à-vis des ions de cuivre, cobalt et nickel par spectroscopie infrarouge et UV-Visible et par DLS.

Ce mémoire sera ainsi articulé autour de trois chapitres :

Dans le chapitre I sera décrit l'état de l'art sur les procédés d'immobilisation de chélates sur les polymères insolubles. Nous présenterons les différentes classes de chélates utilisées et notamment les ligands à base de [1,2,3]-triazole.

Le second chapitre sera consacré à la description des différentes stratégies de synthèse utilisées pour accéder aux monomères. Nous présenterons aussi les résultats d'une étude préliminaire sur leurs comportements complexants vis-à-vis du cuivre.

Le troisième chapitre sera dédié d'une part, à l'étude la polymérisation en émulsion d'un des ligands synthétisés (synthèse et caractérisation) et d'autre part, à déterminer le pouvoir chélatant d'un des latexes en présence de solutions aqueuses de Cu^{2+} , Co^{2+} ou de Ni^{2+} .

Les modes opératoires et les caractérisations spectroscopiques des produits obtenus seront regroupés dans la partie expérimentale.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées.

Chapitre I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Introduction :

Les métaux lourds présentent un risque important pour l'environnement car, contrairement à de nombreux polluants, ils ne subissent pas de dégradation au cours du temps et ne peuvent être rendus inoffensifs *via* les processus d'assainissements chimiques ou biologiques classiques. De plus, ils posent des risques sanitaires sérieux même en quantités très faibles du fait de leur bioaccumulation notamment, dans les écosystèmes aquatiques et par l'entrée dans la chaîne alimentaire *via* des voies anthropogènes. Le devenir de ces métaux dans l'environnement évolue en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (température, pH et concentration).³ La mobilité des métaux se traduit par le passage de la forme colloïdale et particulaire à la forme dissoute (ionique) et inversement.

Dans les milieux aqueux, les métaux sont présents sous différentes formes chimiques. Les éléments et composés chimiques inorganiques (anions tels que les carbonates, chlorures et hydroxydes) et organiques (e. g. composés formant la matière organique dissoute) présents dans ces milieux constituent des ligands capables de complexer les ions métalliques. C'est ce que l'on appelle complexation inorganique dans le premier cas et complexation organique dans le second.

Les métaux, en solution aqueuse, subissent un phénomène de solvatation. Ils fixent autour de leurs atomes, plus ou moins fortement, des molécules d'eau. Certains de ces composés ainsi formés peuvent être stables; les liens entre l'ion et les molécules d'eau sont alors, de véritables liaisons chimiques. C'est par exemple le cas de l'hydrate de cuivre $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

La matière organique (MO)⁴ est aussi connue pour jouer un rôle important dans la chimie des polluants puisqu'elle a la capacité de former des complexes avec les métaux. Les métaux peuvent être complexés par les substances composant la MO et plus particulièrement par les sites carboxyliques, azotés et sulfurés qui s'y trouvent.

I.2. Décontamination des eaux polluées des ions métalliques :

Parmi les diverses méthodes utilisées pour l'extraction des métaux de l'eau, l'extraction par solvants (liquide-liquide) et l'utilisation de résines échangeuses d'ions sont de loin les techniques les plus courantes. L'extraction par les solvants induit un contact entre l'eau contaminée et l'extractant organique liquide insoluble dans l'eau. Cet extractant est capable

³ U.Forters, G.T.W.Wittman, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag: New-York. 289, (1979).

⁴ Les matières organiques dissoutes (MOD) sont essentiellement à base de substances humiques : composés macromoléculaires complexes produits par la dégradation biologique et chimique des résidus de plantes et d'animaux tels que les polysaccharides, les acides organiques hydrophiles, les acides gras aliphatiques, les protéines...

d'échanger les ions ou de former des chélates avec l'ion métallique. Par simple mélange des deux phases, les ions métalliques sont transférés vers la phase organique d'où ils seront récupérés avec une solution appropriée. Cette technique présente l'avantage de mettre en jeu des cinétiques d'échanges rapides et une forte sélectivité aux métaux ciblés. La solubilité aqueuse même limitée des extractants et des solvants constitue toutefois un inconvénient majeur et ce, du fait du surcoût qui résulte de la perte de ces réactifs mais aussi du fait de la contamination des eaux avec des agents organiques potentiellement toxiques. Cette technique n'est pas recommandée pour les solutions diluées en métaux puisqu'elle nécessite, dans ce cas, des volumes importants d'extractants.

Les résines échangeuses d'ions opèrent selon le même principe. Les résines contiennent des groupements fonctionnels capables de complexer ou d'échanger des ions avec les ions métalliques. Ces groupements sont liés de manière covalente à un polymère insoluble ; il n'y a donc pas de perte d'agents d'extraction dans la phase aqueuse. Les résines peuvent être régénérées et réutilisées en processus continu.⁵ Un inconvénient des résines d'échange ionique peut être leur cinétique plus lente comparée à celle de l'extraction par solvants.⁶

L'augmentation de la porosité de la résine, la diminution de la taille des particules ou la réticulation peuvent aider à améliorer la cinétique en augmentant l'accessibilité des ligands (supportés sur les polymères) aux ions métalliques.

I.3. Immobilisation de chélates sur les polymères insolubles :

Le concept d'immobilisation d'agents ou de « sondes » sur des supports polymères pour des applications en chimie et biologie suscite de plus en plus d'attention. L'immobilisation d'agents complexants sur des polymères insolubles permet d'accéder à des matériaux de choix pour l'élimination de cations métalliques des solutions aqueuses. Les avantages majeurs de ce type de matériaux sont :

- ❖ Faciles à transporter.
- ❖ Elimination des cations par traitement chimique.
- ❖ Réutilisabilité.
- ❖ Possibilité d'opérations semi-continues.

⁵ Q. Zhao, R.A.J. Bartsch, *Appl. Polym. Sci.* 57, 1465, (1995).

⁶ L.L.Tavlarides, J.H. Bae, C.K. Lee, *Sep. Sci. Technol.* 22, 581, (1987).

I.3.1. Synthèse des polymères supports :

Les supports polymériques pour les résines échangeuses d'ions sont généralement synthétisés par polymérisation radicalaire en suspension afin d'accéder à des *perles* sphériques facilement utilisables⁷. Des monomères à base de styrène, de chlorure de vinylbenzyle ou d'acrylate sont souvent utilisés en raison de la facilité de post-fonctionnalisation des polymères correspondants avec divers groupements fonctionnels et ce, en utilisant des réactions chimiques assez simples. Il est également possible de polymériser *directement* des monomères contenant des groupements fonctionnels complexants.⁸

Le procédé de polymérisation typique consiste à disperser, dans un réacteur équipé d'une pâle d'agitation, le monomère insoluble dans l'eau en gouttelettes de 10µm à 5mm par agitation rapide dans une phase aqueuse. Un agent stabilisateur est ensuite additionné dont le rôle est d'empêcher l'agglomération des billes de polymère. La proportion du monomère par rapport à la phase aqueuse varie généralement entre 50/50 et 25/75 en poids. On introduit dans le monomère, avant sa dispersion, un amorceur comme le peroxyde de benzoyle qui est soluble en milieu organique.

Il est possible d'ajouter un agent de réticulation. Le monomère en suspension est ensuite polymérisé à une température comprise entre 80 et 110°C. A la fin de la réaction, le polymère se trouve sous la forme de *perles* si le polymère et le monomère sont solubles l'un dans l'autre ou sous forme de granulés s'ils ne le sont pas. En fin de réaction, les perles ou granulés sont lavés pour éliminer les agents stabilisateurs.

La taille des billes est contrôlée par la vitesse d'agitation : une vitesse d'agitation élevée favorise la production de billes de faibles tailles. La porosité peut être introduite dans les billes en utilisant des agents porogènes qui peuvent être de bons solvants pour le polymère, des non-solvants pour celui-ci ou un polymère linéaire. Les tailles des pores varient de 50 angströms (micropores) à plus de 500 angströms (macropores).

⁷ R. Kunin, *Ion Exchange Resins*, 2nd Edition. Wiley and Sons: New York. 1, 466, (1958).

⁸ A. Warshawsky, in: D.C. Sherrington, P. Hodge (Eds), *Synthesis and Separations Using Functional Polymers*. Wiley and Sons: New York. 10, 527, (1988).

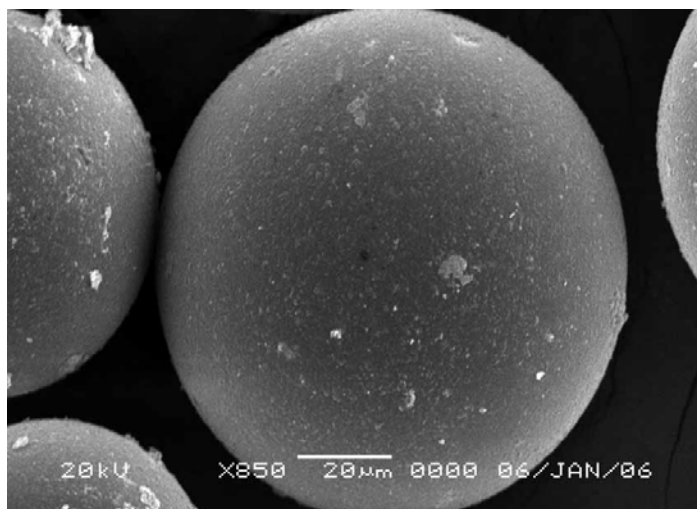


Figure 1: Image en SEM de perles de m-poly (Ethylène glycoldiméthacrylate-vinylimidazole).⁹

L'activité de l'agent complexant supporté sur ses supports polymères dépend toutefois de l'accessibilité du site actif et est souvent limitée par la diffusion. Plusieurs études ont été menées afin de développer de nouveaux supports polymères avec une meilleure capacité, accessibilité et sélectivité.

Dans ce cadre, des travaux récents ont montré que la technique de polymérisation en microémulsion constitue un outil intéressant pour accéder à de nouvelles suspensions stables de particules complexantes ultrafines (diamètre < 30 nm) appelées microlatexes ou nanolatexes de surfaces spécifiques supérieures à 400-500 m²/g pour des tailles de 10-15 nm.^{10,11,12} Ces particules peuvent être aisément fonctionnalisées.

Ces nanoparticules présentent l'intérêt d'être hyper-réactive. Cette propriété est liée à l'énergie libre de surface : Lorsqu'une particule se trouve à l'échelle nanométrique, une part bien plus importante des atomes est exposée à la surface, ce qui conduit à un excès important d'énergie libre de surface. Plusieurs moyens peuvent lui permettre alors d'atteindre l'état correspondant à un minimum d'énergie libre : a) l'adsorption de solutés, b) l'agrégation, c) le changement de structure ou d) l'amorphisation de la surface.¹³ Il semble que l'hyper-réactive puisse être associée à une taille critique correspondant à un changement radical des propriétés

⁹ S.Senel, L.Uzun, A.Kara, A.Denizli, *Journal of Macromolecular Science w, Part A: Pure and Appl. Chem.* 45, 635–642, (2008).

¹⁰ (a) F.Candau, in :P.Kumar, K.L.Mittal (Eds),*Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker: New York. 679, (1999). (b) F.Candau, in :C.M.Paleos (Ed.), *Polymerization in organized media*, Gordon and Breach Publishers: Philadelphia. 215, (1992).

¹¹ M.Antonietti, B.Basten, S.Lohmann, *Macromol. Chem.Phys.* 196, 441, (1995).

¹² I.Capek, *Adv.Colloid Interface Sci.* 80, 85, (1999).

¹³ M.Auffan, H.J.Shipley, S.Yean, A.T.Kan, and al. *Nanomaterials as Adsorbents*. In: M.R.Wiesner and J.Y.Bottero, Eds. *Environmental Nanotechnology*, Mc Graw Hill. 155–203, (2007).

superficielles d'une particule. Les réactions de surface des systèmes composés de nanoparticules sont d'autant plus nombreuses par unité de poids que la surface développée des nanoparticules est grande.

Parmi les nanoparticules complexantes décrites, nous pouvons citer les travaux de **Larpen** et **al** sur l'élaboration de nanoparticules fonctionnalisées par le cyclam et ce, à partir du macrocycle polymérisable (2) (figure 2, voie A)¹⁴. Ces particules d'un diamètre de 12-20 nm présentent une forte sélectivité aux ions de cuivre. Les résidus cyclam sont distribués entre le cœur et la surface : l'accessibilité du ligand dépend des conditions de polymérisation et de la taille des particules.¹⁴

Plus petites sont les particules, plus élevé sera le rapport surface/volume, plus le ligand sera accessible.¹⁴

Il est aussi possible d'obtenir ces nanoparticules fonctionnalisées par post-greffage (figure 2, voie B). En effet, la post-fonctionnalisation de nanoparticules réactives permet d'ajuster la fonctionnalisation et de contrôler la taille à partir d'un même mélange réactionnel en microémulsion. Les études spectrophotométriques mettent en évidence des propriétés de complexation proches de celles observées en solution démontrant ainsi une remarquable accessibilité du ligand.

Plusieurs autres travaux portant sur ce mode de modification chimique de nanoparticules sont décrits. Nous pouvons en citer la substitution nucléophile de microsphères de polychlorométhylstyrène ou l'utilisation de résines réticulées pour introduire différentes fonctions chimiques par réaction avec des anions nucléophiles ou des amines.^{15,16,17,18,19}

¹⁴ S.Amighoni-Gerbier, S.Desert, T.Gulik-Kryswicki, C.Larpen, *Macromolecules*. 35, 1644, (2002).

¹⁵ R.Altawa, M.I.Burguete, J.C.Frias, E.Garcia-Espana, S.V.Luis, J.F.Miravet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 3589, (2000).

¹⁶ S.Margel, E.Nov, I.Fisher, *J.Polym.Sci. Part A: Polym. Chem.* 29, 347, (1991).

¹⁷ B.Verrier-Charleux, C.Graillat, Y.Chevalier, C.Pichot, A.Revillon, *Colloid. Polym. Sci.* 269, 398, (1991).

¹⁸ S.Itsuno, I.Moue, K.Ito, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 1599, (1992).

¹⁹ M.Camps, M.Chatzipoulos, J.P.Montheard, *J.Macromol. Sci.Rev. Macromol. Chem. Phys.* C22, 343, (1983).

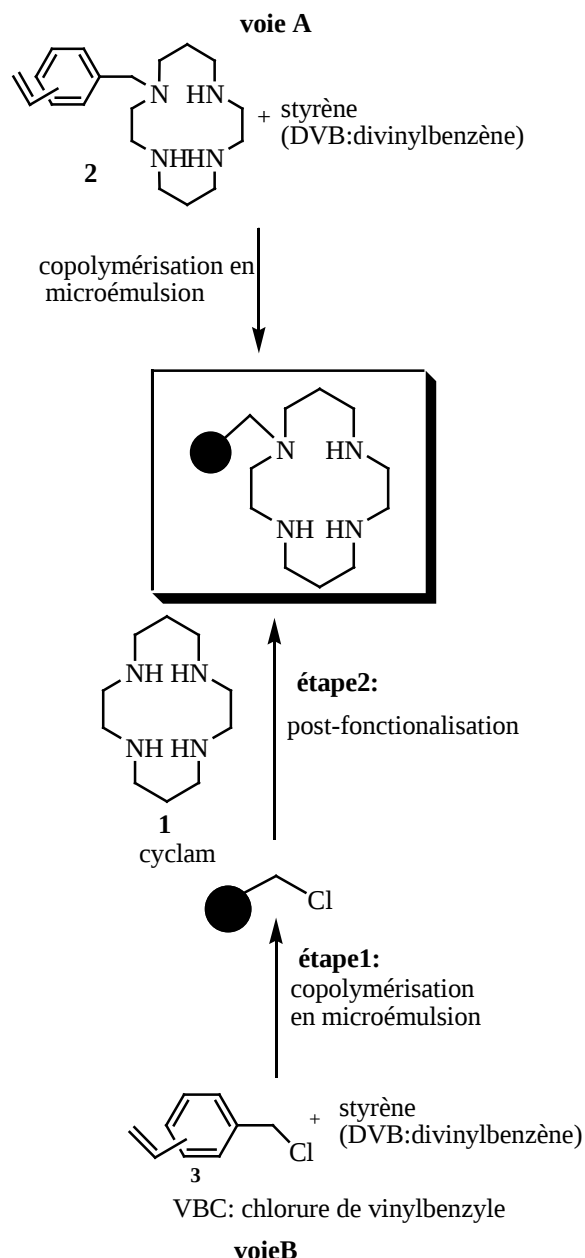


Figure 2 : Nanoparticules fonctionnalisées par le cyclam.

I.3.2. Les différentes classes de chélates sélectifs immobilisés sur les polymères insolubles :

Un nombre important d'agents complexants à faible poids, communément utilisés, ont été immobilisés sur les polymères. Parmi eux, ceux contenant des atomes d'azotes ont suscité un intérêt particulier du fait de leur forte affinité aux cations des métaux de transitions divalents tels que l'oligoéthylènetriamine,^{20,21,22} l'hydrazine, l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine et

²⁰ H.Egawa, and T.Nonaka, *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 1677, (1986).

²¹ F.Svec, *Acta. Polym.* 31, 68, (1980).

²² A.Warshawsky, A.Deshe, G.Rossey, A.Patchornik, *React. Polym.* 2, 301, (1984).

la triéthylènetetraamine. Dans ce qui suit nous présenterons les différentes classes d'agents complexants les plus utilisées dans ce domaine.

I.3.2.a. Les ligands à base d'amines:

Les polymères contenant des ligands amines sont communément utilisés pour la séparation d'ions métalliques. A titre d'exemple, il a été démontré qu'une résine obtenue par la réaction du polyéthylèneimine avec le poly (benzaldéhyde de vinyle) (figure 3) est sélective pour les ions Fe (III) dans une solution contenant les ions Cu (II), Ni (II), Co (II), Fe (II), Mn (II) et Zn (II).²³

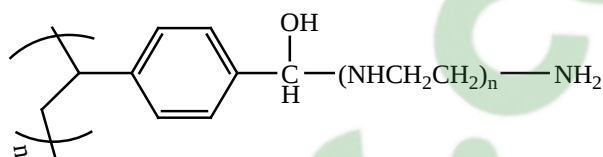


Figure 3 : Poly (éthylèneimine) supporté sur le polystyrène

La résine Wofatit MK 51 (chemie) à base de polystyrène portant des unités méthylaminoglucitol (figure 4) est quand à elle capable d'éliminer les stannates, les germanates, les tellurites, les molybdates et les tungstates des saumures.²⁴

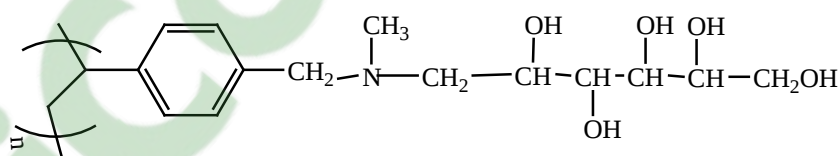


Figure 4 : Polystyrène portant un groupement 1-désoxy-1-(méthylamino)-D-glucitol.

I.3.2.b. Les ligands à base d'hétérocycles azotés:

Une grande variété d'hétérocycliques azotés a été utilisée pour la séparation d'ions métalliques. La résine schématisée dans la figure 5, synthétisée par la réaction de la 1-(2-aminoéthyl) pipérazine avec le poly (chlorure de vinylbenzyle) en est un exemple.²⁵ Elle présente une bonne capacité d'adsorption des ions Au (III), Pt (IV), Ir (IV) et Os (IV) en milieu acide (HCl 0.1M) ainsi que pour les ions Ru (III) et Pd (II) dans une solution HCl 0.5M.

²³ M. Chanda, G.L. Rempel, *React. Polym.* 19, 213, (1993).

²⁴ U. Schilde, H. Kraudelt, E. Uhlemami, *React. Polym.* 22, 101, (1994).

²⁵ C. Yi-Yong, Y. Xing-Zhong, *React. Polym.* 23, 165, (1994).

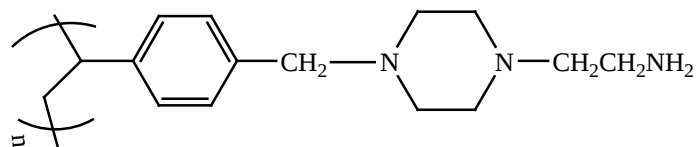


Figure 5: 1 - (2-aminoéthyl) pipérazine supporté sur le polystyrène.

Les résines de poly (méthacrylate de glycidyle) ont été modifiées avec le pyrazole, l'imidazole et le 1,2,4-triazole (figure 6).²⁶ Les trois résines sont capables d'éliminer sélectivement les ions Cu (II) à partir d'une solution contenant les ions Cd(II), Co(II), Ni (II), et Zn (II) à pH > 2.5.

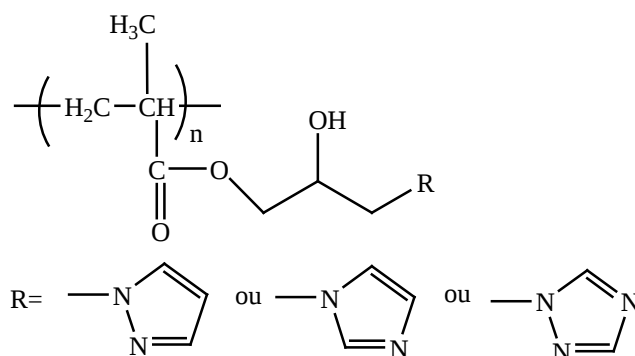


Figure 6: Poly (méthacrylate de glycidyle) contenant des unités pyrazole, imidazole et 1,2,4-triazole.

Le même comportement complexant a été noté pour le polyméthacrylate de glycidyle modifiés avec la 1,3-bis(benzamidazol-2-yl)propylamine (figure 7).²⁷ A pH > 4.5 la résine est aussi capable d'éliminer les ions Zn (II) de la même solution.

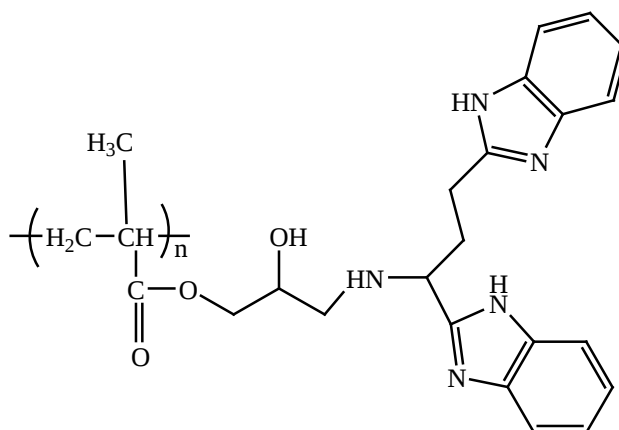


Figure 7: Polyméthacrylate de glycidyle portant des unités 1,3-bis(benzamidazol-2-yl) propylamine.

²⁶ P.M. Van Berkel, W.L.Driessen, J. Reedijk, D.C.Sherrington, A.Zitsmanis, *React. Funct. Polym.* 27, 15, (1995).

²⁷ P.M. Van Berkel, D.J.Dijkstra, W.L.Driessen, J.Reedijk, D.C.Sherrington, *React. Funct. Polym.* 28, 39, (1995).

I.3.2.c. Les ligands amidoxime:

Des fibres de polymères préparées par greffage de l'acrylonitrile sur le polypropylène ont été modifiées avec l'hydroxylamine pour donner les ligands amidoximes (figure 8).²⁸ Le polymère correspondant complexe le Cu (II) à pH= 6 ainsi que les ions U(VI) présents dans l'eau de mer.

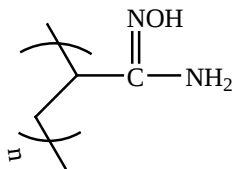


Figure 8 : Polymère amidoxime.

I.3.2.d. Les ligands dithizones:

Le poly (4-vinylpyridine) modifié avec des ligands dithizones (figure 9) s'est avéré avoir une bonne affinité pour les ions Hg (II).²⁹ Le polymère élimine sélectivement les ions Hg (II) à partir d'une solution tamponnée à pH =3 contenant aussi les ions Cd (II) et Zn (II).

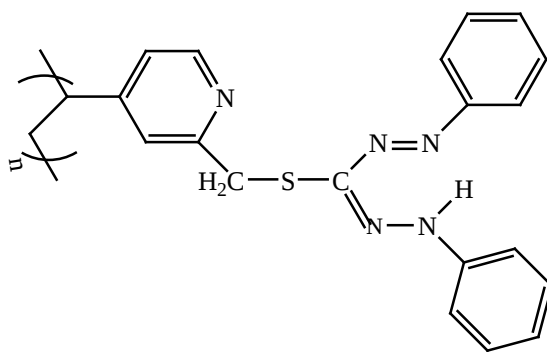


Figure 9: Résine à base de dithizone.

I.3.2.e. Les Ligands contenant des acides carboxyliques et des acides hydroxamiques:

Le polystyrène modifié avec de l'anhydride phtalique *via* la réaction de Friedel-Crafts a permis d'accéder à la résine poly (4-vinyl-2'-carboxybenzophénone) (figure 10).³⁰ Celle-ci présente une forte affinité pour les ions Cu (II) en présence de Cd (II), Ni (II) et Zn (II).

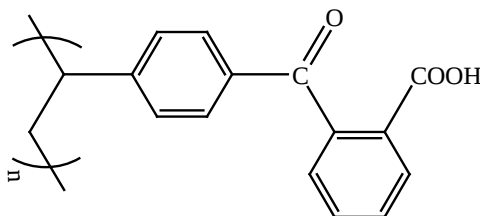


Figure 10: Poly (4-vinyl-2'-carboxybenzophénone).

²⁸ N. Kabay, A. Katakai, T. Sugo, H.J. Egawa, *Appl. Polym. Sci.* 49, 599, (1993).

²⁹ R. Shah, S. Devi, *React. Funct. Polym.* 31, 1, (1996).

³⁰ K..J. Kamble, D.N.J. Patkar, *Polym. Sci., Polym. Chem.* 33, 629, (1995).

La résine poly (acide hydroxamique) a été préparée par la réaction du Poly (4-vinyl-2'-carboxybenzophénone) avec l'hydroxylamine (figure 11).³¹ Elle présente aussi une forte capacité d'adsorption du cuivre (II) et permet d'éliminer sélectivement le Fe (III) parmi les ions Cu (II) et Ni (II) à pH < 4.

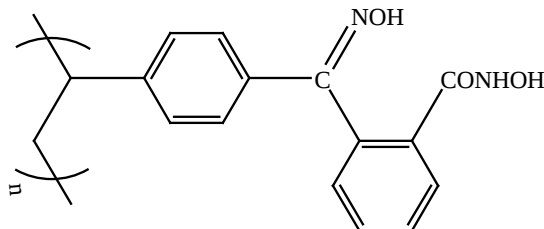


Figure 11 : Résine de poly (acide hydroxamique).

I.3.2.f. Ligands à base d'éthers couronnes:

Un nombre important d'études portant sur l'immobilisation d'éthers couronnes sur des supports polymères ont été décrites et utilisées pour la séparation d'ions métalliques.

Nous présentons à titre d'exemple dans la figure 12 des résines, préparées par polycondensation du dibenzo-18-couronne-6 avec le formaldéhyde, modifiées avec les groupements acides phosphoniques et les esters monoéthyl phosphonates.³ La résine ester monoéthyl phosphonate est sélective à pH < 8 aux ions K (I) en présence des ions Cs (I), Li (I), Na (I) et Rb (I). Elle présente une plus grande affinité pour Li (I) dans la même solution à pH > 8. Les résines acides phosphoniques couronnes sont sélectives à Li (I) à pH > 8.

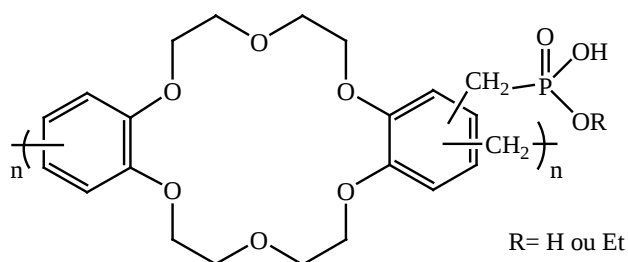


Figure 12: Polymère dibenzo-18-couronne-6 modifié avec un monoester phosphonate ou un acide phosphonique.

Les polymères éthers thiacycouronnes ont été préparés par copolymérisation du 6-(4'-vinylbenzyloxy)-1,4,8,11-tétrathiaacyclotétradécane avec le styrène ou la N-vinylpyrrolidone (figure 13).³² Le copolymère thiacycouronne/styrène est sélectif aux ions Ag (I) et Hg (II) par rapport aux ions Cd (II), Cu (II) et Ni (II).

³¹ K.J.Kamble, D.N.J. Patkar, *Appl. Polym. Sci.* 52, 1361, (1994).

³² K.Yamashita, K.Kurita, K. Ohara, K. Tamura, M. Nango, K.Tsuda, *React Funct. Polym.* 31, 47, (1996).

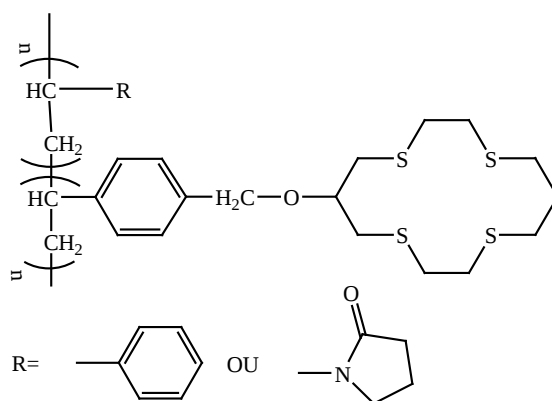


Figure 13 : Copolymères thiaéther couronnes.

I.3.2.g. Ligands à base de phénol :

Le catéchol, le phénol et le résorcinol ont été polymérisés avec le formaldéhyde par polycondensation (figure 14).³³ Une étude de complexation compétitive a montrée que la résine de catéchol est sélective à Li (I) en présence des ions Cs (I), K (I), Na (I) et Rb (I) et ce, dans une solution alcaline. Les résines de phénol et de résorcinol sont quand à elles sélectives à Cs (I) dans la même solution.

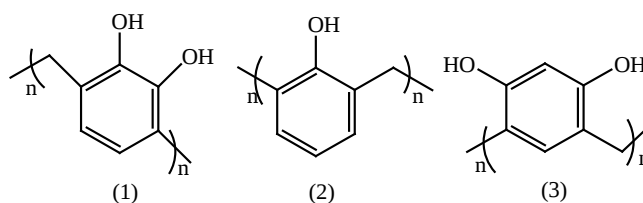


Figure 14: Polymères de condensation du catéchol (1), phénol (2) et résorcinol (3) avec le formaldéhyde

Un ordre de sélectivité de Cu (II) > Ni (II) > Zn (II) > Mg (II) > Mn (II) > Co (II) à pH = 8 a été noté pour la résine, schématisée dans le figure 15, préparée à partir du dérivé 2,4-dinitrophénylhydrazone, de l'acide 2-hydroxyacétophénone, de l'acide 2-hydroxybenzoïque et du formaldéhyde.³⁴

³³ N. Dumont, A. Favre-Reguillon, B. Dunjic, M. Lemaire, *Sep. Sci. Technol.* 31, 1001, (1996).

³⁴ D.K. Rath, P.L. Nayak, S.J. Lenka, *Appl. Polym. Sci.* 51, 1679, (1994).

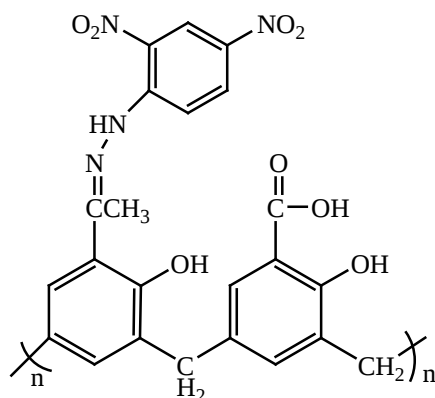


Figure 15 : Polymère de condensation de la 2-hydroxyacétophénone, 2,4-dinitrophénylhydrazone et acide 2-hydroxybenzoïque avec le formaldéhyde.

I.3.2.h. Ligands à base de phosphore :

Les ligands à base de phosphore suscitent de plus en plus d'intérêt aussi bien du point de vue synthétique que du point de vue applications pour la séparation de métaux. Leur sélectivité pour des ions métalliques nobles a été démontrée, par exemple, pour les chlorures quaternaires de phosphoniums supportés sur le poly (chlorure de vinylbenzyle) (figure 16).³⁵ Il a été ainsi possible de séparer sélectivement les ions Au (III) et Pt (IV) (sous forme de $[\text{AuCl}_4]^-$ et $[\text{PtCl}_6]^{2-}$) des ions Cu (II) et Fe (III) dans HCl 0.1M.

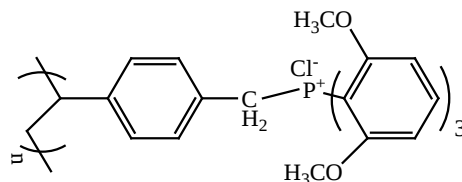


Figure 16: Chlorure de phosphonium quaternaire supporté sur le polystyrène.

I.3.3. Les 1,2,3-triazoles comme agents complexants :

I.3.3.a. Définition :

Les triazoles sont des hétérocycles aromatiques à cinq chaînons contenant trois atomes d'azotes de formule générale $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3$. Ils ont été décrits pour la première fois par **Bladin** en 1885.³⁶

Ces dérivés sont préparés par réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 entre un alcyne et un azoture.³⁷ Cette réaction de cyclisation, connue sous le nom de cycloaddition de **Huisgen** alcyne-azide^{38,39} a été développée au début des années 60 par **Huisgen**.⁴⁰ Elle est devenue très

³⁵ M. Fujiwara, T. Matsushita, T. Kobayashi, Y. Yamashoji, M. Tanaka, *Anal. Chem. Acta.* 274, 293, (1993).

³⁶ J.A. Bladin, *Ber.* 18, 1544, (1885).

³⁷ H. Struthers, T.L.Mindt, R. Schibli, *Dalton. Trans.* 39, 675–696, (2010).

³⁸ F. Amblard, J.H. Cho, R.F. Schinazi, *Chem. Rev.* 109, 4207–4220, (2009).

³⁹ M. Meldal, C.W. Tornøe, *Chem. Rev.* 108, 2952–3015, (2008).

populaire depuis que **Sharpless** et **Meldal** ont rapporté séparément sa version Cu(I)-catalysée, permettant ainsi une amélioration spectaculaire de la vitesse et la régiosélectivité. Divers dérivés 1,2,3-triazoliques 1,4-disubstitués ont été ainsi préparés dans des conditions douces (figure17).^{41,42} Cette réaction connue sous le nom de "click chemistry",⁴³ a trouvé de nombreuses applications dans divers domaines de la chimie.^{44,45,46,47}

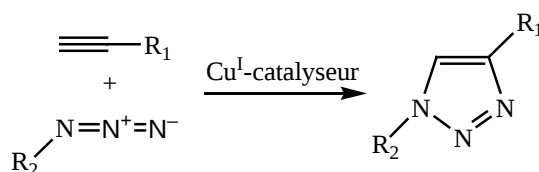
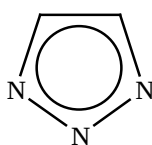


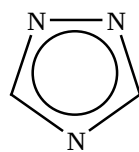
Figure 17: Réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 entre un alcyne et un azoture catalysée par Cu(I).^{37,40, 48}

Il existe deux types de triazoles, ils sont tous d'origine synthétique et n'existent pas à l'état naturel. On distingue :

- Les 1,2,3-triazoles ou V-triazoles .
- Les 1,2,4-triazoles ou S-triazoles .



V-triazole



S-triazole

Leurs nombreuses propriétés ont suscité un grand intérêt dans l'industrie chimique. En effet, ils trouvent de nombreuses applications notamment en tant qu'herbicides, fongicides et agents antimicrobiens.⁴⁹ Dans le domaine des matériaux, ils sont utilisés comme pigments, inhibiteurs de corrosion, photo-stabilisateurs et matériaux photographiques.^{50, 51}

⁴⁰ R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc. Lond.* 357–369, (1961).

⁴¹ V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 2596–2599, (2002).

⁴² C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* 67, 3057–3064, (2002).

⁴³ H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2004–2021, (2001).

⁴⁴ W.H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* 29, 952–981, (2008).

⁴⁵ G.C. Tron, T. Pirali, R.A. Billington, P.L. Canonico, G. Sorba, A.A. Genazzani, *Med. Res. Rev.* 28, 278–308, (2008).

⁴⁶ H. Nandivada, X.W. Jiang, J. Lahann, *Adv. Mater.* 19, 2197–2208, (2007).

⁴⁷ J.E. Moses, A.D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* 36, 1249–1262, (2007).

⁴⁸ M. Wang, L.J. Li, G.S. Zhang, *Chin. J. Org. Chem.* 29, 13–19, (2009).

⁴⁹ F. Bentiss, HDR, Lille. 1, (2006).

⁵⁰ V. Calderone, *Curr. Med. Chem.* 9, 1385–1395, (2002).

⁵¹ J.T. Sharp, *Application of synthetic 1,3-dipolar cycloaddition chemistry toward heterocycles and natural products*. A. Padwa, and W.H. Pearson (Eds), Wiley: New York. 4, 473–538, (2002).

I.3.3.b. Ligands à base de [1,2,3]-triazole:

Du fait de la présence des doublets électroniques libres des trois atomes d'azotes, le cycle [1,2,3]-triazole, peut se lier à des ions métalliques par cinq modes de coordination différents, représentés dans la figure 18. Il présente ainsi une grande polyvalence pour la préparation de matériaux de coordination. Dans sa forme protonée, cet hétéroarène peut agir comme un ligand binucléaire (modes de liaison $\mu_{2,3}$ et $\mu_{1,3}$, figure 18A). Le cycle déprotoné fonctionne quand à lui comme un ligand binucléaire (modes de liaison $\mu_{1,2}$ et $\mu_{1,3}$; figure 18B) ou trinucléaire (mode de liaison $\mu_{1,2,3}$, figure 18B).

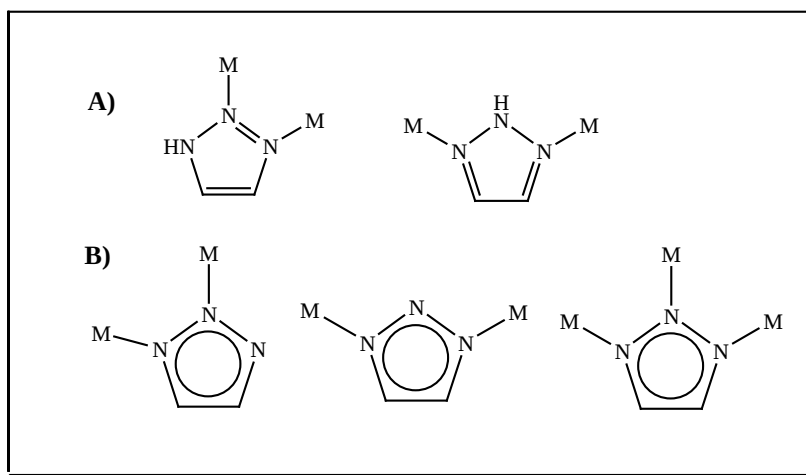


Figure 18 : Modes de coordination de (A) 1,2,3-triazole($\mu_{2,3}$ - et $\mu_{1,3}$ -) et (B) 1,2,3-triazole ($\mu_{1,2}$, $\mu_{1,3}$ et $\mu_{1,2,3}$).

Nous pouvons classer les ligands à base de [1,2,3]-triazoles décrits dans la littérature en trois catégories (figure 19) : ⁵²

- 1- Les ligands contenant un anneau coordonnateur unique (HL1-L6).
- 2- Les ligands pontés (L7 -L16) caractérisés par la présence de deux ou plusieurs cycles de coordination liés par un connecteur.
- 3- Les ligands mixtes (H₃L17-L20) comportant deux ou plusieurs groupes donneurs (par exemple un cycle triazole et une fonction acide carboxylique).

Quelques structures de ligands utilisés pour former des réseaux de coordination sont schématisées dans la figure 19. Les métaux complexés par ces ligands sont regroupés dans le tableau1.

⁵² G.Aromi, L.A.Barrios, O.Roubeau, P.Gamez, *Coordination. Chem. Reviews.* 255, 485–546, (2011).

Notons, qu'à notre connaissance, aucune étude impliquant l'utilisation de nanoparticules à base de l'hétérocycle 1,2,3-triazole pour la complexation de métaux n'est décrite dans la littérature.

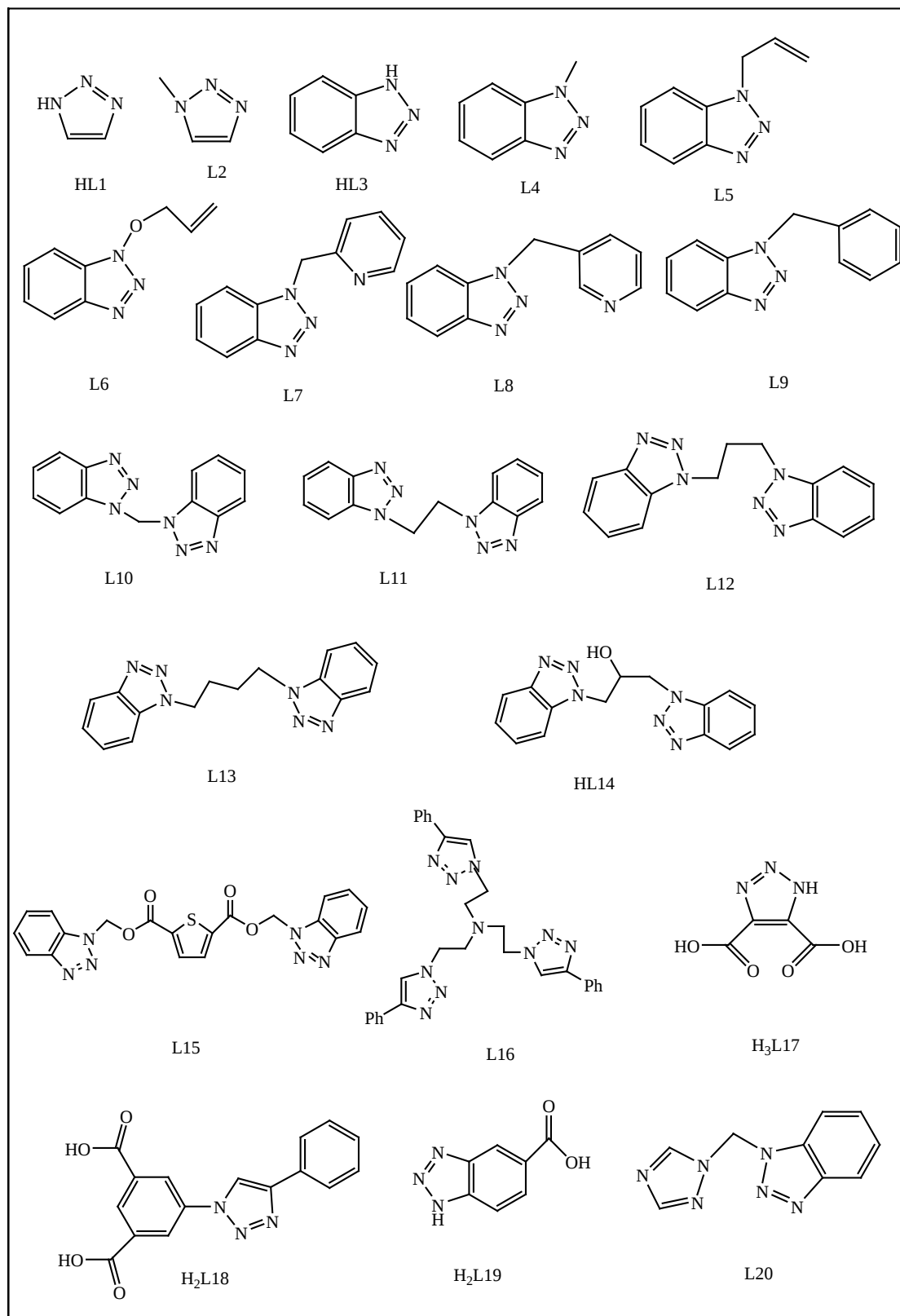


Figure 19 : Quelques ligands à base de 1,2,3-triazole générant des réseaux de coordination.

Tableau 1 : Les ions métalliques coordonnés aux ligands à base de 1,2,3-triazole.

Ligands	Métaux
HL1	Ag ⁵³ , Cu/Mo ⁵⁴
L2	Cu ⁵⁵
HL3	Zn ^{56,57} , Cd ^{58,59} , Mn ^{58,60}
L4	Mn ⁶¹ , Fe ⁶¹ , Cu ^{61,62,63}
L5	Cu ^{64, 65}
L6	Cu ⁶⁶
L7	Hg ⁶⁷
L8	Cd ⁶⁸
L9	Ag ⁶⁹
L10	Cu ⁷⁰ , Ag ⁷⁰
L11	Co ⁷¹ , Ag ⁷² , Cd ⁷³
L12	Cu ^{61, 74} , Zn ⁷⁵ , Co ^{61, 76} , Ni ⁷⁶
L13	Zn ⁷⁵ , Co ⁷⁷ , Mn ⁷⁷ , Cd ⁷⁷ , Cu ⁷⁸

⁵³ K.Nomiya, K.Tsuda, N.C.Kasuga, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1653-1659, (1998).⁵⁴ J.Chuang, W.Ouellette, J.Zubieta, *Inorg. Chim. Acta.* 361, 2357-2364, (2008).⁵⁵ T. Wu, M. Li, D. Li, X.C. Huang, *Cryst. Growth. Des.* 8, 568-574, (2008).⁵⁶ I. Sotofte, K. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* 35, 739-745, (1981).⁵⁷ J. Lu, K. Zhao, Q.R. Fang, J.Q. Xu, J.H. Yu, X. Zhang, H.Y. Bie, T.G. Wang, *Cryst. Growth. Des.* 5, 1091-1098, (2005)⁵⁸ I. Sotofte, K. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* 38, 257-260, (1984).⁵⁹ X.L. Wang, C. Qin, Y.Q. Lan, K.Z. Shao, Z.M. Su, E.B. Wang, *Chem. Commun.* 410-412, (2009).⁶⁰ G.S. Papaefstathiou, R. Vicente, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Escuer, S.P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2488-2493, (2002).⁶¹ L.F. Jones, L. O'Dea, D.A. Offermann, P. Jensen, B. Moubarak, K.S. Murray, *Polyhedron.* 25, 360-372, (2006).⁶² K. Skorda, T.C. Stamatatos, A.P. Vafiadis, A.T. Lithoxoidu, A. Terzis, S.P. Perlepes, J. Mrozinski, C.P. Raptopoulou, J.C. Plakatouras, E.G. Bakalbassis, *Inorg. Chim. Acta.* 358, 565-582, (2005).⁶³ K. Skorda, E.G. Bakalbassis, J. Mrozinski, S.P. Perlepes, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, *J. Chem Soc. Dalton. Trans.* 2317-2319, (1995).⁶⁴ E.A. Goreschnik, D. Schollmeyer, M.G. Mys'kiv, Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 835-837, (2005).⁶⁵ E.A. Goreschnik, *Pol. J. Chem.* 73, 1253-1258, (1999).⁶⁶ E.A. Goreschnik, M.G. Mys'kiv, *Russ. J. Coord. Chem.* 31, 341-346, (2005).⁶⁷ C.S. Liu, L.M. Zhou, L.Q. Guo, S.T. Ma, S.M. Fang, *Acta Crystallogr. C.* 64, M 394-M397, (2008).⁶⁸ J. Wang, M.H. Huang, P. Liu, W. Cheng, *J. Mol. Struct.* 875, 22-26, (2008).⁶⁹ C.-S. Liu, G.-H. Sun, M. Li, L.-Q. Guo, L.-M. Zhou, S.-M. Fang, *J. Open. Crystallogr.* 1, 24-30, (2008).⁷⁰ C. Richardson, P.J. Steel, *Dalton. Trans.* 992-1000, (2003).⁷¹ J. Zhou, X. Liu, Y. Zhang, B. Li, Y. Zhang, *J. Mol. Struct.* 788, 194-199, (2006).⁷² J.H. Zhou, X.G. Liu, Y.P. Zhang, B.L. Li, Y. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* 9, 216-219, (2006).⁷³ J. Zhou, Y. Peng, Y. Zhang, B. Li, Y. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* 7, 1181-1183, (2004).⁷⁴ P. Borsting, P.J. Steel, *Eur. J. Inorg. Chem.* 376-380, (2004).⁷⁵ X.R. Meng, Y.L. Song, H.W. Hou, Y.T. Fan, G. Li, Y. Zhu, *Inorg. Chem.* 42, 1306-1315, (2003).⁷⁶ X. Meng, J. Li, H. Hou, Y. Song, Y. Fan, Y. Zhu, *J. Mol. Struct.* 891, 305-311, (2008).⁷⁷ H. Hou, X. Meng, Y. Song, Y. Fan, Y. Zhu, H. Lu, C. Du, W. Shao, *Inorg. Chem.* 41, 4068-4075, (2002).⁷⁸ X.L. Zhou, X.R. Meng, W. Cheng, H.W. Hou, M.S. Tang, Y.T. Fan, *Inorg. Chim. Acta.* 360, 3467-3474, (2007).

HL14	Cu ⁷⁹
L15	Co ⁸⁰
L16	Ag ⁸¹
H3L17	Gd ⁸² , Mn ⁸²⁻⁸³⁻⁸⁴ , Cd ⁸⁵
H2L18	Co ⁸⁶
H2L19	Co ⁸⁷
L20	Ag ⁸⁸⁻⁸⁹

I.3.3.c. Applications des complexes à base de 1,2,3-triazoles :

Comme nous l'avons souligné auparavant, les hétérocycles triazoliques constituent d'excellents ligands des métaux de transition^{90,91} et peuvent ainsi être utilisés comme capteurs de métaux. Les complexes obtenus trouvent de nombreuses applications. Nous en citerons à titre d'exemples :

- **Inhibiteurs de la corrosion :**

Le benzotriazole (BTAH) est l'un des composés les plus utilisés en tant qu'inhibiteur de corrosion.^{92,93,94,95,96} Le mécanisme d'inhibition de corrosion du cuivre par ce dérivé a été étudié par Xue et coll.⁹² La formation de films protecteurs efficaces est observée en présence de

⁷⁹ G.F. Zhang, Y.L. Dou, J.B. She, M.H. Yin, *J. Chem. Crystallogr.* 37, 63–67, (2007).

⁸⁰ C.M. Thomas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Suss-Fink, *Inorg. Chem. Commun.* 5, 264–266, (2002).

⁸¹ H.Ohi, M.Shimizu, M.Obata, T.Funabiki, S.Yano. *Acta Crystallogr.* E64, M1256-U1396, (2008).

⁸² W.Shu, X.Y.Chen, N.Xu, H.B.Song, B.Zhao, P.Cheng, D.Z.Liao, S.P.Yan, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4931-4937, (2006).

⁸³ Y.F.Yue, J.Liang, E.O.Gao, C.J.Fang, Z.G.Yan, C.H.Yan, *Inorg. Chem.* 47, 6115-6117, (2008).

⁸⁴ W.X.Zhang, W.Xue, J.B.Lin, Y.Z.Zheng, X.M.Chen, *Cryst. Eng. Comm.* 10, 1770-1776, (2008).

⁸⁵ G.F.Liu, Z.G.Ren, Y.Chen, D.Liu, H.X.Li, Y.Zhang, J.P.Lang, *Inorg. Chem. Commun.* 11, 225-229, (2008).

⁸⁶ W.Q. Zou, M.S. Wang, Y. Li, A.Q. Wu, F.K. Zheng, Q.Y. Chen, G.C. Guo, J.S. Huang, *Inorg. Chem.* 46, 6852–6854, (2007).

⁸⁷ X.-M. Zhang, Z.-M. Hao, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 3456–3459, (2007).

⁸⁸ X.Han, C.An, Z.Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* 22, 565-572, (2008).

⁸⁹ X.L.Han, C.X.An, Z.H.Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* 22, 565-572, (2008).

⁹⁰ D.H.Bush, *Acc. Chem. Res.* 23, 253, (1990).

⁹¹ G.A. Van Aldaba, R.A.G. Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 23, 1404, (1989).

⁹² G.Xue, J.Ding, P.Lu, J.Dong, *J. Phys. Chem.* 95, 7380-7384, (1991).

⁹³ P.G.Cao, J.L.Yao, J.W.Zheng, R.U.Gu, Z.Q.Tian, *Langmuir.* 18, 100-104, (2002).

⁹⁴ J.Rubim, G.R.Gutz, O.Sala, W.J.Orville-Thomas, *J. Molec. Struct.* 100, 571-583, (1983).

⁹⁵ R.Youda, H.Nishihara, K.Aramaki, *Electrochimica. Acta.* 35, 1011-1017, (1990).

⁹⁶ W.Qafsaoui, C.Blanc, N.Pebere, A.Shriri, G.Mankowski, *J. Appl. Electrochem.* 30, 959-966, (2000).

cuivre et de **fer** (Figure 20). Le film [Ni-BTAH] formé à la surface du nickel est par contre moins compact et donc moins efficace contre la corrosion.

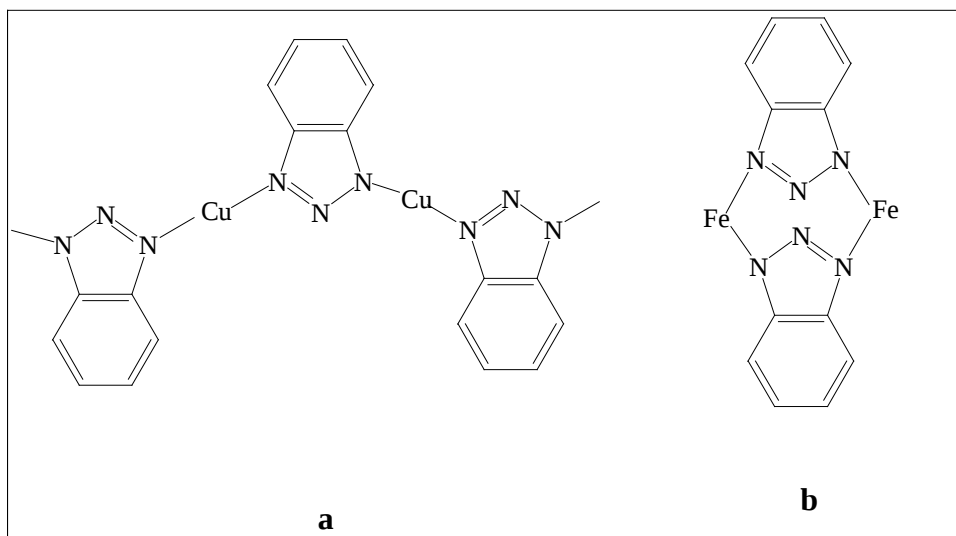


Figure 20: Structure des complexes: (a) $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{BTA}]$ et (b) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BTA})_2]$.⁹³

- **Complexes triazoliques en chimie thérapeutique:**

Les complexes obtenus à partir du 1-(2-picolyl)-4 phényl-1*H*-1, 2,3-triazole (ppt) et du Ru (II) sont connus pour avoir une activité antitumorale et anticancéreuse *in vitro*.^{97,98}

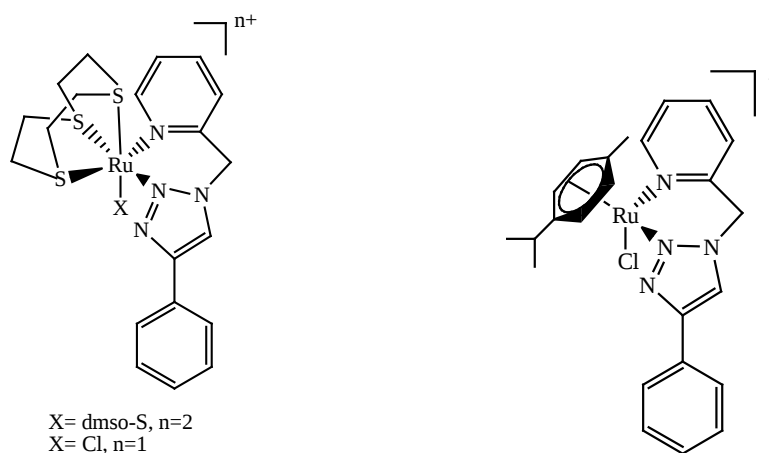


Figure 21 : Ligands à base de 1-(2-picolyl)-4-1*H*-1,2,3-triazole(ppt) et de ruthénium.

Gautier et al. ont préparé une série de ligands triazoliques bidentés ainsi que les complexes de platine correspondants présentant une activité anticancéreuse.⁹⁹

⁹⁷ G.Süss-Fink, *Dalton .Trans.* 39, 1673–1688, (2010).

⁹⁸ D.Urankar, B.Pinter, A.Pevac, F.De.Proft, I.Turel and J. Košmrlj, *Inorg. Chem.* 49, 4820–4829, (2010).

⁹⁹ A.Maisonial, P.Serafin, M.Traikia, E.Debiton, V.Thery, D.J.Aitken, P.Lemoine, B.Viossat, A.Gautier, *Eur. J. Inorg. Chem.* 298-305, (2008).

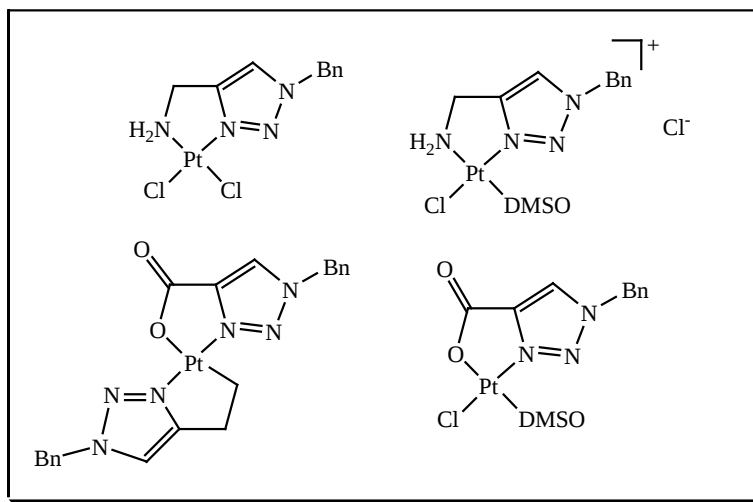


Figure 22 : Complexes de Pt et de triazoles.⁹⁹

• **Photosensibilisants :**

Des complexes de Ru¹⁰⁰ ou Ir¹⁰¹ et de ligands de type 5-pyridyl 1,2,3-triazole ont été décrits comme étant des photo-sensibilisants efficaces et sont appliqués dans la fabrication de dispositifs optiques et en tant que composants pour les écrans OLEDs.

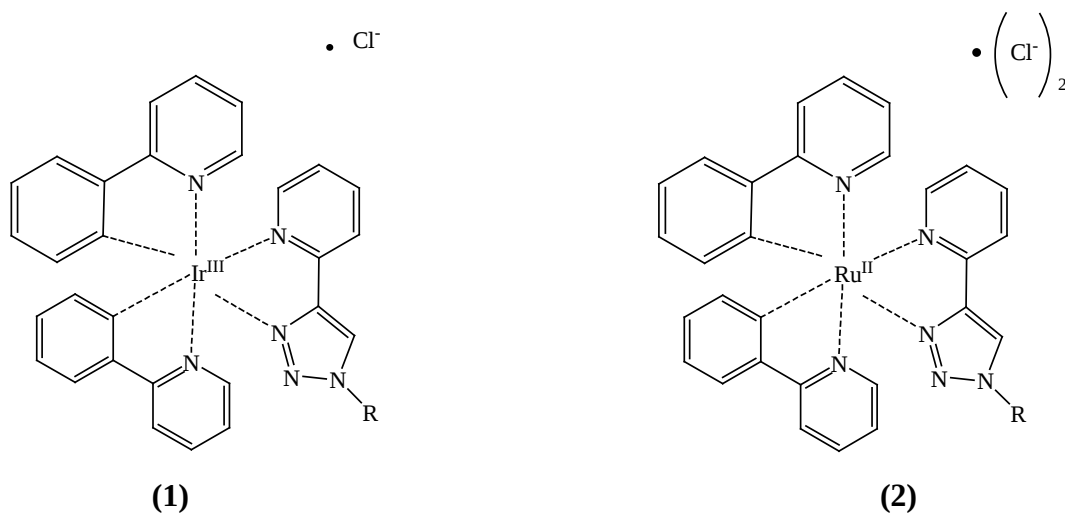


Figure 23: Structure des complexes (1) [(ppy)₂(pytl-R)] d'iridium (III) et (2) de ruthénium(II).

- (ppy)₂(pytl-) : biphénylpyridine-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)pyridine.

¹⁰⁰ S.Welter, N.Salluce, P.Belser, M.Groeneveld, L.De Cola, *Coord. Chem. Rev.* 249, 1360-1371, (2005) ; O.Bossart, L.De Cola, S. Welter, G.Calzaferrri, *Chem. Eur. J.* 10, 5771-5775, (2004); S.Welter, K.Brunner, J. W.Hofstraet, L.De Cola, *Nature*. 421, 54-57, (2003); L.De Cola, P.Belser, A.Von Zelewsky, F.Vogtle, *Inorg.Chim. Acta.* 360, 775-784, (2007); M.W.Cooke, G.S.Hanan, F. Loiseau, S.Campagna, M.Watanabe, Y.Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 10479-10488, (2007); A.Juris, V.Balzani, F.Barigelletti, S. Campagna, P.Belser, A.Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* 84, 85-277, (1988).

¹⁰¹ C.Dragonetti, S.Righetto, D.Roberto, R.Ugo, A.Valore, S.Fantacci, A.Sgamellotti, F.De Angelis, *Chem.Commun.* 4116-4118, (2007); L.Flamigni, J. P.Collin, J. P.Sauvage, *Acc. Chem. Res.* 41, 857-871, (2008); Flamigni, L. Barbieri, A. Sabatini, B.C.Ventura, F. Barigelletti, *Topics in Current Chemistry*. 281 143-203, (2007); A. B.Tamayo, S.Garon, T.Sajoto, P. I.Djurovich, I. M.Tsyba, R.Bau, M. E.Thompson, *Inorg. Chem.* 44, 8723-8732, (2005); W. J.Finkenzeller, M. E.Thompson, H.Yersin, *Chem. Phys. Lett.* 444, 273-279, (2007); J. I.Li, P.Djurovich, B. D.Alleyne, M.Yousufuddin, N. N.Ho, J. C.Thomas, J.C.Peters, R.Bau, E. M.Thompson, *Inorg. Chem.* 44, 1713-1727, (2005); F. Lafalet, S. Welter, Z. Popovi, L. De Cola, *J. Mater. Chem.* 15, 2820-2828, (2005); A. B.Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamanscky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 7377-7387, (2003).

Zhu et al ont décrits des ligands triazoliques substitués en position 5 par une fonction amine tertiaire portant deux groupements pyridiniques. Les complexes de zinc correspondants présentent la particularité d'être fluorescents.^{102,103}

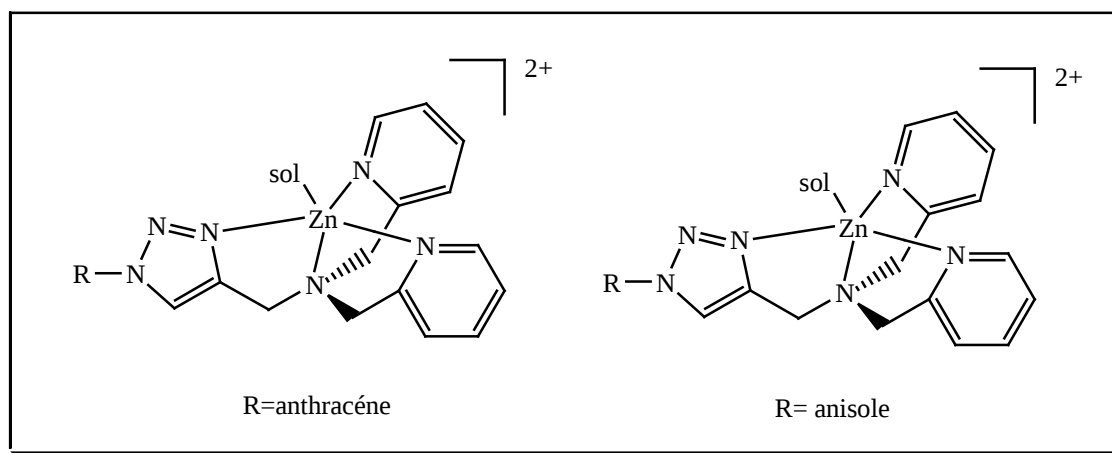


Figure 24: Complexes de zinc fluorescents.¹⁰²

- **Catalyseurs :**

Un catalyseur hautement chimiosélective à base d'or et de triazole (TA-Au) a été utilisé afin de préparer différentes transformations faisant intervenir un réarrangement d'ester propargylique pour conduire à différents allènes.¹⁰⁴

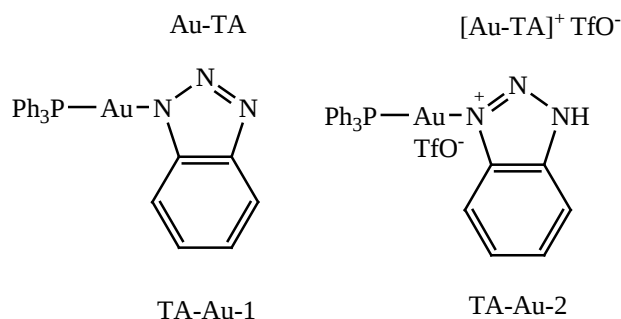


Figure 25: Catalyseur triazolique (TfO⁻ : triflate)

¹⁰² S.Huang, R.J.Clark, L.Zhu, *Org. Lett.* 9, 4999-5002, (2007).

¹⁰³ D.Schweinfurth, K.I.Hardcastle, U.H.F.Bunz, *Chem. Commun.* 2203-2205, (2008).

¹⁰⁴ D.Wang, Y.Zhang, R.Cai, X.Shi, *Beilstein. J. Org. Chem.* 7, 1014–1020, (2011).

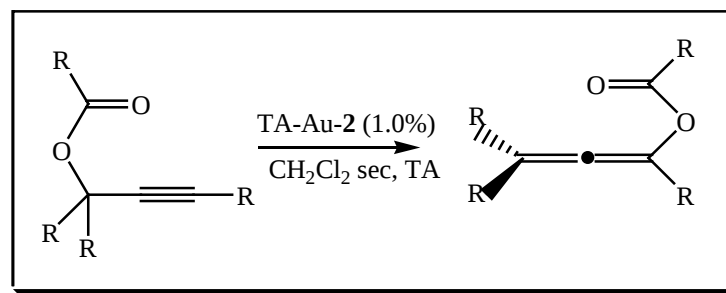


Figure 26: Activation chimiosélective d'alcyne en allène par un catalyseur TA-Au-2.¹⁰⁴

- Un organocatalyseur chiral à base de triazole et de pyrrolidine, synthétisé par cycloaddition dipolaire -1,3, a été utilisé pour conduire une addition de Michael asymétrique ou une réaction d'aldolisation. Les produits sont obtenus avec des rendements importants et une forte sélectivité.¹⁰⁵

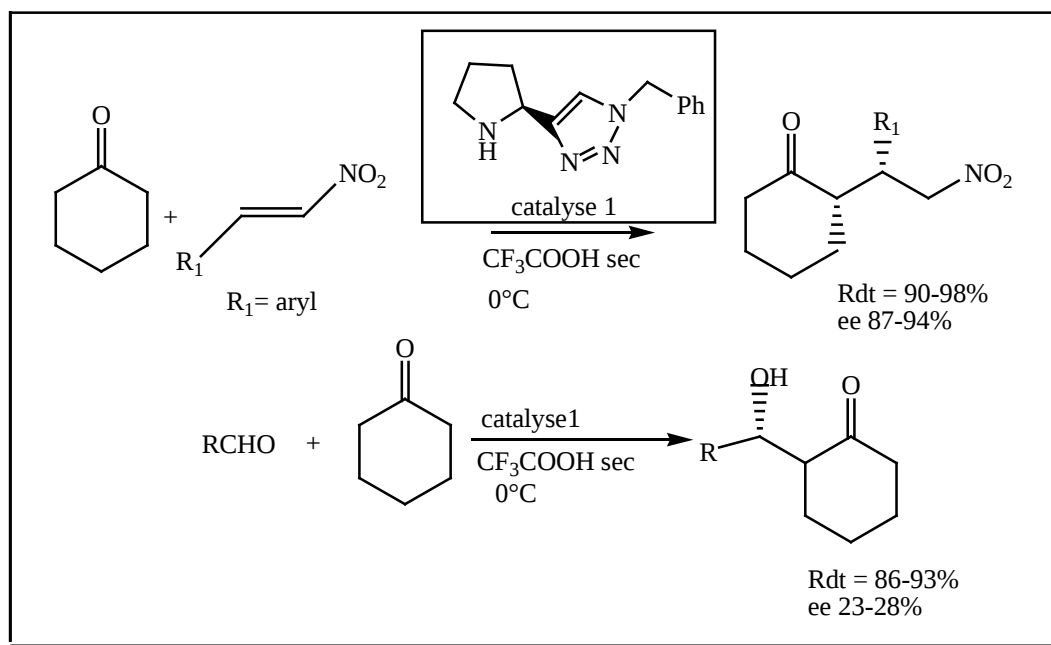


Figure 27 : Addition asymétrique de Michael et réaction aldolique catalysés par un dérivé chiral à base de triazole.¹⁰⁵

I.4. Toxicité des nanoparticules :

A côté des avantages majeurs apportés par les nanoparticules complexantes citées précédemment, il nous a paru important, avant de terminer ce chapitre, d'introduire même de manière sommaire, les effets néfastes « *potentiels* » qui peuvent résulter de cette nouvelle technologie et qui sont toujours au stade de l'étude. En effet, la toxicité des nanoparticules vis-

¹⁰⁵ S.Chandrasekhar, T.Bhoopendra, B.P.Bibhuti, R.Reddy, *Tetrahedron: Asymmetry*. 19, 495-499, (2008).

à-vis des espèces animales et végétales est pratiquement inconnue et se limite à quelques rares indications. Ceci est du au fait, qu'il n'existe aucune méthode de routine permettant de mesurer la concentration des nanoparticules dans un échantillon de sol ou d'eau, ce qui rend complexe le suivi et l'étude du devenir des nanoparticules dans ces milieux.

A- Devenir des nanoparticules dans le sol :¹⁰⁶

Les nanoparticules sont suffisamment petites pour s'introduire dans les plus petits espaces présents entre les particules qui composent le sol. Il est donc plausible qu'elles puissent migrer dans le sol sur des distances plus importantes que les particules de plus grande taille, avant d'être piégées dans la matrice du sol. Cependant, des études ont démontré des différences de mobilité importantes entre plusieurs types de nanoparticules insolubles dans des milieux poreux tels que les aquifères d'eaux souterraines.^{107,108,109}

Par exemple, les nanoparticules de fullerène sont peu solubles dans l'eau et se dispersent donc mal dans les milieux aqueux. Elles ont tendance à rester en surface du sol ou à s'agglomérer en particules peu mobiles.¹⁰⁹

L'étude de la transformation des nanoparticules issues de l'ingénierie, dans des conditions environnementales naturelles (champs hors laboratoire), est cependant encore difficile à mettre en œuvre du fait de la présence de nanoparticules naturelles de structure et d'ordre de grandeurs semblables. L'oxyde de fer présent dans le milieu naturel sous forme nanométrique en est un exemple.¹¹⁰

B- Devenir dans les eaux :

Le devenir des nanoparticules dans les environnements aquatiques dépend de nombreux facteurs :

- de leur solubilité ;
- de leur capacité de dispersion ;
- des interactions entre nanoparticules ;
- des réactions chimiques naturelles ou anthropiques qui les affectent ;
- des processus biologiques et abiotiques.

¹⁰⁶ Afssa, les nanoparticules manufacturées dans l'eau, Rapport février (2008).

¹⁰⁷ L.Zhang, J.C.Yu, H.Y.Yip, Q.Li, *et al*, *Langmuir*. 19, 10372-10380, (2003).

¹⁰⁸ H.F.Lecoanet, J.-Y.Bottero, M.R.Wiesner, *Environmental science & technology (Environ. sci. technol)*. 38, 5164-5169, (2004).

¹⁰⁹ H.F.Lecoanet, M.R.Wiesner, *Environmental science & technology (Environ. sci. technol.)*. 38, 4377-4382, (2004).

¹¹⁰ EPA, *Nanotechnology White Paper*. 136, (2007).

Certaines nanoparticules sont également sujettes à des dégradations biotiques et abiotiques qui peuvent avoir comme résultat leur élimination de l'eau ou leur dégradation partielle. Les processus de dégradations abiotiques qui peuvent se produire sont notamment les réactions d'hydrolyse et de photocatalyse dans les eaux de surface. De la même manière qu'à la surface du sol, les particules présentes dans les couches supérieures de l'environnement aquatique ou dans des gouttelettes d'eau de l'atmosphère sont exposées à la lumière du soleil. Les photoréactions induites par cette lumière jouent souvent un rôle important dans le devenir environnemental des substances chimiques. Ainsi, ces réactions peuvent changer les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules et de fait, leur comportement dans un environnement aquatique.¹¹⁰

A l'exception de l'ultrafiltration, la seule méthode capable d'éliminer les nanoparticules et en particulier les non-biodégradables dans l'eau semble être l'agrégation ou la floculation.¹¹¹ Cependant, cette constatation ne s'appuie que sur des essais réalisés en laboratoire. En effet, il n'existe pas actuellement d'essais réalisés à l'échelle industrielle.

¹¹¹ C. E. Mackay, M. Johns, J. H. Salatas, B. Bessinger, *et al*, *Integrated environmental assessment and management*. 2 (3), 293-298, (2006).

Chapitre II

Synthèse des monomères

II.1. Stratégie de synthèse :

Dans ce chapitre, nous sommes intéressés à synthétiser de nouveaux monomères chélatants à base de [1,2,3]-triazoles disubstitués. Nous avons fait varier d'une part, la nature du substituant en position 1 de l'hétérocycle et d'autre part, la nature de la partie polymérisable greffés en position 4 (fonction styrène, vinyle ou acrylate). Nous présenterons dans ce qui suit, les différentes stratégies de synthèse utilisées pour accéder à ces composés.

II.1.1. Synthèse des produits :

II.1.1.a. Les aryl azides : p-nitrophénylazide, p-méthoxyphénylazide, p-chlorophénylazide, p-bromophényl azide,

La synthèse des azides (**1a-d**) ont été obtenu par la méthode de **Noelting** et **Michel**¹¹² qui consiste à faire réagir en premier temps, la p-nitroaniline, la p-méthoxyaniline, la p-chloroaniline, ou la p-bromoaniline préalablement dissoute dans l'eau distillée, avec l'acide chlorhydrique HCl dans un bain de glace-sel à 0-5°C. L'addition du nitrite de sodium (NaNO₂) permet d'accéder *in situ* aux sels de diazoniums correspondants qui sont transformés en leurs homologues azotures d'aryles après réaction avec l'azoture de sodium (NaN₃).

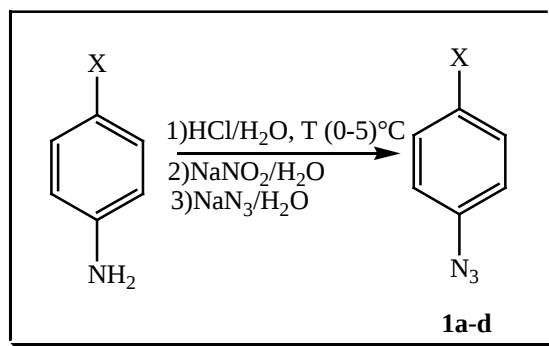


Schéma 1 : Synthèse des arylazides.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

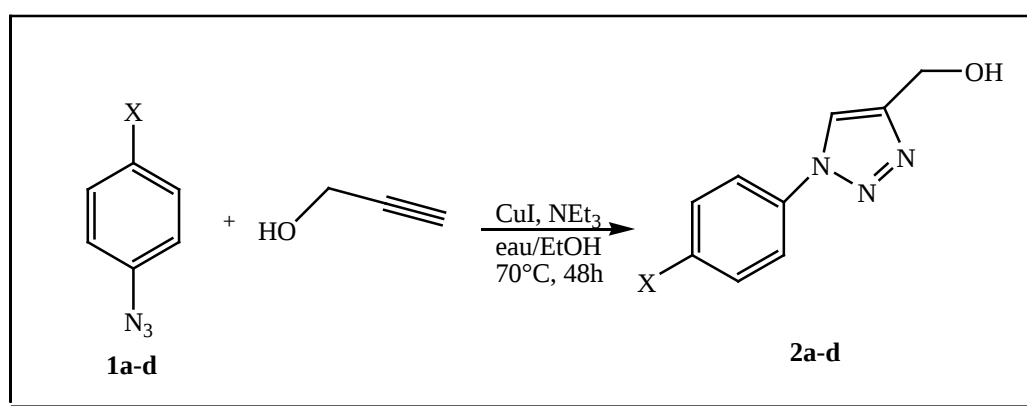
¹¹² O. Noelting, O. Michel, *Ber. Chem. Ges.* 26, 86, (1893).

Tableau 2 : Résultats de synthèse des arylazides

Produit	X	Rdt (%)	T _f (°C)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
1a	NO ₂	84	70	164.12	Solide beige
1b	CH ₃ O	72	40	149.14	Solide noir
1c	Cl	92	<25	153.50	liquide jaune
1d	Br	90	<25	197.90	liquide jaune

II.1.1.b. Synthèse des (1-(4-X-phényl), 1H-[1,2,3]-triazole)-4-méthanol :

Les dérivés 1,2,3-triazoles (2a-d) ont été obtenus par une réaction de cycloaddition dipolaire 1,3 entre le propargyl alcool et les azotures préalablement préparés.¹¹³ La réaction a été menée dans les conditions de « click chemistry ». c.à.d. catalyse par le cuivre (I) en présence de triéthylamine (NEt₃) dans un mélange eau/éthanol à 70°C pendant 48 heures. Seuls les régioisomères 1,4 sont obtenus avec de bons rendements.

**Schéma 2 :** Synthèse (1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole)-4-méthanol.¹¹³

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant:

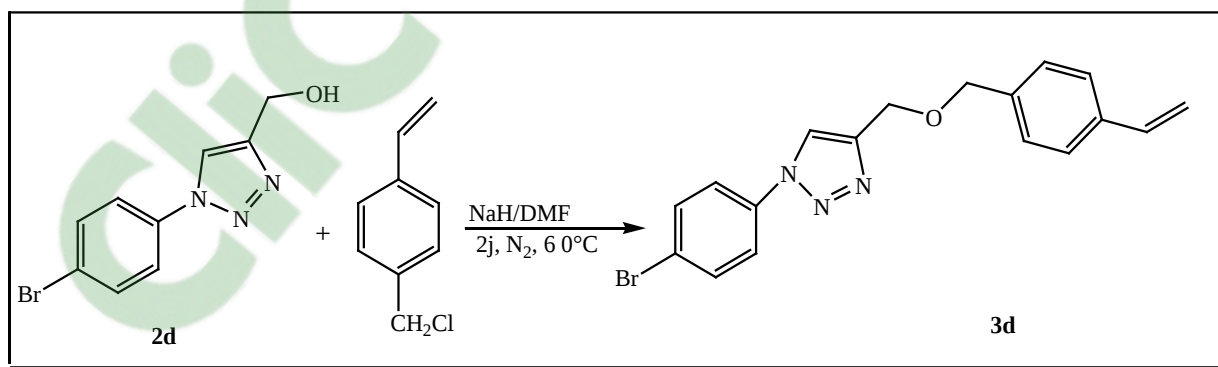
¹¹³ H.struthers, T. L.mindt, R.Schibli, *Dalton. Trans.* 39, 675-696, (2010).

Tableau 3 : Résultats de synthèse des composés 1-(4-X-phényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-méthanol.

Produit	Rdt (%)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique	T _f (°C)
2a	61	220	Solide orange	210
2b	75	205	Solide marron	146
2c	77	209.5	Solide vert foncé	150
2d	80	253.9	Solide beige	160

II.1.2. La synthèse de 1-(4-X-phényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4(4-vinylbenzyloxy)méthyl (3a-d):

Afin de conduire la réaction de substitution nucléophile entre les alcools (2a-d) et le chlorure de vinylbenzyle, nous avons, dans un premier temps, essayé d'optimiser les conditions opératoires de la réaction avec le p-bromophényl-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-méthanol (2d). Pour cela, deux bases ont été utilisées : la soude et l'hydrure de sodium. Le suivi de la réaction a été effectué par chromatographie sur couche mince. Les résultats regroupés dans le tableau 4 montrent une nette amélioration du rendement lorsque la réaction est conduite en présence de la base la plus forte (NaH).

**Schéma 3 :** Plan de synthèse du composé 1-(4-bromo-phényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4(4-vinylbenzyloxy)méthyl (3d).**Tableau 4 :** Conditions opératoires pour la synthèse du composé (3d).

	Base	Solvant	Température de réaction (°C)	Durée de la réaction (jours)	Rdt (%)	T _f (°C)
Essai 1	NaOH	DMF	60	3	24	

Essai 2	NaH	DMF	60	2	76	98
---------	-----	-----	----	---	----	----

Les autres dérivés 1-(4-X-phényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4((4-vinylbenzyloxy)méthyl) (3a-c) ont été obtenus par le même mode opératoire après purification par chromatographie sur colonne :

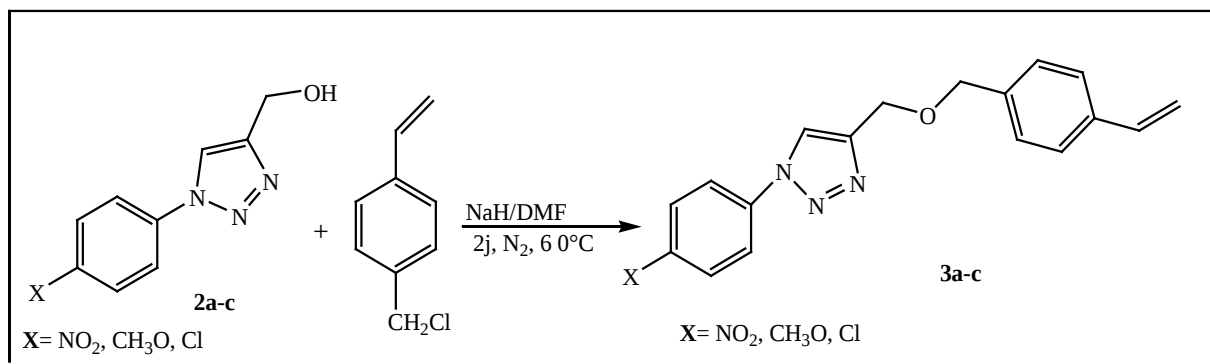


Schéma 4: Plan de synthèse 1-(4-X-phényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4((4-vinylbenzyloxy)méthyl) (3a-c).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Résultats de synthèse des composés (3a-c).

Produit	Rdt (%)	T _f (°C)	Masse Molaire (g/mol)	Aspect physique
3a	72	106	336	Solide jaune
3b	70	74	321	Solide orange
3c	71	88	325.5	Solide orange

II.1.3. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-vinyl (6a-d):

La synthèse des monomères 1-(4-X-phényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-vinyl a été réalisée via la réaction de **Wittig**, qui consiste en l'addition d'un ylure de phosphore (souvent appelé réactif de Wittig) sur un composé carbonylé (aldéhydes ou cétones) pour former les composés éthyléniques correspondants. Le plan de synthèse utilisé est schématisé ci-dessous :

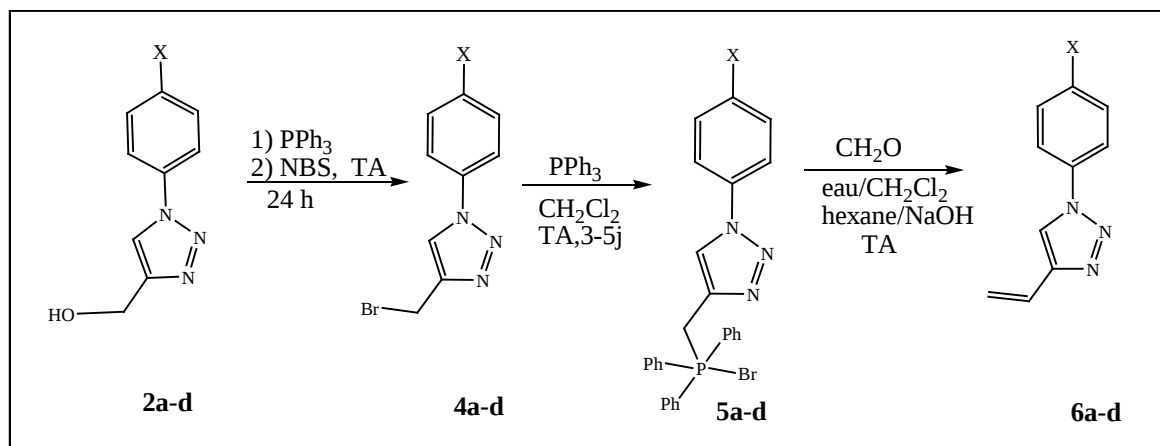


Schéma 5: Plan de synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-vinyl (6a-d).

II.1.3.a. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-bromométhyl (4a-d) :

La réaction des alcools (2a-d), précédemment préparés, avec la triphénylphosphine (PPh₃) dans le dichlorométhane à 0°C, suivi de l'addition de la N-bromosuccinimide (NBS) à température ambiante a permis d'accéder aux dérivés bromés correspondants avec de bons rendements. Les produits obtenus ont été purifiés par chromatographie sur colonne (éluant : CHCl₃/AcOEt 3/1).

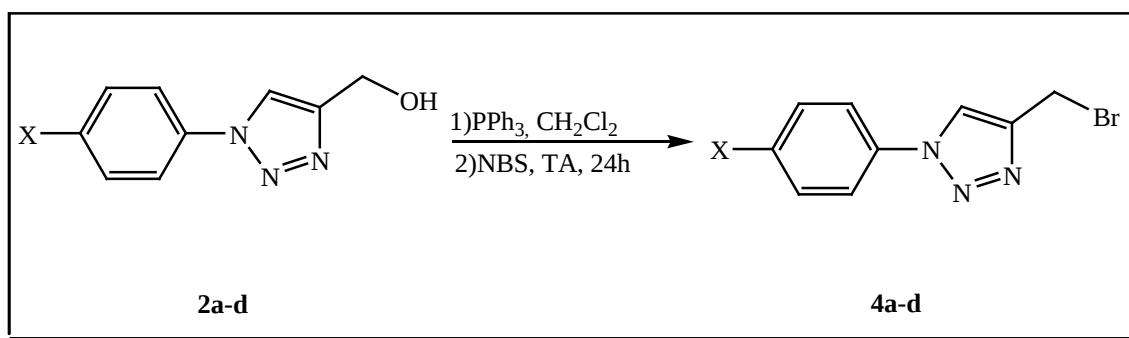


Schéma 6: Plan de synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-(bromométhyl) (4a-d).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Résultats de synthèse des composés (4a-d).

Produit	Rdt (%)	T _f (°C)	Masse Molaire (g/mol)	Aspect physique
4a	80	170	282.9	Solide jaune
4b	63	120	267.9	Solide marron clair
4c	92	138	272.4	Solide jaune
4d	87	140	316.8	Solide blanc

II.1.3.b. Synthèse des ylures de triphénylphosphonium (5a-d) :

Les ylures de triphénylphosphoniums (5a-d) ont été préparés par réaction des bromures (4a-d) avec la triphénylphosphine pendant 3 à 5 jours, sous atmosphère d'azote, dans le dichlorométhane à température ambiante. Les ylures sont obtenus purs après purification par flash chromatographie dans l'hexane.

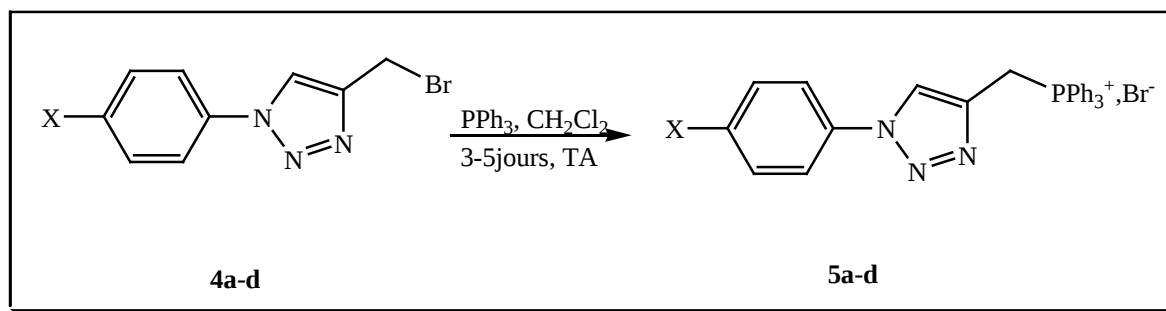


Schéma 7: Synthèse des ylures de triphénylphosphonium.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Caractéristiques physiques des p-X-phényl, 1*H*-[1,2,3]-triazole
4-méthyltriphénylphosphine (5a-d)

Produit	Rdt(%)	T _f (°C)	Masse Molaire (g/mol)	Aspect physique	Durée de la réaction (jours)
5a	83	260	545.19	Solide jaune clair	5
5b	77	270	530.19	Solide marron	4
5c	75	280	534.69	Solide jaune	3
5d	63	290	579.09	Solide blanc	3

II.1.3.c. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-vinyl :

Le couplage des ylures de triphényl phosphonium (5a-d) avec le formaldéhyde à 37% a été effectué en présence d'une solution de soude 10 M dans un mélange de solvants (1.3ml dichlorométhane/0.8ml eau/0.5ml hexane), sous atmosphère d'azote à température ambiante pendant 18 heures. Les monomères obtenus ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice (éluant : AcOEt/hexane 1 :1).

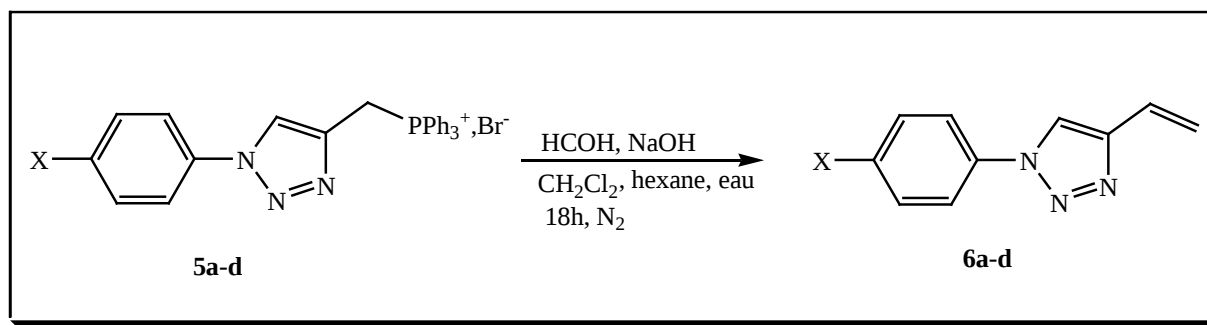


Schéma 8 : Plan de synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-vinyl (6a-d).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 8 : résultats de synthèse des composés (6a-d).

Produit	Rdt(%)	T _f (°C)	Masse Molaire (g/mol)	Aspect physique
6a	64	182	216	Solide blanc
6b	63	86	201	Solide blanc
6c	65	108	205.5	Solide blanc
6d	66	110	249.9	Solide blanc

II.1.4.Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl acrylates :

II.1.4.a. Synthèse du 1-chlorure d'acide acrylique (7):

Le chlorure d'acide acrylique est préparé par réaction d'un excès de chlorure de thionyle avec l'acide acrylique à 80°C sous atmosphère d'azote pendant 5 heures. La réaction est quantitative et l'acrylate est obtenu pur après simple évaporation de l'excès de chlorure de thionyle. L'analyse en spectroscopie infrarouge montre la bande intense caractéristique de la fonction COCl à 1770 cm⁻¹.

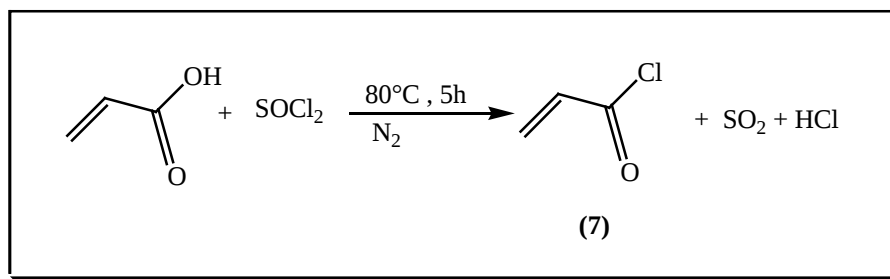


Schéma 9 : Plan de Synthèse 1-chlorure d'acide acrylique (7)

II.1.4.b. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-yl) méthyl acrylates (8a-d):

La réaction d'estérification des *p*-X-phényl-1H-[1,2,3]-triazole, 4-méthanol (2a-d) avec le chlorure d'acryloyle (7) a été réalisée sous atmosphère d'azote et en présence de triéthylamine (NEt₃) à 40°C pendant 48 heures. Le mélange réactionnel est par la suite, purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10 :1) pour aboutir aux esters (8a-d) avec de bons rendements.

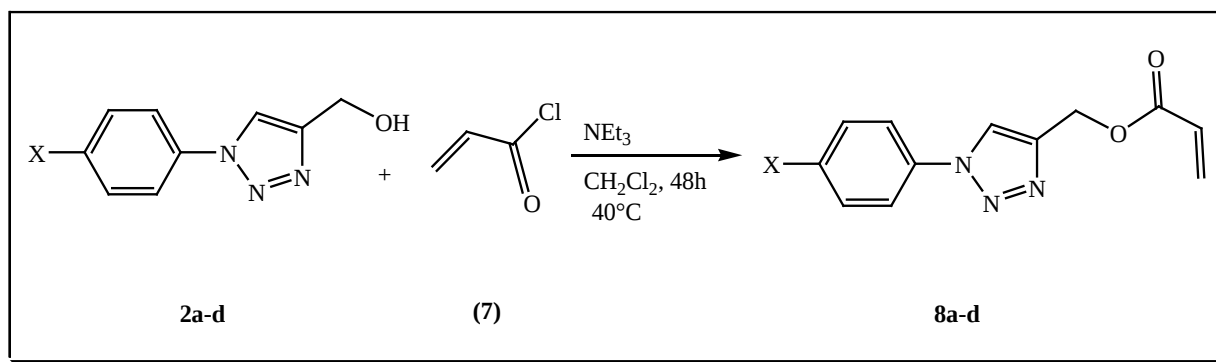


Schéma 10 : Plan de synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl acrylates (8a-d).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Résultats de synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl acrylates.

Produit	Rdt (%)	T _f (° C)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
8a	64	133	274	Solide blanc
8b	78	80	259	Solide orange
8c	62	100	263.5	Solide rouge brique
8d	68	110	307.9	Solide orange

II.1.5. Autres monomères complexants à base de chlorure de vinylbenzyle:

Afin d'élargir notre gamme de monomères complexants, nous nous sommes intéressés à préparer une série de monomères et ce, via une stratégie de synthèse en une seule étape.

II.1.5.a. Synthèse de la 3-aminopyridine-N-4-vinylbenzyle (9) :

De la même manière que précédemment, nous avons essayé de synthétiser le monomère (9) par réaction de substitution nucléophile entre le chlorure de vinylbenzyle et la 3-aminopyridine. Après deux jours de réaction (à température ambiante ou à 40°C) aucun produit ne s'est formé.

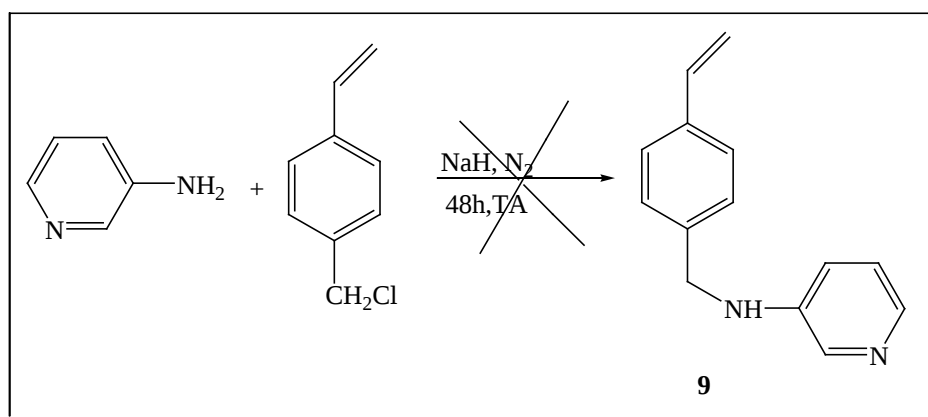


Schéma 11: Plan de synthèse la 3-aminopyridine-*N*-4-vinylbenzyl.

II.1.5.b. Synthèse *N*-(4-vinylbenzyl)-4-méthyl-*N*-(pyridin-3-yl) benzènesulfonamide (**11**):

L'homologue tosylé de la 3-aminopyridine a été préparé en deux étapes. Dans un premier temps, la 3-aminopyridine est mise à réagir avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) puis avec le chlorure de tosylate pour accéder au dérivé tosylé : 3-(*N*-tosylamino)pyridine (**10**) avec un rendement de 80% ($T_f = 195^\circ\text{C}$) et ce, selon le protocole décrit au laboratoire.¹¹⁴ Ce produit est par la suite déprotonné en présence de NaOH puis additionné au chlorure de vinylbenzyle en présence d'hydroquinone et ce, afin d'éviter toute réaction de polymérisation. La réaction est maintenue sous agitation à 60°C pendant 48 heures. Le brut réactionnel a été purifié par chromatographie sur colonne. Rdt = 40%

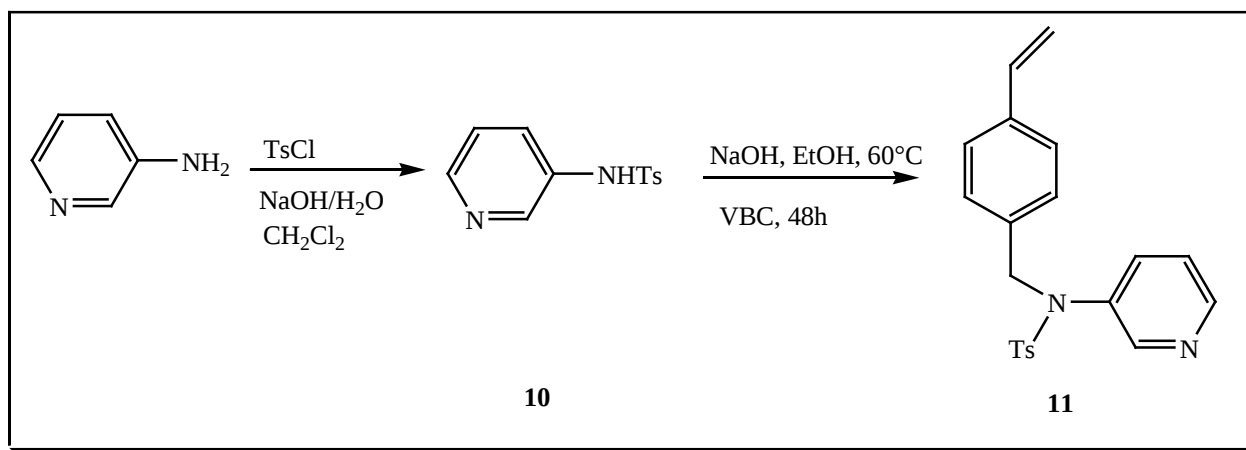


Schéma 12: Plan de synthèse du *N*-(4-vinylbenzyle)-4-méthyl-*N*-(pyridin-3-yl) benzènesulfonamide

¹¹⁴ C.Benchabane, Thèse de magister, Université d'Oran. (2006).

II.1.5.c. Synthèse du 2-méthylamine pyridine-*N*-(4-vinylbenzyle) (12):

Le 2-méthylamine pyridine-*N*-(4-vinylbenzyle) a été synthétisé par réaction du chlorure de vinylbenzyle avec la 2-méthylaminopyridine. Les différentes conditions opératoires testées sont regroupées dans le tableau ci-dessous et montrent l'efficacité de NaH comme base. Le produit final a été purifié par chromatographie sur colonne. ($T_f = 116^\circ\text{C}$).

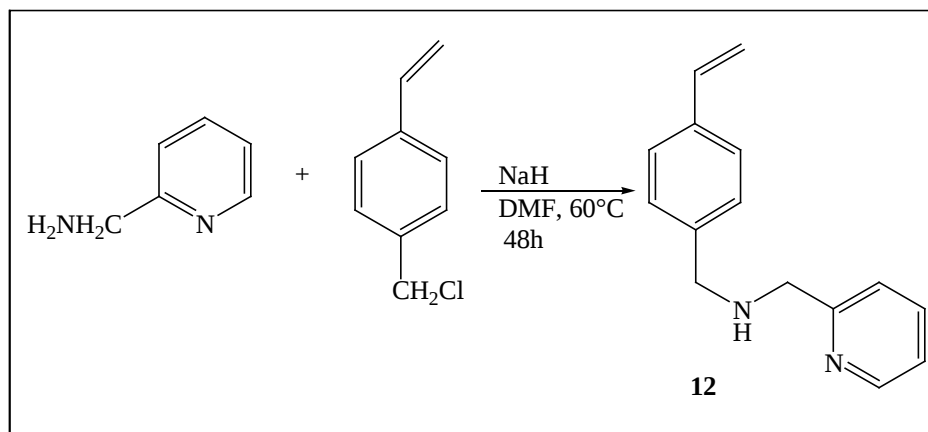


Schéma 13 : Plan de synthèse de 2-méthylamine pyridine-*N*-(4-vinylbenzyle).

Tableau 10 : Différentes conditions de synthèse du composé (12)

Essai	Base	Solvant	Température de réaction (°C)	Durée de réaction (heures)	Rdt(%)
1	K ₂ CO ₃	DMF	50	24	Pas de réaction
2	NaH	DMF	40	48	21
3	NaH	DMF	60	48	41

II.2. Complexation des ions cuivre (II) par les dérivés à base de [1,2,3]-triazole :

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à étudier le comportement complexant de quelques ligands synthétisés vis-à-vis du cuivre et ce, en utilisant la spectroscopie infrarouge. Cette étude préliminaire nous permettra de cibler une structure pour conduire la polymérisation en émulsion.

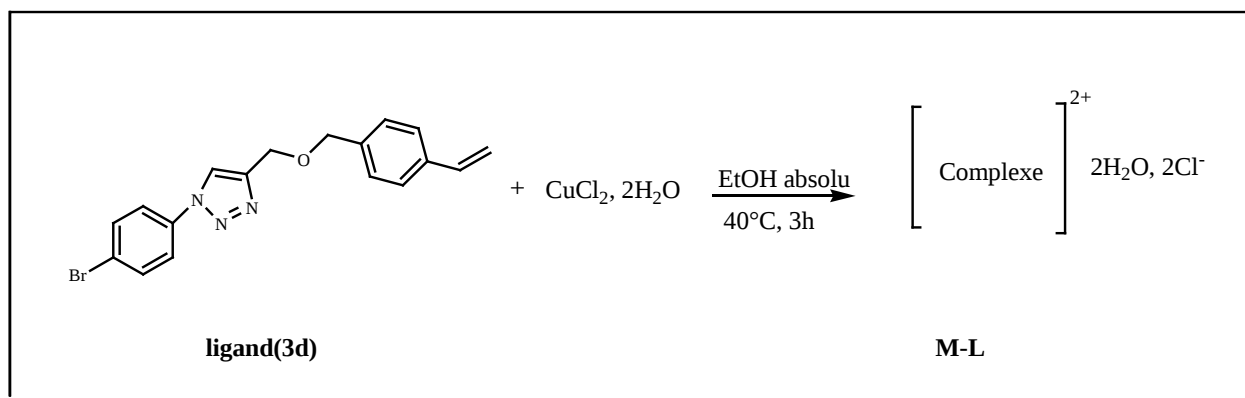
II.2.1. Complexe Cu²⁺-1-(4-bromophényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4(4-vinylbenzyloxy) méthyl (3d) :

Plusieurs essais ont été réalisés afin d'optimiser les conditions de complexation du ligand potentiel 3d (cf-tableau ci-dessous).

Tableau 11 : Synthèse du complexe **3d** - Cu^{2+} .

Nous ainsi	Ligand / Cu^{2+} 1 :1	Solvant	Résultats	avons noté
	(3d) + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Eau/éthanol	Pas de complexation	
	(3d) + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ethanol absolu	Pas de complexation	
	(3d) + $\text{Cu}(\text{AcO})$	Ethanol absolu	Pas de complexation	
	(3d) + $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ethanol absolu	Solide bleu	

la formation du complexe souhaité après avoir mélangé 0.081 mmol de ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) solubilisés dans 2 ml d'éthanol absolu avec une quantité équimolaire du ligand 3d dissous dans 2 ml d'éthanol absolu. Une coloration bleue est observée dès le mélange. Après 3 heures d'agitation à 40°C, le solide obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'éthanol puis séché.

**Schéma 14:** Plan de synthèse du complexe **3d**- Cu^{2+} .

❖ Spectroscopie IR :

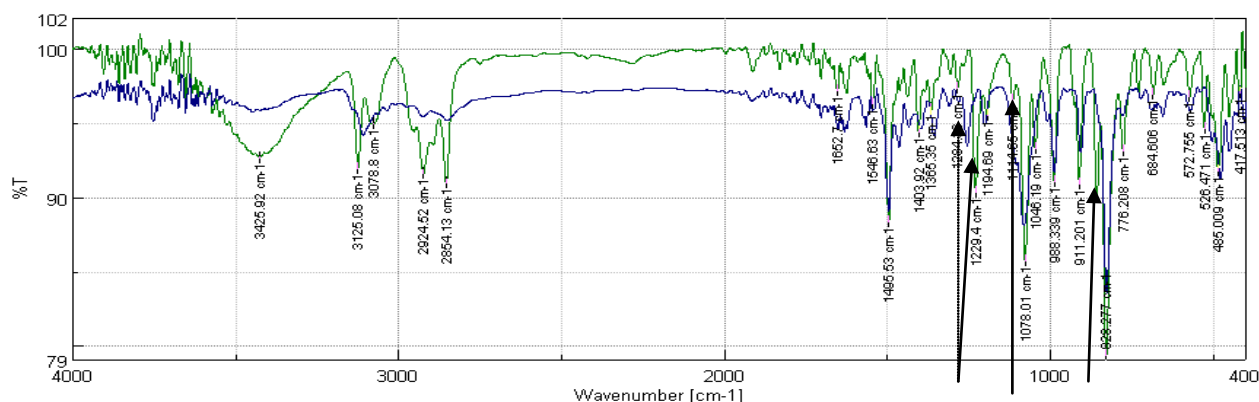
L et L-M

Figure 28 : Spectres infrarouge du ligand 3d et du complexe correspondant à 3d-Cu²⁺

Le spectre infrarouge du complexe obtenu comporte les bandes d'absorption caractéristiques des différentes fonctions présentées dans le monomère 3d :

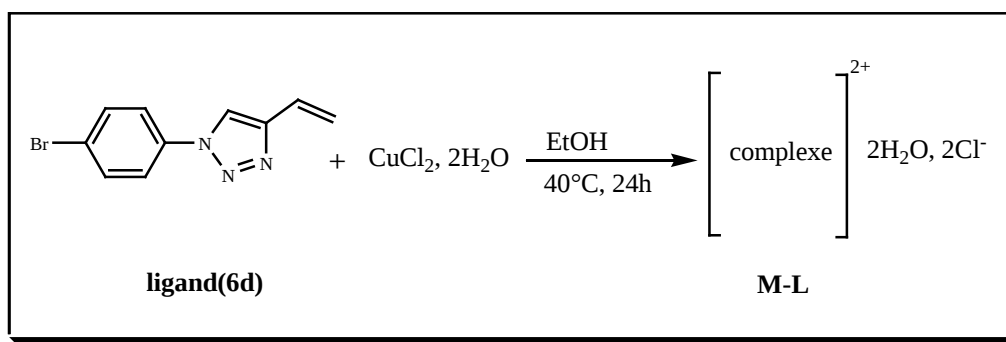
- à 3078 et 3125 correspondant à l'élongation des C-H benzéniques et éthyléniques.
- à 1652 et 1546 cm⁻¹ correspondant aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatiques et vinyliques.
- à 1495 cm⁻¹ correspondant à $\nu(\text{N}=\text{N})$.
- à 828 cm⁻¹ correspondant au mouvement de déformation angulaire hors de plan C-H pour un benzène 1,4 disubstitué.

Toutefois nous avons remarqué les changements suivants :

- Le déplacement de la bande d'absorption $\nu(\text{C}-\text{N})$ de 1229 cm⁻¹ à 1284 cm⁻¹ et la diminution de son intensité
- Une nette diminution de la bande $\nu(\text{C}-\text{O})$ à 1114 cm⁻¹.

II.2.2. Complexe du dérivé 1-(4-bromophényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-vinyl (6d):

De la même manière que précédemment, nous avons mélangé des quantités équimolaires de (CuCl₂ · 2H₂O) et du ligand 6d dans d'éthanol absolu. Le mélange est agité à 40°C pendant 24 heures. Le solide obtenu est filtré et lavé avec l'éthanol ($T_f > 220^\circ\text{C}$)

**Schéma15 :** Synthèse du complexe 6d-Cu²⁺.

❖ Spectroscopie infra rouge:

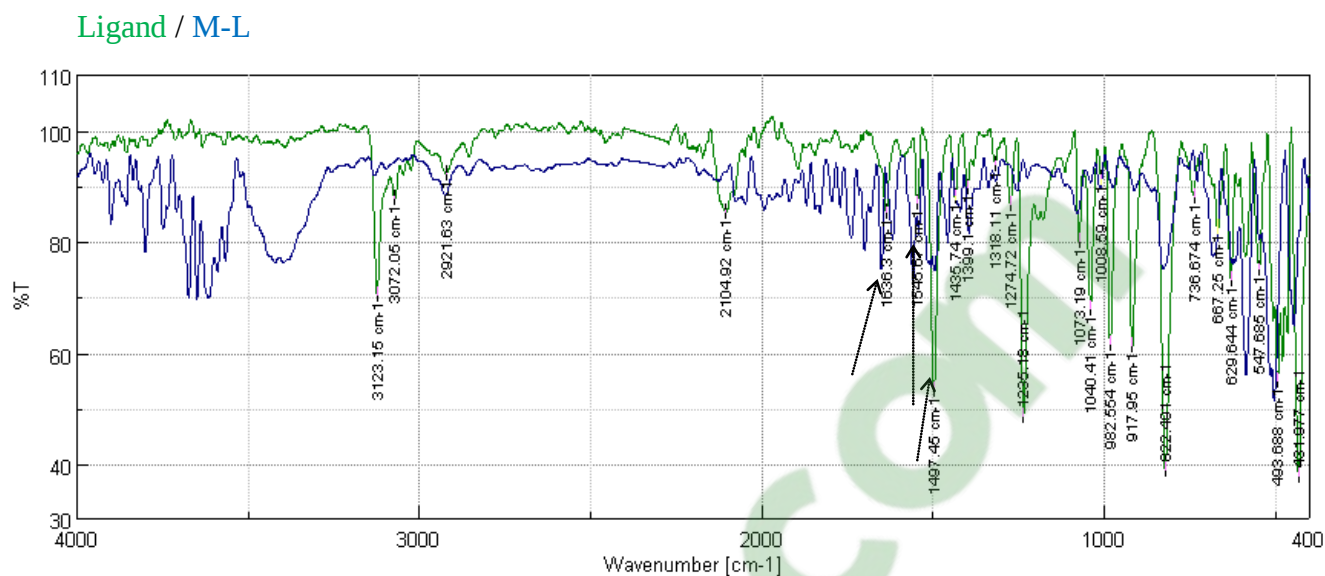


Figure 29 : Spectre infrarouge du complexe 6d-Cu²⁺.

Le spectre infrarouge du complexe fait apparaître une large bande vers 3396 cm⁻¹ qui peut être attribuée aux molécules d'eau. Un déplacement des bandes à 1636 cm⁻¹, 1546 cm⁻¹, 1497 cm⁻¹ et 1435 cm⁻¹ correspondant aux vibrations des liaisons C=C aromatiques, C=C vinylique, la liaison N=N respectivement vers des fréquences plus élevées. Nous observons d'autre part, une nette diminution de la bande à 1235 cm⁻¹ correspondant à la vibration des liaisons ν (C-N). Il apparaît ainsi que les azotes du cycle triazolique ainsi que la fonction vinyle interviennent dans le processus de complexation.

II.2.3. Complexe du dérivé 1-(4-bromophényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-yl) méthyl acrylate (8d):

Le même protocole décrit pour préparer les complexes précédents a été utilisé dans le cas du ligand 8d. Nous avons isolé un solide de T_f = 290°C

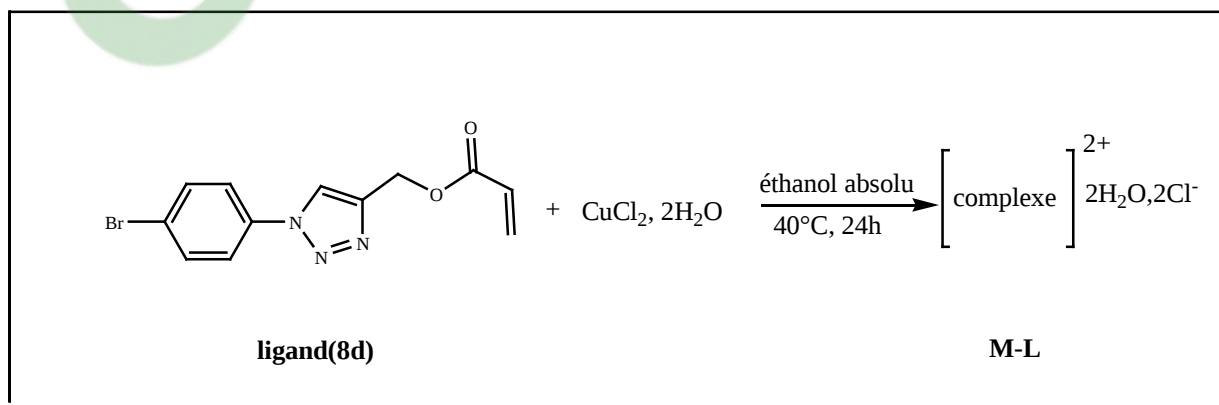


Schéma16 : Plan de la synthèse du complexe 8d-Cu²⁺.

❖ Spectroscopie IR :

M-L /Ligand

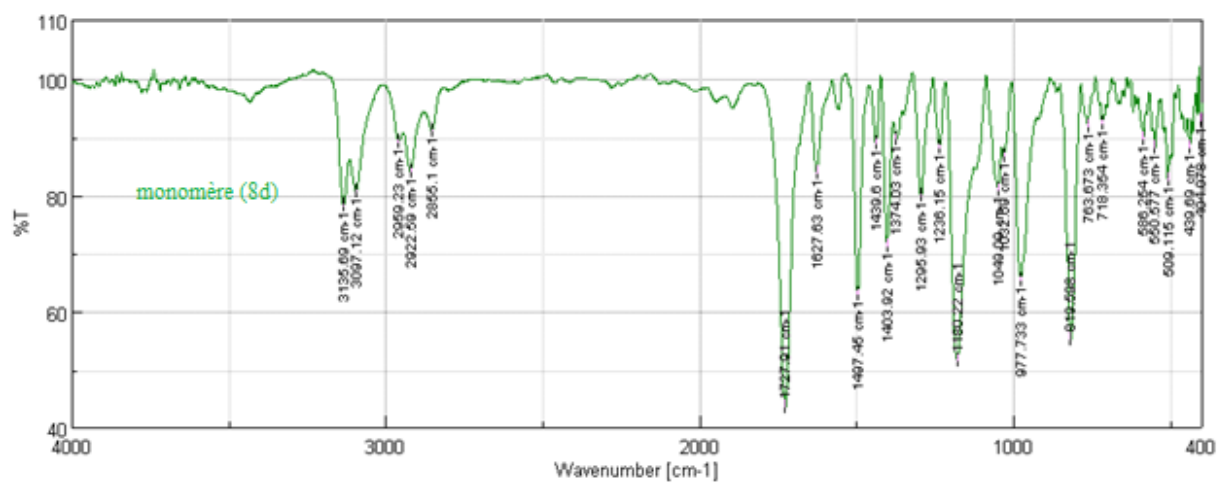
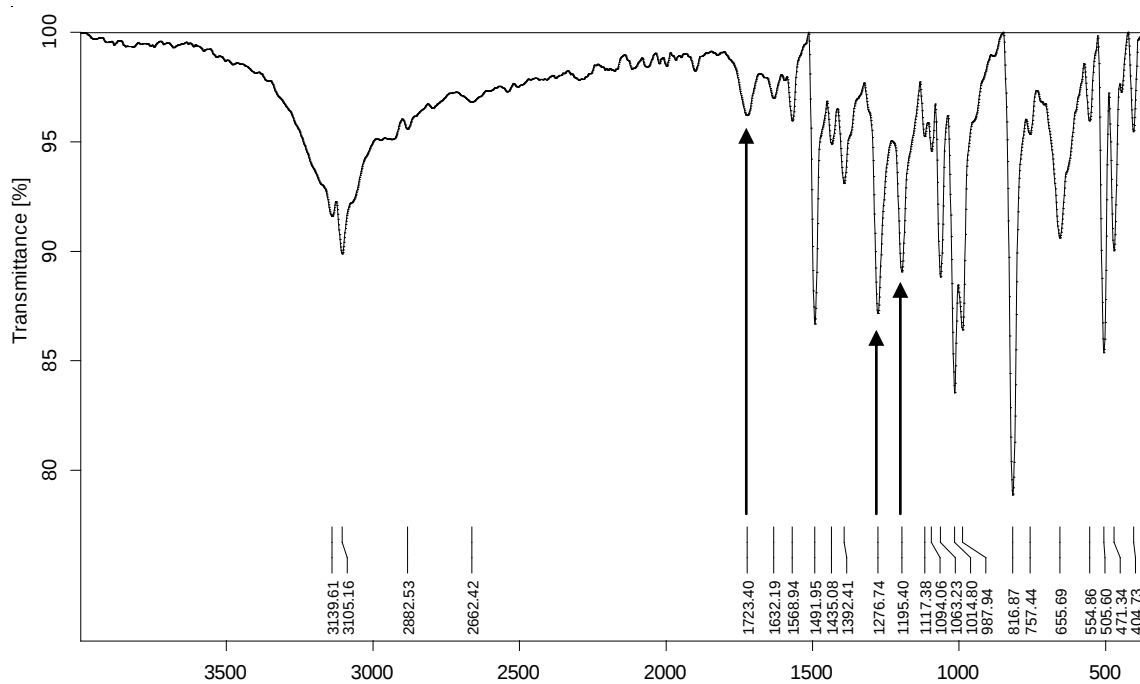


Figure 30 : Spectres infrarouge du monomère (8d).

Figure 31 : Spectre infrarouge du complexe 8d-Cu²⁺

Le spectre infrarouge du complexe montre une nette diminution de la bande d'absorption de la liaison C=O à 1723 cm^{-1} .

La bande de vibration de la N=N à 1497 cm^{-1} est quasiment constante par rapport à ce qui a été noté dans le spectre du monomère.

La bande d'absorption ν (C-N) est déplacée de 1295 cm^{-1} à 1276 cm^{-1} alors que celle correspondant à la vibration ν (C-O) subit une nette diminution et un shift de 1180 cm^{-1} à 1195 cm^{-1} . Il semblerait que la fonction ester et l'azote N3 interviennent dans la complexation des ions Cu^{2+} .

Chapitre III

POLYMÉRISATION DES LIGANDS

III.1. Introduction :

La polymérisation en émulsion est un procédé industriel très important. Elle est utilisée pour la fabrication d'une large gamme de matériaux polymères tels que le caoutchouc synthétique et le polychlorure de vinyle (PVC). La production mondiale annuelle de polymères par ce procédé atteint plusieurs millions de tonnes.

Le développement rapide de cette industrie (polymérisation aqueuse) est dû à plusieurs facteurs:

- 1) Les réglementations environnementales envisagées par les gouvernements pour substituer les systèmes à base de solvants par ceux à base d'eau.
- 2) Les dispersions de polymères possèdent des propriétés uniques qui sont nécessaires dans plusieurs applications.
- 3) Comparativement à d'autres procédés de polymérisation, cette technique présente des avantages du point de vue de la contrôlabilité de l'opération aussi bien en termes d'ingénierie que propriétés des produits obtenus.

Les latexes ainsi obtenus sont utilisés dans une variété d'applications comme : peintures, adhésives, liants, additives pour papiers et textiles, traitements de cuirs, modifiants pour matrices plastiques, floculants... on les retrouve aussi dans des applications pharmaceutiques et biomédicales.^{115, 116}

III.2. Principales étapes de la polymérisation en émulsion :

On distingue dans la polymérisation en émulsion trois périodes :

1. La nucléation (schéma 4a, 4b) : Pendant la période initiale, les radicaux sont captés spécifiquement par les micelles formées par les tensioactifs qui possèdent une surface spécifique beaucoup plus importante que celle développée par les gouttelettes de monomère. Le radical s'introduit dans la micelle, il y amorce la polymérisation. La quantité du monomère à l'intérieur de la micelle étant minime, la polymérisation se produit avec du monomère provenant des gouttelettes transféré par diffusion *via* la phase aqueuse.

Les micelles « inoculées » se transforment progressivement en particules de latexes (polymères) dont la taille moyenne, en fin de cette période, atteint jusqu'à environ 50 nm. Les particules captent tout l'agent tensioactif des micelles non inoculées qui disparaissent

¹¹⁵ (a) J.M.Ausa, H.S.Schoonbrood, *Acta. Polym.* 49,671, (1998). (b) thèse de magister de S.Mekki, Université d'Oran, (2008).

¹¹⁶ A.Guyot, K.Tauer, J.M.Ausa, S.Van Es, C.Gauthier, A.C.Hellgren, D.C.Sherrington, A.Montoya-Goni, M.Sjoberg, O.Sindt, F.Vidal, M.Unzue, H.A.S.Schoonbrood, E.Shipper, P.Lacroix-Desmazes, *Acta. Polym.* 50, 57, (1999).

progressivement, ainsi que celui en surface des gouttelettes de monomères. La vitesse de polymérisation augmente jusqu'à atteindre une valeur stationnaire.

A la fin de cette période, le milieu est constitué de particules de latex qui contiennent tout le polymère déjà formé, gonflé par du monomère, et des gouttelettes de monomères.

2. Période stationnaire (schéma 4c) : Durant cette phase, la polymérisation se déroule à vitesse constante en utilisant le monomère stocké dans les gouttelettes qui servent de réservoir. Les particules de latex constituent pratiquement le seul endroit où se déroule la polymérisation lorsque les micelles ont disparu. Cette période se termine à un taux de conversion voisin de 50% lorsque les gouttelettes de monomère ont disparu. Pendant cette période, le nombre de particules de latex reste constant. Leur diamètre augmente jusqu'à environ 150 nm.

3. La terminaison (schéma 4d) : les gouttelettes et le monomère ont disparu, seul le monomère présent à l'intérieur des particules de latex continue de polymériser : la vitesse de polymérisation ralentit progressivement et s'arrête. La polymérisation atteint une conversion quasi-totale lorsque tout le monomère résiduel a réagi.

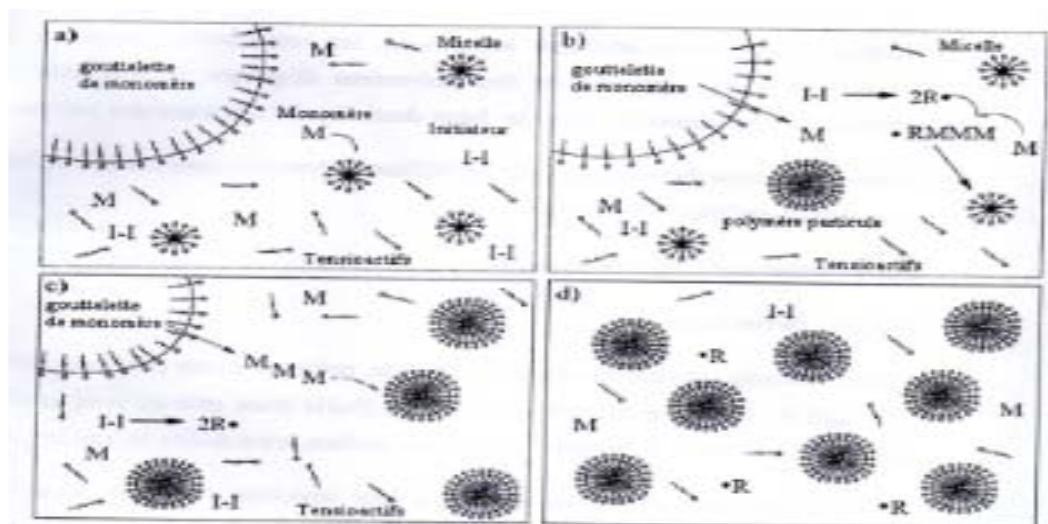


Figure 32 : Représentation simplifiée des différentes étapes de polymérisation en émulsion.

III.3. Caractérisation des particules:

Les dispersions de latex obtenus ont été caractérisées par diffusion de lumière dynamique (DLS).

❖ Définition de DLS :

La technique de diffusion dynamique de lumière (également connue sous le nom de spectroscopie de corrélation de photons ou diffusion de lumière quasi-élastique) est une technique qui est utilisée pour déterminer le profil de distribution de la taille des petites

particules en suspension ou des polymères en solution.¹¹⁷ Elle peut également être utilisée pour sonder le comportement des fluides complexes telles que les solutions de polymères concentrées.

La DLS est utilisée pour caractériser la taille des particules diverses y compris les protéines, les polymères, les micelles, les glucides et les nanoparticules. Si le système est monodisperse, le diamètre moyen efficace des particules peut être déterminé. Cette mesure dépend de la taille des particules, la concentration des particules et du type d'ions dans le milieu.

❖ Principe :

Cette technique est fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules (mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules du solvant sur la surface de la particule). La fréquence et l'amplitude de ce mouvement brownien dépendent de la taille de la particule et de la viscosité du solvant : à une viscosité donnée, plus la particule est petite et plus son mouvement brownien présente une fréquence et une amplitude relative importante. De même, plus la valeur de la viscosité du solvant est faible (température plus élevée par exemple), plus ce mouvement brownien est rapide et ample pour une particule de taille donnée. Le déplacement des particules sous l'effet de fluctuations de concentrations est caractérisé par le coefficient de diffusion de translation (DT) qui, d'après la loi de Stokes-Einstein, est lui-même proportionnel au diamètre hydrodynamique de la particule :

$$d_h = \frac{T k_b}{3\pi D_T \eta_0}$$

où k_b est la constante de Boltzmann, T la température, η_0 la viscosité du solvant, D_T le coefficient de diffusion et d_h le diamètre hydrodynamique de la particule considérée.

Le montage optique est constitué d'une source laser monochromatique (laser HeNe, longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm), d'une cellule de mesure et d'un photomultiplicateur (choisi pour la mesure d'intensités diffusées très faibles générées par des particules de très petites tailles). Le laser est équipé d'un filtre spatial et d'une optique de focalisation du faisceau au milieu de la cellule. En général, le photomultiplicateur (PM) est placé sur un goniomètre afin d'obtenir un angle d'incidence variable.

Le signal mesuré par le photomultiplicateur correspond aux fluctuations de la lumière diffusée dues au mouvement brownien des particules. Ce signal est ensuite traité par un corrélateur

¹¹⁷ B.J.Berne, R.Pecora, *Dynamic Light Scattering*. (2000).

numérique afin d'obtenir la fonction d'autocorrélation du signal. Cette fonction représente la probabilité de retrouver une particule à un instant $t+\tau$ au même point de l'espace où elle se trouvait à l'instant t : plus une particule est petite et plus cette probabilité est faible, plus une particule possède un grand diamètre et plus cette probabilité est forte.

❖ Taux de conversion :

La quantité finale de polymères obtenus (g/g de latex) a été déterminée par gravimètre ce qui a permis de déterminer par la suite, le taux de conversion. La conversion des monomères a aussi été calculée à partir des différents sérums obtenus après centrifugation des latexes. Les résidus récupérés après évaporation de l'eau de ces sérums (à pression réduite sous température modérée) ont été analysés par RMN du proton dans le CDCl_3 afin de déterminer la quantité résiduelle de monomères.

La quantité de monomères ayant réagi a été calculée par la suite et ce, par rapport à la quantité initiale de monomère introduite dans le milieu réactionnel.

III.4. Résultats :

Notre choix s'est porté sur le monomère 1-(4-bromophényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl acrylate (8d) pour conduire l'étude de la polymérisation en émulsion. Nous nous sommes intéressés à préparer l'homopolymère correspondant ainsi que différents copolymères avec le styrène à différentes concentrations du monomère chélatant.

❖ L'homopolymère :

L'homopolymérisation a été conduite en batch, en présence de persulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme initiateur (à 0.3% mol/mol par rapport au styrène) et en présence de dodécylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif. La polymérisation a été conduite à 80°C sous atmosphère d'azote. Nous avons obtenu ainsi un latex de couleur blanche claire. Celui-ci a été purifié par précipitation dans le méthanol suivi de centrifugation à 4000 tpm durant 10 min. Ce traitement est répété 3 fois et les précipités obtenus ont été lavés deux fois avec l'eau et centrifugés puis enfin séchés.

L'RMN du proton a montré la disparition complète des protons vinyliques prouvant ainsi que nous sommes en présence du polymère. L'ensemble des pics observés dans le monomère ont aussi été retrouvés dans le spectre du polymère correspondant.

La quantité de SDS, utilisée pour stabiliser l'émulsion, a été variée ($C_1 = 0.0082$ M et $C_2 = 0.0326$ M) ce qui correspondait respectivement à une fois et quatre fois la concentration micellaire critique du SDS respectivement ($CMC_{SDS} = 0.0082$ M).¹¹⁸

Les résultats de caractérisation des latexes en termes de taille et de polydispersité sont regroupés dans le tableau suivant et montrent que la taille du latex est indépendante de la concentration en SDS à l'inverse des taux de conversion calculés par gravimétrie ainsi que la polydispersité. Une concentration égale 1 fois la CMC du SDS permet d'avoir un taux de conversion élevé et des particules faiblement dispersées en taille.

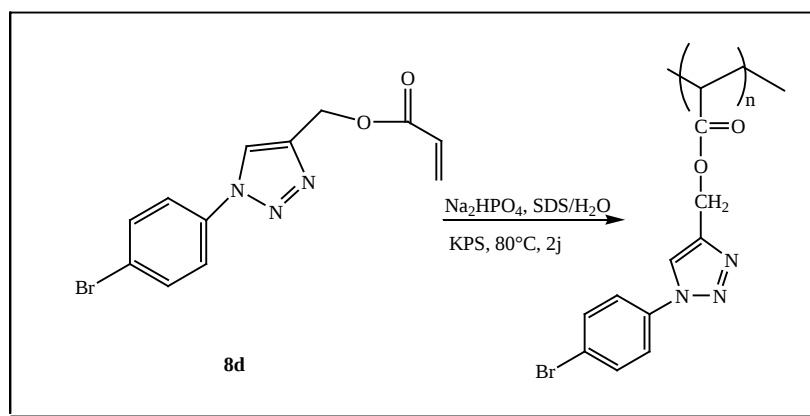


Figure 33: Plan de synthèse de l'homopolymère.

Tableau 12: Résultat de synthèse de l'homopolymère.

Essai	Concentration du Tensioactif (SDS) (M)	Taux de conversion (%)	Taille moyenne des particules Dn (nm)	PDI
1	(0.0082) 1 CMC	97	59.49	0.150
2	(0.0326) 4CMC	71	56.61	0.531

PDI : polydispersité

¹¹⁸ P. Mukerjee, K. J. Mysels, "Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems", *NSRDS-NBS 36, US. Government Printing Office, D.C.Washington. (1971).*

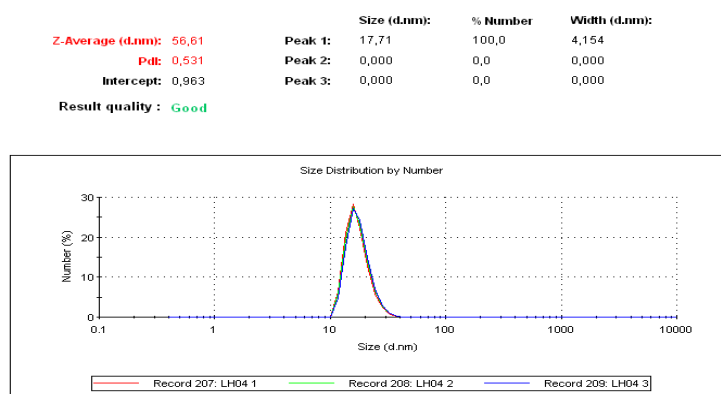


Figure 34 : Taille moyenne des particules pour l'essai 2, obtenue par DLS.

❖ Copolymères Styrène - 8d:

Des polymérisations en batch ont été utilisées pour préparer les copolymères à base de styrène et du monomère chélatant (8d).

Dans un premier temps et afin d'avoir un latex de référence, nous avons préparé l'homopolymère « polystyrène » et ce, sans rajouter le tensioactif SDS. Le mélange réactionnel utilisé contient les constituants regroupés dans le tableau ci-dessous. L'échantillonnage du mélange réactionnel à différents temps a été réalisé de manière à contrôler le taux de conversion. Après 17 h, le taux de conversion du latex a été de 80%. Le latex final a été filtré sur laine de verre puis conservé à + 4°C.

Tableau 13: Semence de polystyrène.

Réactifs	Quantité (g)	Wt %
Eau	50	99
Styrène	1.57	2.97
NaHPO ₄	0.022 (dissous dans 0.55g)	0.04
K ₂ S ₂ O ₈	0.022 (dissous dans 0.55g)	0.04

La taille des particules obtenues mesurée par DLS est de 804 nm avec PDI = 0.047.

Par la suite les copolymères ont été préparés en batch en utilisant le même mélange réactionnel que celui utilisé pour préparer le polystyrène en additionnant cette fois-ci des quantités variables du monomère (8d) correspondant à 1.5%, 5%, 10%, 15% et 25% mol/mol par rapport au styrène. Le suivi des taux de conversion a été fait par des prises d'échantillons à différents temps. Après 17 h, une fraction du latex a été centrifugée à 8000 tpm durant 10 min afin de séparer le sérum des particules. Après séchage du sérum, celui-ci a été resolubilisé dans le chloroforme deutéré puis analysé par RMN-¹H afin de calculer la quantité résiduelle du monomère (8d) n'ayant pas réagi.

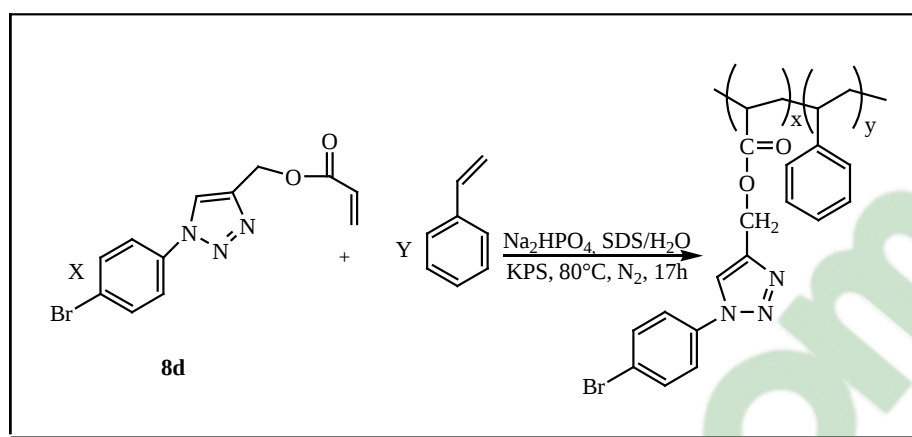


Figure 35: Plan de la synthèse des copolymères.

La caractérisation des latex a été aussi réalisée par RMN-¹H et ce, à partir du dépôt obtenu après centrifugation du latex suivi de plusieurs lavages/centrifugations. Les dépôts ont été séchés au rotavapeur puis solubilisés dans le DMSO d⁶. Etant donné que les particules de polystyrène pur sont difficilement solubles dans le DMSO, il est ainsi possible de caractériser que les copolymères formés (rappelons que la quantité du monomère 8d utilisée est beaucoup plus inférieure que celle du styrène). Les résultats obtenus concernant les taux de conversion ainsi que les tailles des particules sont regroupés dans le tableau suivant (les polymérisations ont été conduites en l'absence du tensioactif SDS):

Tableau 14: Copolymères Styrène-8d obtenus par batch – sans SDS

Essai	% mol (8d)	% poids (g) (8d)	Taux de conversion (%)	Taille des particules (nm)	PdI
1	0	0	80	804	0.047
2	1.5	4.45	72	340	0.141
5	5	14.77	54	204.6	0.066
6	10	29.55	58	257.3	0.156
7	15	44.26	74	260.6	0.196
8	25	73.88	44	instable	/

Plusieurs points peuvent être déduits du tableau 14 :

- 1- Le taux de conversion est moyen et est sensiblement réduit lors de l'augmentation de la concentration du monomère.

2- L'ajout du monomère (8d) même à faible quantité (1.5% mol) permet de réduire sensiblement la taille des particules (cf tableau 14 - **entrée 1** : $D_n = 804$ nm et **entrée 2** : $D_n = 340$ nm) cela prouve que notre monomère agit comme un agent de surface actif dans ce type de polymérisation hétérogène (figure 36). Toutefois, à forte concentration (25%) nous avons obtenu un latex instable (coagula) et polydisperse ce qui peut suggérer que la partie hydrophile de ce monomère donne une mauvaise stabilité aux particules.

3- Une concentration égale à 5% molaire du monomère 8d permet d'accéder au latex de plus faible taille et polydispersité.

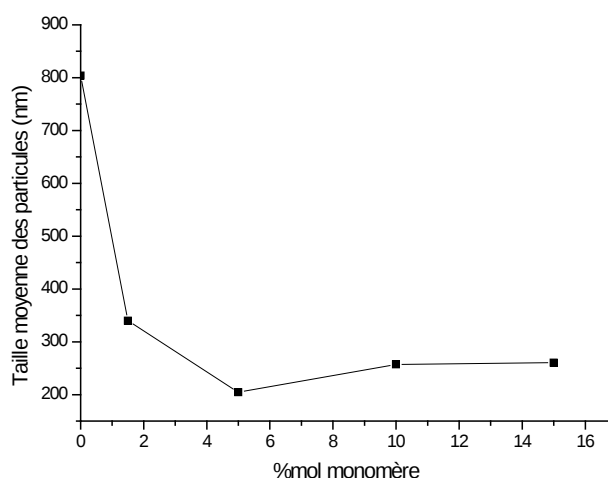


Figure 36 : Effet de la concentration du monomère sur la taille moyenne des particules.

Nous nous sommes par la suite intéressés à étudier l'effet de la concentration du SDS sur les propriétés des latexes et ce, pour **l'entrée 2** du tableau 14 (1.5% mol) et pour **l'entrée 8** (25% mol). Les résultats sont regroupés dans le tableau 15 et schématisés dans la figure 37.

Il apparaît clairement l'effet positif de l'addition du tensioactif aussi bien sur les taux de conversion que sur la taille des particules et leurs polydispersités.

Nous avons ainsi pu cette fois-ci préparer avec succès un latex stable à 25% de monomère avec une faible polydispersité.

Tableau 15 : Effet de la concentration du SDS sur les propriétés des latexes.

Manipulation	%mol (8d)	Concentration (M)	Taille des particules (nm)	Taux de conversion (%)	PDI
2	1.5%	0	340	72	0.047
3		0.0082 (1CMC)	290.9	75	0.162
4		0.0326 (4CMC)	32	90	0.071
8	25%	0	instable	44	/
9		0.0082 (1CMC)	125.8	94	0.047

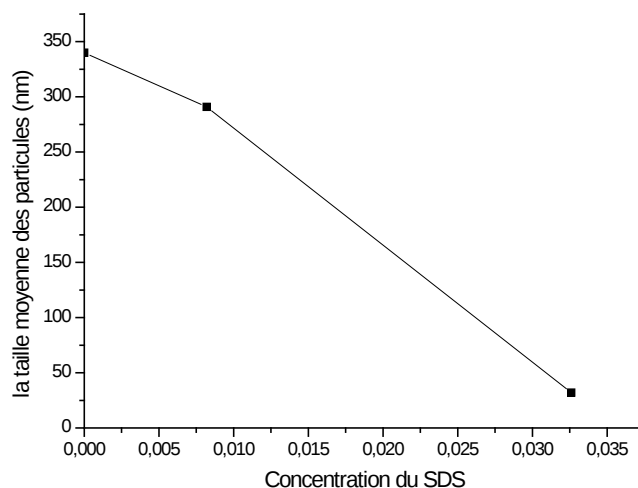


Figure 37 : Effet de la concentration du SDS sur le latex obtenu à partir de 1.5% mol en monomère (8d)

❖ **Composition des copolymères :**

Nous donnons à titre d'exemple dans les figures 38- 40, les spectres RMN-¹H du styrène et du monomère 8d et du copolymère préparé avec 25% mol de monomère 8d (/n styrène) respectivement. On observe les signaux correspondants aux deux monomères (styrène et 8d) ainsi que la disparition des protons vinyliques des deux monomères prouvant que la polymérisation a bien eu lieu.

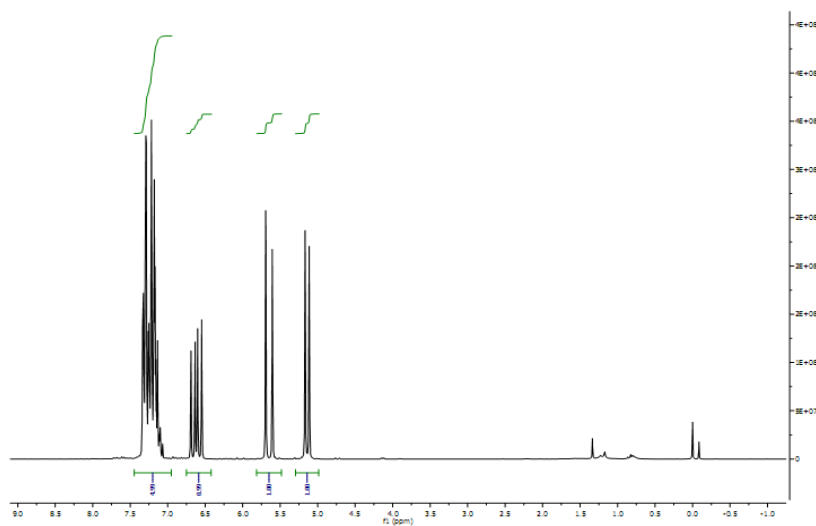


Figure 38: Spectre RMN- ^1H du styrène

Figure 39 : Spectre RMN- ^1H du monomère (8d).

Figure 40 : Spectre RMN- ^1H du copolymère 25% mol en monomère 8d.

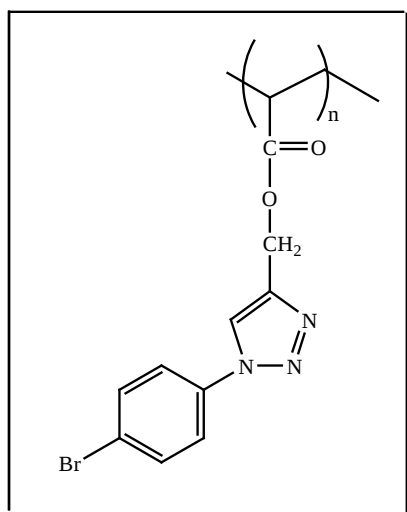
L'étude RMN ^1H des solides obtenus après centrifugation a été réalisée dans le DMSO d^6 afin de quantifier uniquement la quantité du monomère « 8d » présent au sein des copolymères. Les résultats englobés dans le tableau suivant montrent, qu'à l'exception du latex à 25%, les quantités du monomère 8d dans les copolymères sont plus importantes que celles initialement utilisées pour conduire les polymérisations. Il apparaît ainsi que la copolymérisation de celui-ci est favorisée (formation des copolymères riches en monomères 8d). Il serait important dans une future étude de déterminer les rapports de réactivité des deux monomères 8d et styrène afin corroborer ces résultats.

Tableau 16: RMN ^1H des copolymères dans le DMSO d^6

%mol initial du monomère 8d (/ styrène)	%mol monomère 8d dans le copolymère
1.5	10.56
1.5 (1CMC)	2.43
1.5 (4CMC)	3.16
5	8.40
10	52.63
15	nd
25 (1CMC)	18.58

III.5. Etude de la complexation de l'homopolymère par spectroscopie ultraviolet-visible :

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à étudier les interactions entre une solution aqueuse d'ions métalliques et l'homopolymère chélatant préparé précédemment schématisé ci-dessous ($C_{\text{SDS}} = 1\text{CMC}$). Les sels métalliques utilisés dans cette étude sont CuCl_2 , CoCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ et NiCl_2 .



Les spectres d'absorption du monomère 8d, de l'homopolymère, des solutions aqueuses des ions métalliques et des solutions des complexes homopolymère-ions métalliques ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Visible et les valeurs maximales de $\lambda_{\max}$ pour chaque système ont été déterminées. Nous donnons à titre d'exemple dans la figure 41 le spectre UV-Visible du monomère 8d, de l'homopolymère, d'une solution de cuivre et de la solution correspondante au complexe homopolymère- Cu^{2+} . Les bandes d'absorption obtenues pour Cu^{2+} sont à 200 nm, 210 nm et 802 nm. Le spectre d'absorption de polymère montre deux bandes d'absorption à 197 nm et 254 nm correspondant respectivement à la bande transition

$\pi - \pi^*$ du groupement carbonyle et du groupement phényle, et $n - \pi^*$ de l'hétérocycle. **Aucune adsorption n'est notée dans la région 450 à 900 nm.** Le spectre du polymère est quasiment superposable à celui du monomère correspondant.

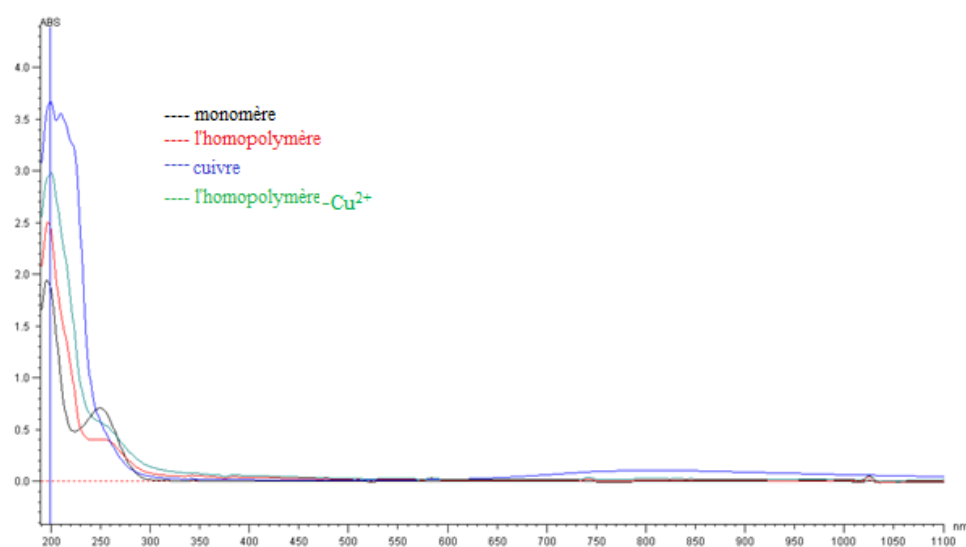


Figure 41 : Spectre ultraviolet-visible du : monomère, homopolymère, solution aqueuse de Cu^{2+} , solution du complexe homopolymère- Cu^{2+} .

Nous avons ainsi maintenue la concentration de Cu^{2+} constante puis nous avons fait des ajouts successifs du latex. Après agitation et équilibre nous enregistrons à chaque fois le spectre d'absorption correspondant. Nous avons noté, dans les spectres des solutions de complexe, la présence des bandes correspondantes à l'homopolymère et à l'ion Cu^{2+} avec un léger déplacement de la bande d'absorption à 254 nm vers 260 nm et un déplacement de la bande à 802 nm (initialement présente que dans la solution de cuivre) vers 755 nm et son augmentation après chaque rajout du polymère.

λ (nm)		
Latex	Cu^{2+}	Latex- Cu^{2+}
197, 254	200, 210, 802	202, 260, 755

Nous avons utilisé la méthode des rapports molaires afin de déterminer la composition des complexes. Cette méthode consiste à préparer une série de solution où la concentration du cation est maintenue constante tout en variant la concentration du ligand. On porte par la suite la valeur de l'absorbance maximale des solutions du complexe obtenu en fonction du rapport molaire ligand/cation, on obtient deux droites de pentes différentes. Le point d'intersection correspondant au rapport molaire ligand : métal

Dans cette étude des solutions ayant un rapport polymère / Cu^{2+} variant de 1 à 2 ont été préparées et les valeurs absorbances maximales ont été mesurées à $\lambda_{\text{max}} = 755$ nm. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 17 et les schémas 42 et 43. La figure 43 montre que le rapport ligand/métal obtenu est avoisinant à 1 : 2.

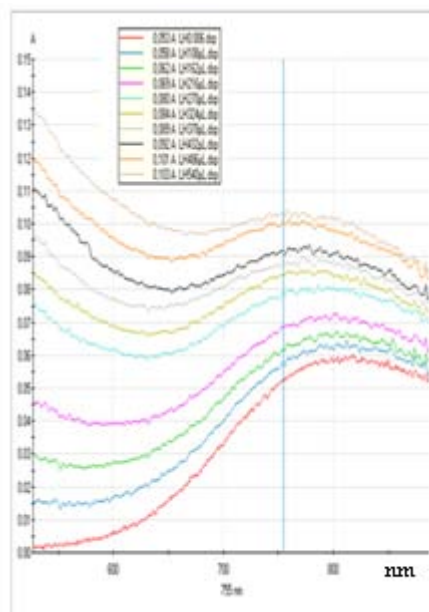


Figure 42 : Spectre ultraviolet-visible des solutions de l'homopolymère- Cu^{2+}

Tableau 17: Absorbance obtenues par spectroscopie ultraviolet-visible à différents rapports C_L / C_M

Concentration du latex (M)	C_L / C_M	Absorbance
0.120	0.4	0.058
0.080	0.6	0.062
0.060	0.8	0.069
0.048	1.0	0.080
0.040	1.2	0.084
0.034	1.4	0.089
0.030	1.6	0.092
0.026	1.8	0.101
0.024	2.0	0.103
0.022	2.2	0.103

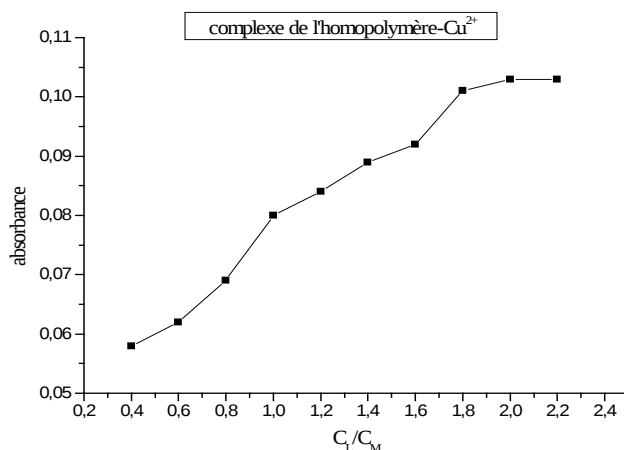


Figure 43: Absorbances UV-Vis à $\lambda_{\text{max}} = 755 \text{ nm}$ pour des solutions d'ions complexés par l'homopolymère à différents rapports C_L/C_M (C_L et C_M représentent les concentrations initiales de l'homopolymère et de Cu^{2+}).

❖ Cobalt

La même étude a été réalisée sur l'ion métallique Co^{2+} . Les différentes bandes d'absorption sont résumées dans le tableau ci-dessous. On note pour les solutions des complexes Co^{2+} - latex l'apparition d'un épaulement à 203 nm pour la bande à 197 nm et le déplacement de la bande à 254 nm de l'homopolymère vers 270 nm. La bande à 512 nm appartenant au Co^{2+} à aussi été observée à la même valeur de λ . De la même manière que précédemment, la courbe des rapports molaires nous a permis de calculer le rapport ligand/métal = 1/1.8 avoisinant 1/2.

$\lambda \text{ (nm)}$		
Latex	Co^{2+}	Latex- Co^{2+}
197 et 254	194, 264 et 512	194, 203, 270, 512

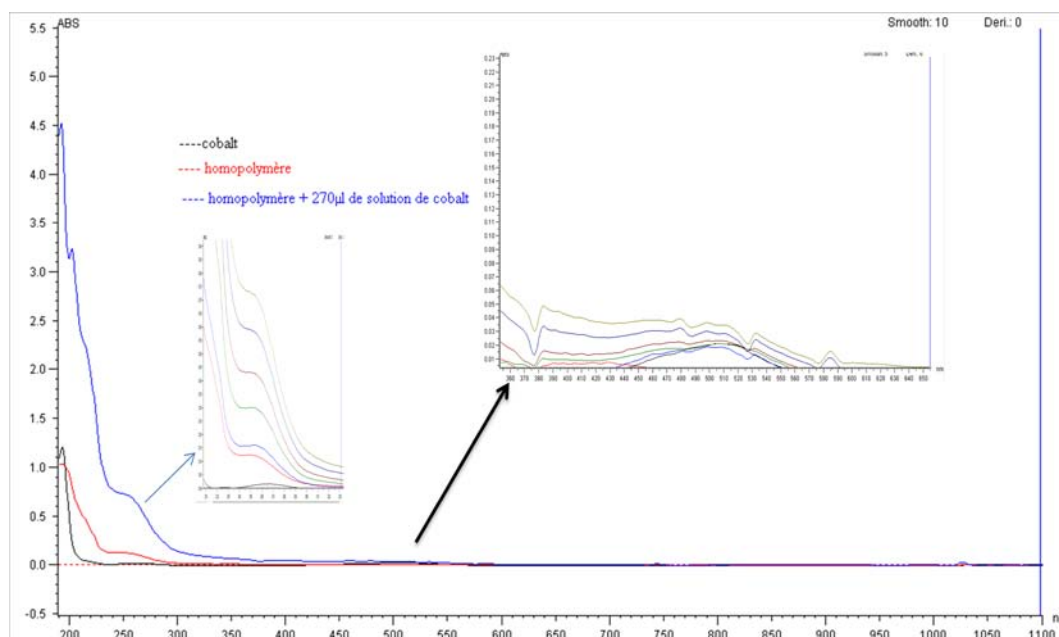


Figure 44: Spectre ultraviolet-visible des solutions homopolymère- Co^{2+} .

Tableau 18 : Valeurs des absorbances à $\lambda = 255 \text{ nm}$ pour différents rapports (C_L/C_M)

Concentration du latex (M)	C_L/C_M	Absorbance
0.120	0.4	0.535
0.080	0.6	0.667
0.060	0.8	0.826
0.048	1.0	0.985
0.040	1.2	1.032
0.034	1.4	1.242
0.030	1.6	1.392
0.026	1.8	1.421
0.024	2.0	1.421

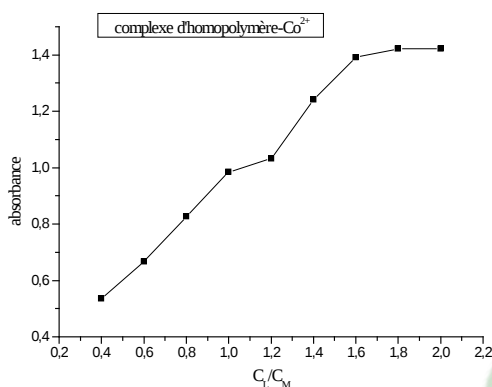


Figure 45: Courbe des rapports molaires homopolymère- Co^{2+} .

❖ **Nickel :**

Enfin nous avons étudié le comportement complexant de notre latex vis-à-vis du Ni^{2+} .

λ (nm)		
Latex	Ni^{2+}	Latex- Ni^{2+}
197 et 254	198, 230, 394, 660 et 720	200, 250, 394, 648 et 696

Le spectre ultraviolet-visible de Ni^{2+} montre l'existence de cinq bandes vers 198, 230, 394, 660 et 720 nm. On note pour le spectre des solutions de complexes un léger déplacement de la bande à 197 nm vers 200 nm et un aplatissement de la bande à 254 nm et l'augmentation de son intensité. Les bandes à 394, 660 nm et 720 nm présentent uniquement dans le Ni^{2+} augmentent en intensité dans les spectres des complexes (on rappelle que la concentration du nickel a été maintenue constante lors des mesures). Le rapport des intensités des deux dernières bandes change (cf-figure 46). Nous avons ainsi tracé les courbes des rapports molaires pour ces trois bandes. Les résultats obtenus sont les mêmes dans les trois cas: rapport ligand/métal égal à $1/2.4 \approx 1/2$.

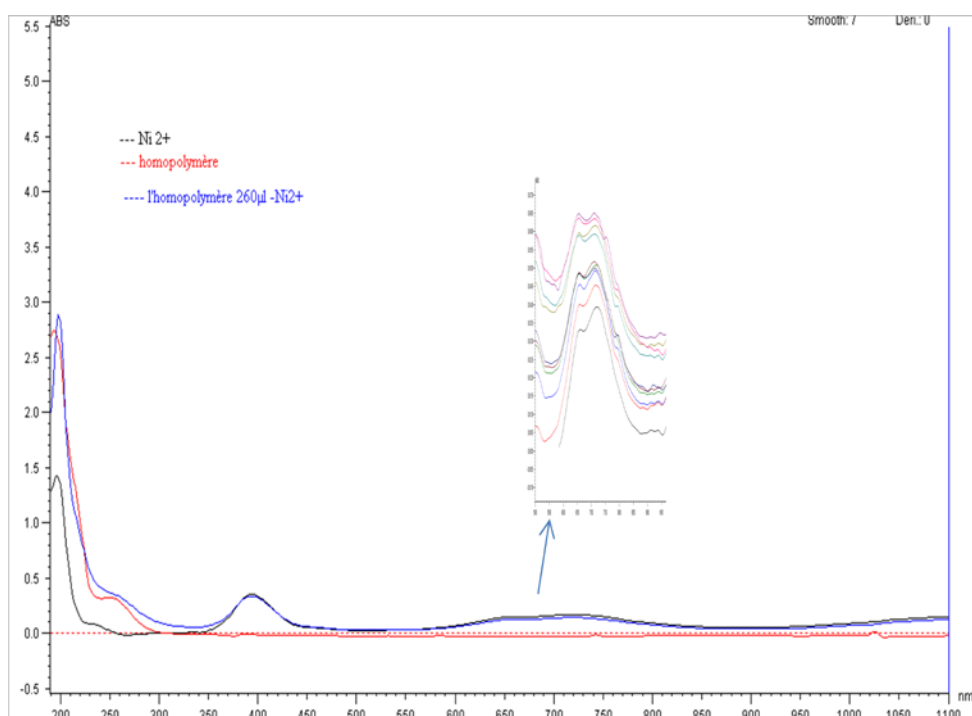


Figure 46 : Spectre ultraviolet-visible des solutions des complexes l'homopolymère- Ni^{2+}

Tableau 19 : Valeurs des absorbances à $\lambda = 648 \text{ nm}$ pour différents rapports (C_L/C_M)

Concentration des latex (M)	C_L/C_M	Absorbance
0.120	0.4	0.0426
0.080	0.6	0.0479
0.060	0.8	0.0502
0.048	1.0	0.0535
0.040	1.2	0.0586
0.034	1.4	0.0603
0.030	1.6	0.0629
0.026	1.8	0.0636
0.024	2.0	0.071
0.022	2.2	0.0719
0.020	2.4	0.077
0.018	2.6	0.077

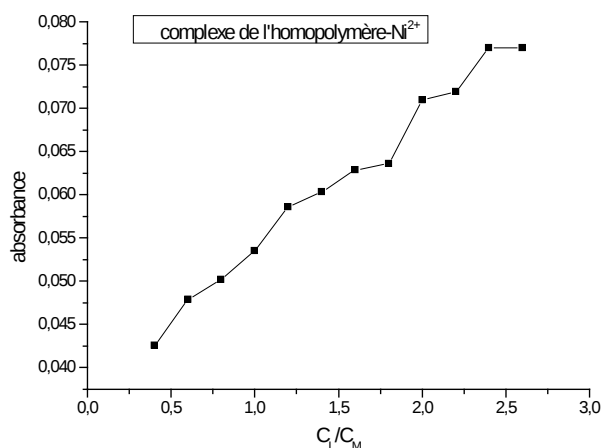


Figure 47 : Courbe des rapports molaires homopolymère- Ni^{2+}

III.6. Spectroscopie infrarouge :

Le comportement complexant du latex vis-à-vis du Cu^{2+} a aussi été étudié par spectroscopie infrarouge. Pour cela, deux complexes ont été préparés en mélangeant l'homopolymère avec une solution aqueuse de CuCl_2 (rapport polymère/ Cu^{2+} = 1 :1 ou 2 :1). Après chauffage à 60°C durant 24 h, une coloration bleue est observée. Les solides obtenus sont filtrés puis séchés.

Les Figures 48, 49 et 50 représentent les spectres infrarouges de l'homopolymère, du complexe homopolymère- Cu^{2+} (1:1) et du complexe homopolymère- Cu^{2+} (2 :1) respectivement.

On note sur le spectre de l'homopolymère une bande d'absorption intense à 1727 cm^{-1} correspondant à la bande d'allongement de la liaison ($\text{C} = \text{O}$). Celle-ci est subit une nette diminution dans les spectres des complexes (même comportement que celui observé pour le complexe cuivre-monomère).

La bande à 1494 cm^{-1} correspondant à la $\nu(\text{N} = \text{N})$ reste quasiment constante avec une diminution de son intensité. La $\nu(\text{C}-\text{N})$ à 1230 cm^{-1} est déplacée vers 1221 cm^{-1} et la $\nu(\text{C}-\text{O})$ est observée à la même valeur (1152 cm^{-1}) mais son intensité diminue nettement.

On note aussi une diminution de l'intensité de la bande correspondant à la déformation des C-H aromatiques à 820 cm^{-1} (comportement qui n'a pas été observé dans le cas des complexes monomère- Cu^{2+}). Une nouvelle bande intense est aussi notée dans les spectres des complexes à 697 cm^{-1} que l'on pense être due aux vibrations C-Br. Ces résultats sont en faveur d'un processus de complexation qui ferait intervenir la fonction carbonyle, le cycle aromatique, les atomes d'azote de l'hétérocycle et éventuellement la liaison C-Br.

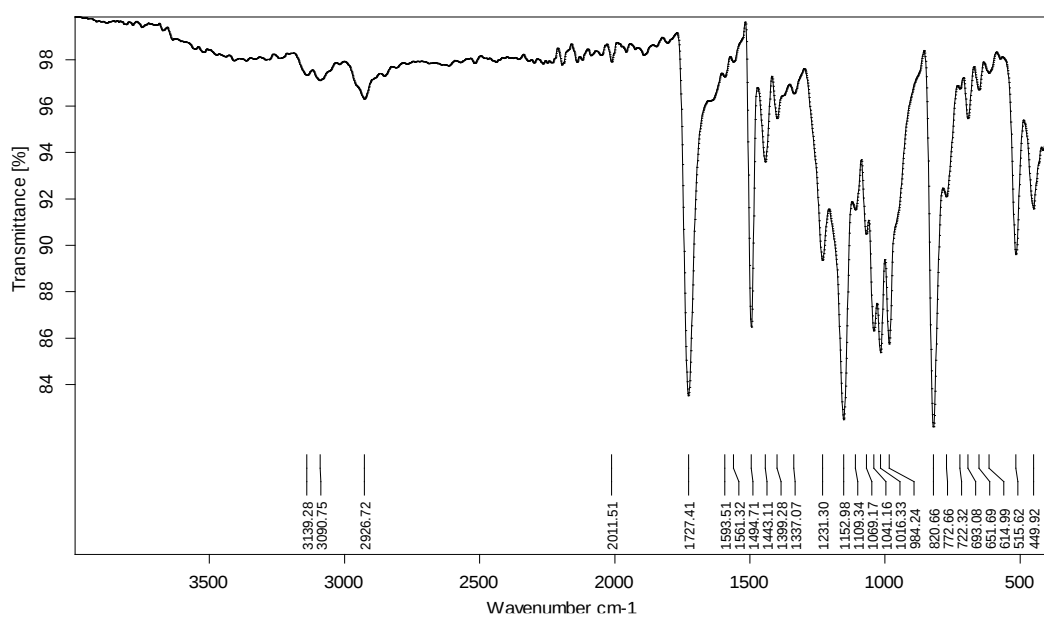


Figure 48: Spectre infrarouge de l'homopolymère

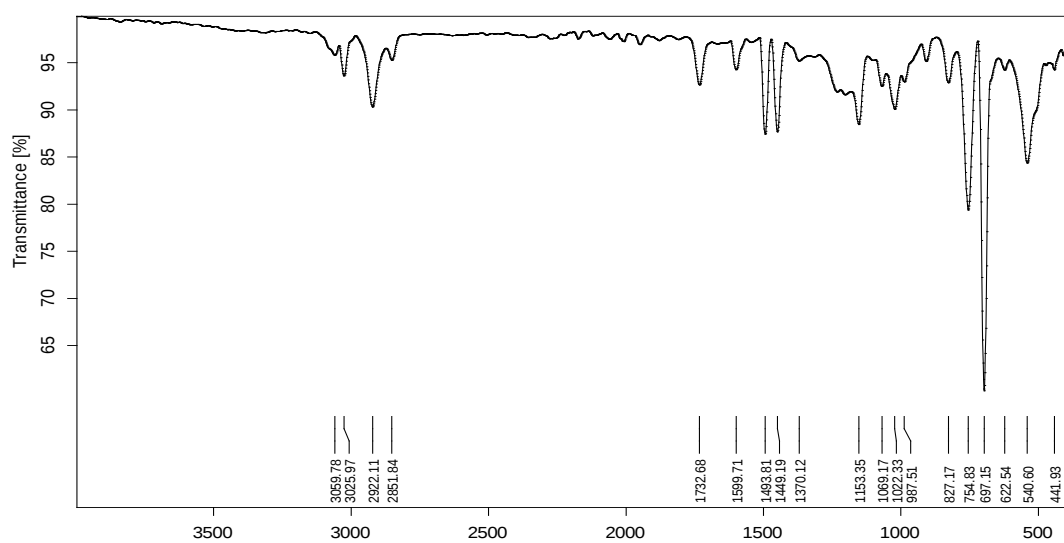


Figure 49 : Spectre infrarouge de l'homopolymère-Cu²⁺ (1/1).

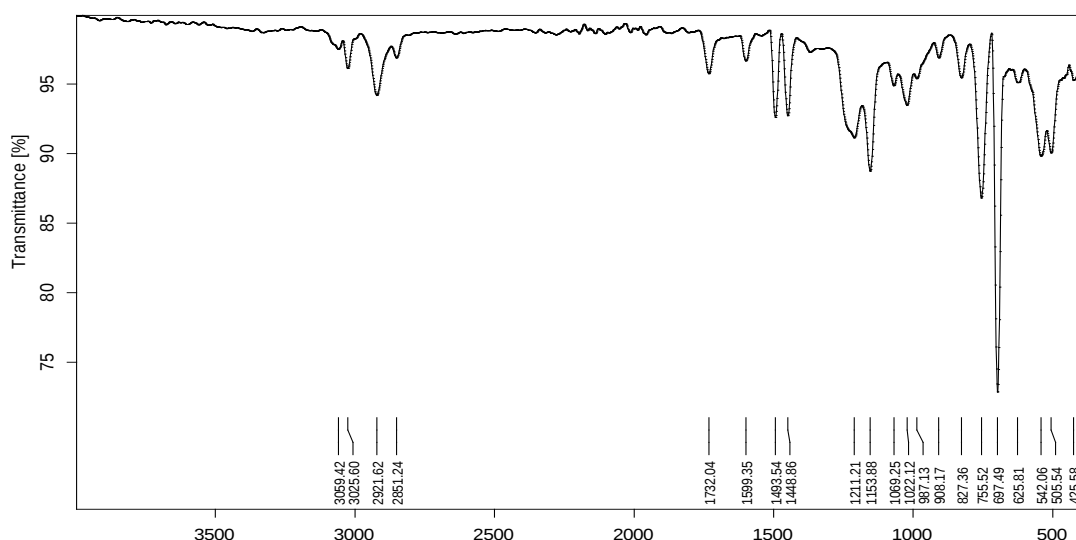


Figure 50 : spectre infrarouge de l'homopolymère- Cu^{2+} (2/1).

III.7. Caractérisation de la taille des particules des latexes complexés par le métal Cu^{2+} :

Dans cette partie, nous sommes intéressés à étudier l'effet de la complexation sur la taille des latex correspondants. Pour cela différentes solutions ont été préparées par ajout de quantités variables de Cu^{2+} sur les latexes (homopolymère). Les résultats sont regroupés dans le tableau 20 et schématisés dans la figure 51.

Tableau 20 : résultat des mesures des tailles des solutions des complexes latex- Cu^{2+} ($C_L = 1.298 \text{ mM}$).

Solution	C_M/C_L	Taille des particules (nm)	PDI
1	0	59.49	0.150
2	0.2	100.1	0.375
3	0.4	80.72	0.245
4	0.8	105.9	0.267
5	1	498.1	0.506

Il apparaît clairement l'effet du rajout des ions de cuivre sur la taille des latexes et de leur polydispersité. Une nette augmentation de ces deux paramètres est observée avec l'augmentation de la quantité de Cu^{2+} . Dans le cas de la dernière solution, nous avons même remarqué après quelques minutes la formation de précipité.

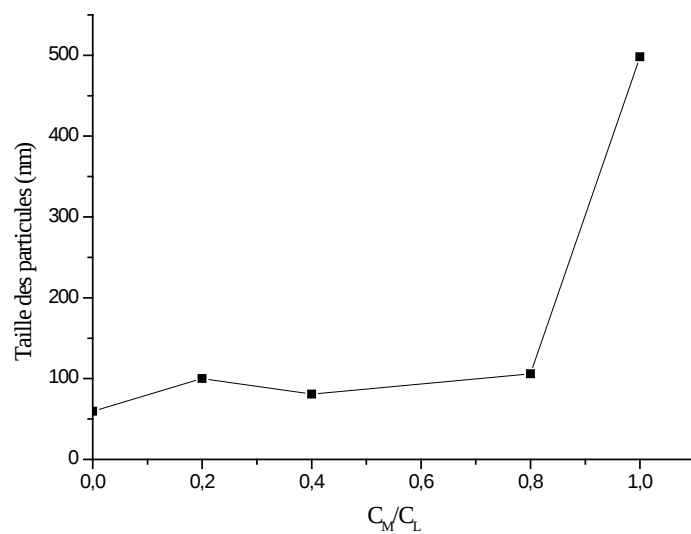


Figure 51 : Tailles moyennes des particules de latex et des complexes métalliques correspondants à 25 ° C (C_M et C_L représente la concentration initiale de Cu^{2+} et du latex)

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1. Généralités :

❖ Solvants :

Les solvants utilisés ont été distillés avant leur utilisation sur des desséchants spécifiques sous atmosphère d'azote.

L'eau utilisée est une eau déminéralisée

❖ Chromatographie:

Les Chromatographies sur couche mince (C.C.M) ont été effectuées sur des plaques de silice Merck 60 F₂₅₄, en utilisant comme révélateur une lampe UV ($\lambda = 254\text{nm}$).

La phase stationnaire utilisée pour les chromatographies sur colonne est le gel de silice 60 (0.063-0.2 nm).

❖ Point de fusion (T_f) :

Les points de fusion ont été identifiés par Banc Kofler.

❖ Données spectroscopiques :

Les analyses infrarouges ont été réalisées sur un spectromètre IR à transformée de Fourier **JASCO-4200**, sur des pastilles d'échantillons de produits mélangés avec du bromure de potassium (KBr). Les fréquences de vibration sont exprimées en cm^{-1} .

Les spectres RMN- ^1H ont été enregistrés sur un appareil de type BRUKER-300 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm (partie par million) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et les constantes de couplages J sont exprimées en Hz.

Les abréviations suivantes sont attribuées pour chaque multiplicité donnée.

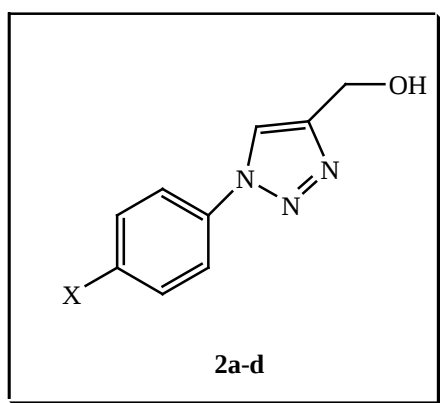
- | | |
|----------------|-------------------------|
| -s : singulet. | - q : quadruplet. |
| -d : doublet. | - m : multiplet. |
| -t : triplet. | -dd : doublet dédoublé. |

- ❖ Les centrifugations des latex ont été réalisées à l'aide d'une centrifugeuse de type Biofuge Stratos avec une vitesse de rotation 8000 tour/min pendant 10 min.
- ❖ Les mesures de taille des particules ont été effectuées sur un appareil de diffusion de lumière dynamique (Dynamic light scattering) (DLS) de type **Malvern. Instruments Ltd. Zetasizer Ver. 6.01**.
- ❖ Les études de complexation ont été réalisées sur un spectromètre Ultraviolet-visible (**6800 UV-Vis. spectrophotometer. Jenway**).

IV.2. Modes opératoires et identifications spectroscopiques :

IV.2.1. Synthèse des (1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-méthanol) :

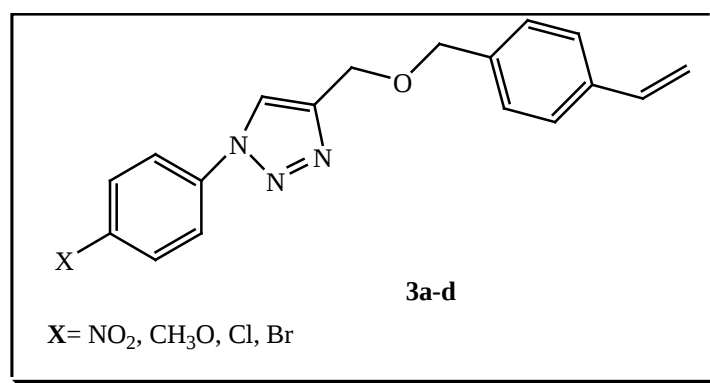
Les synthèses des triazoles 2a-d ont été réalisées selon le même mode opératoire décrit précédemment au laboratoire (thèse de magister de Benbayer Chahinez, LSOA- Université d'Oran, 2008) et ce, à partir des azotures correspondants (1 a-d) et de l'alcool propargylique.



Référence	X	Rdt (%)	Aspect physique	T _f (°C)
2a	NO ₂	61	Solide orange	210
2b	MeO	75	Solide marron	146
2c	Cl	77	Solide vert foncé	150
2d	Br	80	Solide beige	160

IV.2.2. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4(4-vinylbenzyloxy)méthyl (3a-d):

Dans un ballon bicol on mélange 1éq (0.5g, 2.27mmol) de X-phényltriazole (2a-d) solubilisés dans 15 ml de diméthylformamide (DMF) avec 5éq (0.27g, 11.35mmol) d'hydruure de sodium (NaH). Le mélange est porté à T= 40°C sous atmosphère d'azote et l'agitation est maintenue pendant une heure jusqu'à la formation du sel. On ajoute par la suite, goutte à goutte, 1éq (0.35g, 2.27mmol) de 4-chlorure de vinylbenzyle (VBC) puis la réaction est portée à T = (55-60) °C durant 48 heures. Le mélange réactionnel est extrait avec un mélange dichlorométhane (CH₂Cl₂)/ eau. La phase organique obtenue est lavée avec l'eau et séchée sur sulfate de magnésium (MgSO₄). Le dichlorométhane est évaporé et le brut obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 10/1).



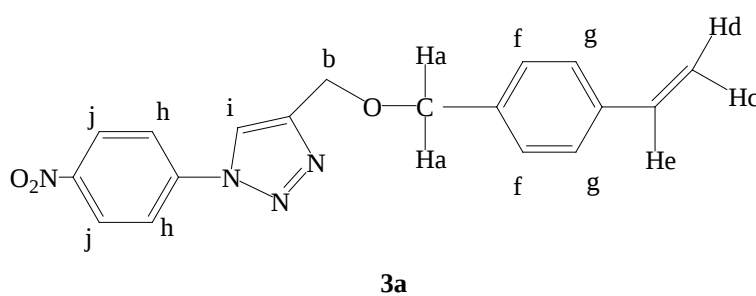
Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

X	Rdt (%)	T _f (°C)	Masse Molaire (g/mol)	Aspect physique
3a	66	106	336.0	Solide jaune
3b	70	74	321.0	Solide orange
3c	71	88	325.5	Solide orange
3d	75	98	369.9	Solide jaune

- **IR** : KBr ($\nu = \text{cm}^{-1}$).

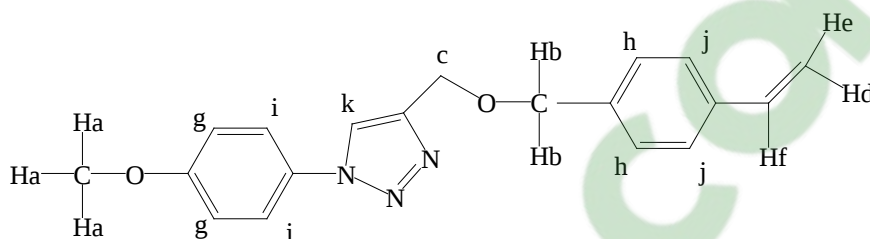
Bandes	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-O (éther)}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
Fréquence (cm^{-1})	3125	1170	1516

- **RMN-¹H** : (CDCl_3 , 300MHz)



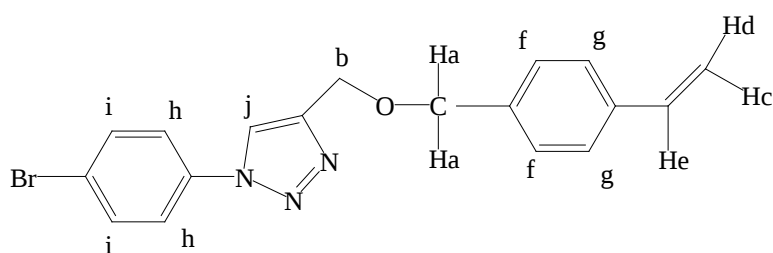
Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	4.80 (2H)	s	---
Hb	4.90 (2H)	s	---
Hc	5.23 (1H)	dd	$^3J_{\text{ce}} (\text{cis}) = 10.9 - ^2J_{\text{cd}} (\text{gem}) = 1.23$
Hd	5.74 (1H)	dd	$^2J_{\text{dc}} (\text{gem}) = 1.23 - ^3J_{\text{de}} (\text{trans}) = 17.6$
He	6.69 (1H)	dd	$^3J_{\text{ed}} (\text{trans}) = 17.6 - ^3J_{\text{ec}} (\text{cis}) = 10.9$

Hf	7.04 (2H)	d	$^3J_{fg}=9.26$
Hg	7.28 (2H)	d	$^3J_{gf}=9.26$
Hh	7.39 (2H)	d	$^3J_{hj}=8.2$
Hi	7.69 (1H)	s	---
Hj	8.20 (2H)	d	$^3J_{jh}=8.2$



3b

Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	3.79 (3H)	s	---
Hb	4.56 (2H)	s	---
Hc	4.68 (2H)	s	---
Hd	5.17 (1H)	dd	$^2J_{de}(\text{gem})=0.77$ - $^3J_{df}(\text{cis})=10.89$
He	5.67 (1H)	dd	$^2J_{ed}(\text{gem})=0.77$ - $^3J_{ef}(\text{trans})=17.60$
Hf	6.64 (1H)	dd	$^3J_{fd}(\text{cis})=10.89$ - $^3J_{fe}(\text{trans})=17.60$
Hg	6.93 (2H)	d	$^3J_{gi}=9.01$
Hh	7.29 (2H)	d	$^3J_{hj}=8.21$
Hi	7.30 (2H)	d	$^3J_{gi}=9.01$
Hj	7.54 (2H)	d	$^3J_{jh}=8.21$
Hk	7.82 (1H)	s	---

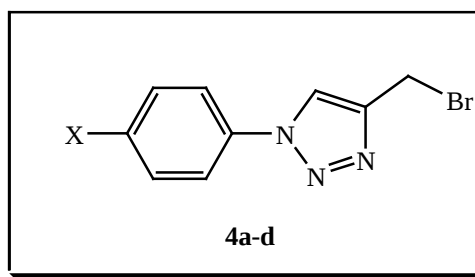


3d

Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	4.66 (2H)	s	---
Hb	4.78 (2H)	s	---
Hc	5.76 (1H)	dd	$^2J_{cd}(\text{gem}) = 0.58 - ^3J_{ce}(\text{cis}) = 10.90$
Hd	5.76 (1H)	dd	$^2J_{dc}(\text{gem}) = 0.58 - ^3J_{de}(\text{trans}) = 17.62$
He	6.73 (1H)	dd	$^3J_{ed}(\text{trans}) = 17.62 - ^3J_{ec}(\text{cis}) = 10.90$
Hf	7.39 (2H)	d	$^3J_{fg} = 8.17$
Hg	7.54 (2H)	d	$^3J_{gf} = 8.17$
Hh-Hi	7.65 (4H)	dd (système AA')	$^3J_{hi} = 9.11$
Hj	7.96 (1H)	s	---

IV.2.3.a.Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-bromométhyl (4a-d):

Dans un ballon bicol de 50 ml, on mélange sous atmosphère d'azote (0.69g, 2.72mmol) de triazole (2a-d) et (0.71g, 2.72mmol) de triphényl phosphine (PPh_3) dans 10 ml de dichlorométhane distillé. Le mélange est placé dans un bain de glace à 0°C. Lorsque le milieu réactionnel devient homogène, on ajoute (0.483g, 2.72mmol) de *N*-Bromosuccinimide (NBS) puis on maintient l'agitation à T.A pendant 24h. Le solvant est évaporé et le brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (éluant : $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}$ 3/1).



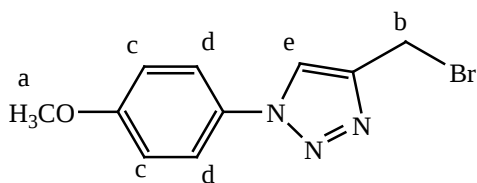
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

X	Rdt (%)	T _f (°C)	Masse Molaire (g/mol)	Aspect physique
4a	80	170	282.9	Solide jaune
4b	63	120	267.9	Solide marron clair
4c	92	138	272.4	Solide jaune
4d	87	140	316.8	Solide blanc

- **IR :** KBr ($\nu = \text{cm}^{-1}$)

Bandes	$\nu_{\text{C-H}}$ (benzène)	$\nu_{\text{(C=C)}}$	$\nu_{\text{(C-Br)}}$
Fréquence (cm^{-1})	3143	1596	747

- **RMN- ^1H** (CDCl_3 , 300MHz)

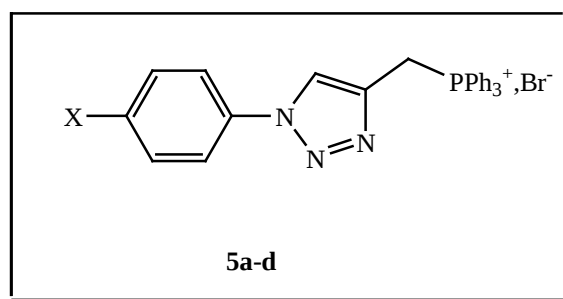


4b

Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J (Hz)
Ha	3.81 (3H)	s	-
Hb	4.58 (2H)	s	-
Hc	6.95 (2H)	d	$^3J_{\text{cd}} = 9.00$
Hd	7.55 (2H)	d	$^3J_{\text{dc}} = 9.00$
He	7.87 (1H)	s	-

IV.2.3.b. Synthèse des ylures de triphényl phosphoniums :

Dans un ballon monocol de 50 ml, on place un mélange équimolaire (0.56g, 2mmol) de triazole (4a-d) et (0.52g, 2mmol) de triphényl phosphine (PPh_3) dans un 10 ml de dichlorométhane distillé. La réaction est agitée pendant 3 à 5 jours sous atmosphère d'azote à T.A. Le solvant est évaporé et le brut réactionnel est trituré dans l'hexane pour donner un solide.



Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

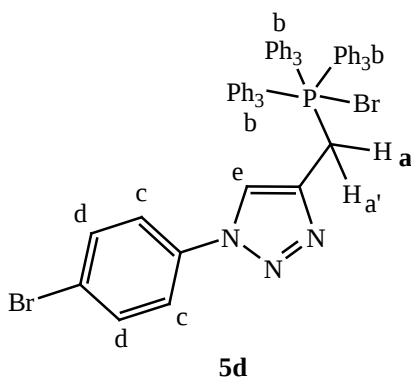
Clicours.COM

X	Rdt (%)	T _f (°C)	Masse Molaire (g/mol)	Aspect physique	Durée de la réaction (jours)
5a	83	260	545.19	Solide jaune clair	5
5b	77	270	530.19	Solide marron	4
5c	75	280	534.69	Solide jaune	3
5d	63	290	579.09	Solide blanc	3

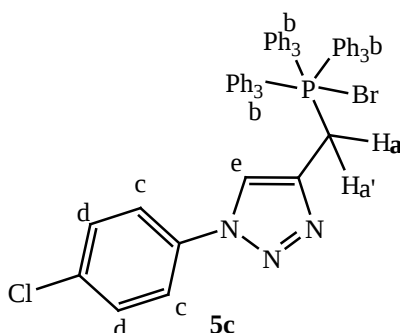
- **IR:** KBr ($\nu = \text{cm}^{-1}$)

Bandes	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
Fréquence (cm^{-1})	3096	1617	1344

- **RMN-¹H :** (CDCl_3 , 300MHz)



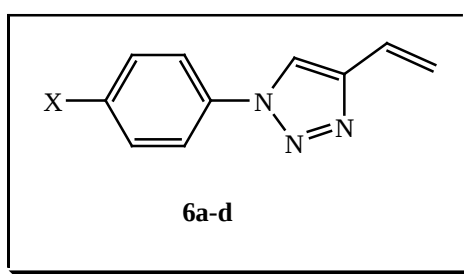
Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J (Hz)
Ha-a'	5.51-5.57 (2H)	2s	-
Hb	7.50-7.86 (15H)	m	-
Hc	7.90 (2H)	d	$^3J_{\text{cd}} = 8.45$
Hd	8.45 (2H)	d	$^3J_{\text{dc}} = 8.45$
He	9.05 (1H)	s	-



Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha-a'	5.55 (2H)	2s	---
Hb	7.33-7.61 (15H)	m	---
Hc	7.69 (2H)	d	$^3J_{cd}=7.22$
Hd	7.81 (2H)	d	$^3J_{cd}=7.22$
He	9.07 (1H)	s	---

IV.2.3.c. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-vinyl:

Dans un ballon monocol de 50 ml, on mélange 1éq (0.415g, 0.71mmol) d'ylure de phosphonium avec 2.5éq (0.053 g, 1.775mmol) de formaldéhyde à 37%. On ajoute goutte à goutte (0.28g) de NaOH 10M dans un mélange de solvants (1.3 ml de CH_2Cl_2 , 0.8 ml d'eau et 0.5ml d'hexane). La réaction est agitée à T.A sous atmosphère d'azote pendant 18h. Le mélange réactionnel est versé dans une ampoule à décanter contenant 15 ml de HCl 1M, lavé quatre fois avec 15ml de CH_2Cl_2 puis séché sous MgSO_4 . Après évaporation du solvant, le brut réactionnel est purifié par flash chromatographie sur colonne (éluant : AcOEt/hexane 1/1).



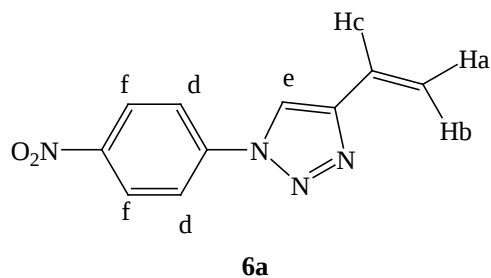
Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Produits	Rdt(%)	T _f (°C)	Masse Molaire (g/mol)	Aspect physique
6a	64	182	216	Solide blanc
6b	63	86	201	Solide blanc
6c	65	108	205.5	Solide blanc
6d	66	110	249.9	Solide blanc

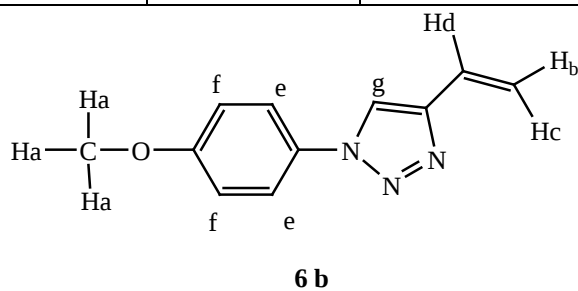
- IR : KBr ($\nu=\text{cm}^{-1}$)

Bandes	$\nu_{\text{C-H}}$ (benzène)	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
Fréquence (cm^{-1})	3135	1636	1235

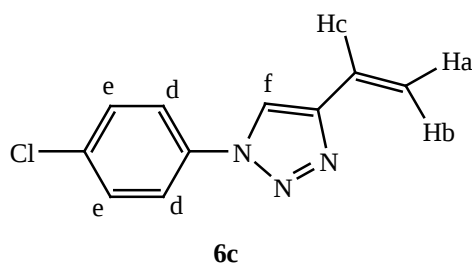
- RMN- ^1H : (CDCl_3 , 300MHz)



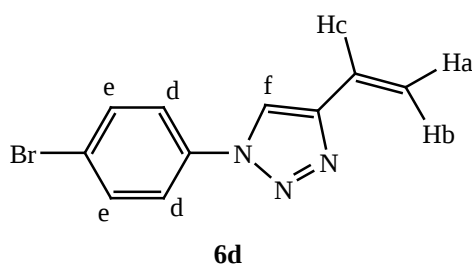
Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	5.42 (1H)	dd	$^3J_{ac}(\text{cis}) = 11.19 - ^2J_{ab}(\text{gem}) = 1.07$
Hb	6.01 (1H)	dd	$^3J_{bc}(\text{trans}) = 17.71 - ^2J_{ba}(\text{gem}) = 1.07$
Hc	6.72 (1H)	dd	$^3J_{ca}(\text{cis}) = 11.19 - ^3J_{cb}(\text{trans}) = 17.71$
Hd	7.91 (2H)	d	$^3J_{df} = 9.20$
He	7.97 (1H)	s	--
Hf	8.35 (2H)	d	$^3J_{fd} = 9.20$



Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	3.79 (3H)	s	--
Hb	5.35 (1H)	dd	$^2J_{bc}(\text{gem}) = 1.13 - ^3J_{bd}(\text{cis}) = 12.30$
Hc	5.92 (1H)	dd	$^3J_{cd}(\text{trans}) = 17.75 - ^2J_{cb}(\text{gem}) = 1.13$
Hd	6.70 (1H)	dd	$^3J_{db}(\text{cis}) = 12.30 - ^3J_{dc}(\text{trans}) = 17.75$
He	7.19 (2H)	d	$^3J_{ef} = 9.01$
Hf	7.55 (2H)	d	$^3J_{fe} = 9.01$
Hg	7.80 (1H)	s	---



Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	5.38 (1H)	dd	$^3J_{ac}$ (cis) = 12.17 - $^2J_{ab}$ (gem) = 0.98
Hb	5.98 (1H)	dd	$^3J_{bc}$ (trans) = 17.74 - $^2J_{ba}$ (gem) = 0.98
Hc	6.72 (1H)	dd	$^3J_{ca}$ (cis) = 12.17 - $^3J_{cb}$ (trans) = 17.74
Hd	7.43 (2H)	d	$^3J_{de}$ = 8.85
He	7.62 (2H)	d	$^3J_{ed}$ = 8.85
Hf	7.89 (1H)	s	---

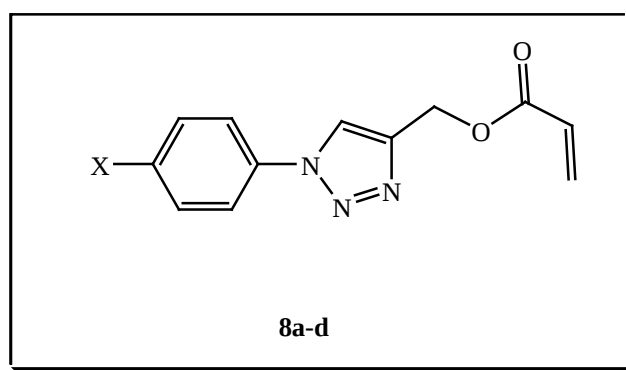


Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	5.36 (1H)	dd	$^3J_{ac}$ (cis) = 11.18 - $^2J_{ab}$ (gem) = 1.14
Hb	5.94 (1H)	dd	$^3J_{bc}$ (trans) = 17.74 - $^2J_{ba}$ (gem) = 1.14
Hc	6.70 (1H)	dd	$^3J_{ca}$ (cis) = 11.18 - $^3J_{cb}$ (trans) = 17.74
Hd	7.55 (2H)	d	$^3J_{de}$ = 9.19
He	7.60 (2H)	d	$^3J_{ed}$ = 9.19
Hf	7.85 (1H)	s	---

IV.2.4. Synthèse des 1-(4-X-phényl)-1H-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthylacrylates (8a-d):

Dans un ballon de 50ml, on introduit 1 éq (0.2g, 2 mmol) d'acide acrylique et 10 éq (2.37g, 2mmol) de chlorure de thionyle (SOCl_2). Le mélange est agité sous atmosphère d'azote pendant 5 heures à 80°C. L'excès de chlorure de thionyle est ensuite évaporé au rotavapeur pour donner le chlorure d'acide (**7**) pur (réaction quantitative).

Dans un montage purgé à l'azote et placé dans un bain de glace, on mélange (0.089g, 0.99mmol) de chlorure d'acryloyle (7) avec (0.29g, 2.97 mmol) de triéthylamine (NEt_3) dans 6 ml dichlorométhane distillé. Lorsque le mélange devient homogène, on ajoute (0.2g, 0.9 mmol) d'alcool (2a-d) dissout dans 6 ml de dichlorométhane distillé. Le mélange est porté à $T = 40^\circ\text{C}$ pendant 48 h. On additionne l'eau et la phase organique est extraite 3 fois, lavée 3 fois avec une solution d'HCl (1M) puis 3 fois avec l'eau et enfin séchée sur sulfate de magnésium (MgSO_4). Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 10/1).



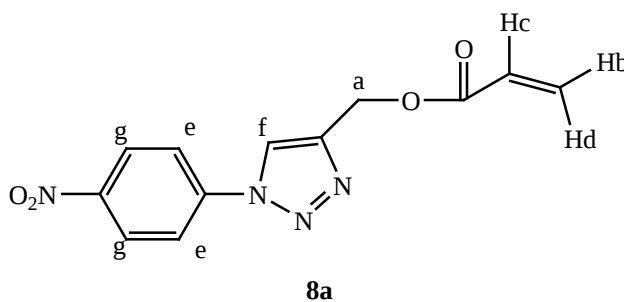
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Produit	Rdt (%)	T_f ($^\circ\text{C}$)	Masse molaire (g/mol)	Aspect physique
7a	64	133	274	Solide blanc
7b	78	80	259	solide orange
7c	62	100	263.5	Solide rouge brique
7d	68	110	307.9	Solide orange

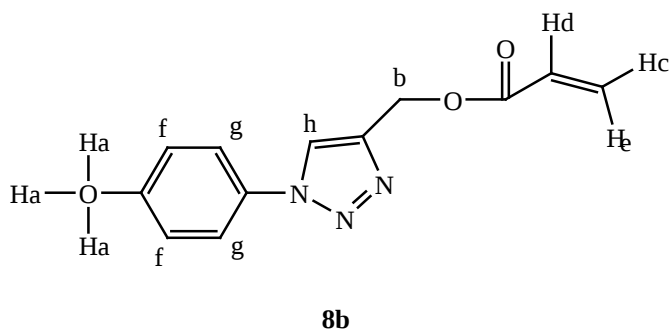
- **IR :** KBr ($\nu = \text{cm}^{-1}$)

Bandes	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
Fréquence (cm^{-1})	3148	1727	1200	1519

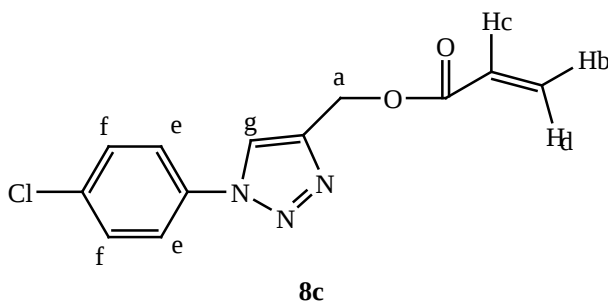
- **RMN- ^1H :** (CDCl_3 , 300 MHz)



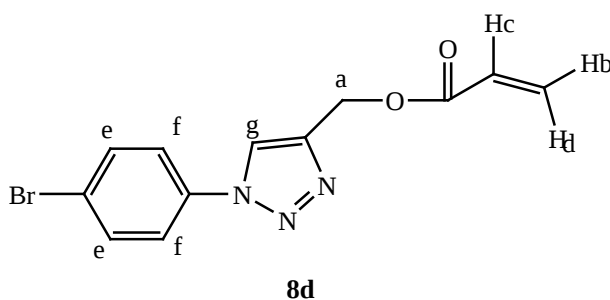
Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	5.34 (2H)	s	---
Hb	5.83 (1H)	dd	$^3J_{bc}$ (cis)= 10.42 - $^2J_{bd}$ (gem) =1.35
Hc	6.09 (1H)	dd	$^3J_{cb}$ (cis)=10.42 - $^3J_{cd}$ (trans) =17.30
Hd	6.41 (1H)	dd	$^3J_{dc}$ (trans)= 17.30 - $^2J_{db}$ (gem)=1.35
He	7.91 (2H)	d	$^3J_{eg}$ = 9.15
Hf	8.13 (1H)	s	---
Hg	8.36 (2H)	d	$^3J_{ge}$ = 9.15



Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	3.87 (3H)	s	---
Hb	5.38 (2H)	s	---
Hc	5.88 (1H)	dd	$^3J_{cd}$ (cis) =10.32 - $^2J_{ce}$ (gem)=1.55
Hd	6.15 (1H)	dd	$^3J_{dc}$ (cis) =10.32 - $^3J_{de}$ (trans)=17.25
He	6.42 (1H)	dd	$^3J_{ed}$ (trans) =17.25 - $^2J_{ec}$ (gem)=1.55
Hf	7.02 (2H)	d	$^3J_{fg}$ =9.05
Hg	7.62 (2H)	d	$^3J_{gf}$ =9.05
Hh	7.99 (1H)	s	---



Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	4.79 (2H)	s	---
Hb	5.06 (1H)	dd	$^3J_{bc}(\text{cis}) = 10.40$ - $^2J_{bd}(\text{gem}) = 1.45$
Hc	5.20 (1H)	dd	$^3J_{cd}(\text{trans}) = 17.16$ - $^3J_{cb}(\text{cis}) = 10.40$
Hd	6.31 (1H)	dd	$^2J_{db}(\text{gem}) = 1.45$ - $^3J_{dc}(\text{trans}) = 17.16$
He	7.52 (2H)	d	$^3J_{ef} = 8.91$
Hf	7.69 (2H)	d	$^3J_{fe} = 8.91$
Hg	8.01 (1H)	s	---



Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	5.32 (2H)	s	---
Hb	5.81 (1H)	dd	$^2J_{bd}(\text{gem}) = 1.54$ - $^3J_{bc}(\text{cis}) = 10.32$
Hc	6.08 (1H)	dd	$^3J_{cb}(\text{cis}) = 10.32$ - $^3J_{cd}(\text{trans}) = 17.19$
Hd	6.40 (1H)	dd	$^3J_{dc}(\text{trans}) = 17.19$ - $^2J_{db}(\text{gem}) = 1.54$
He-Hf	7.58 (4H)	d	---
Hg	7.99 (1H)	s	---

IV.3. Synthèse des dérivés non triazolique :

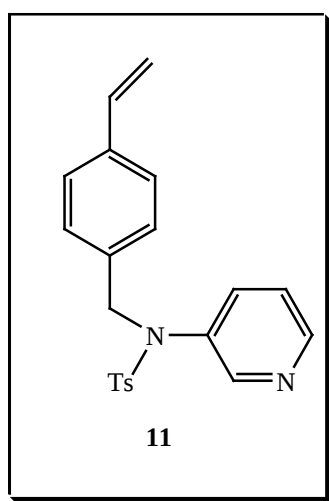
- **Autres monomères complexants à base chlorure de vinylbenzyle :**

IV.3.1. Synthèse du *N*-(4-vinylbenzyle)-4-méthyl-*N*-(pyridin-3-yl)benzènesulfonamide (**11**) :

La réaction se fait en deux étapes, dans un ballon bicol de 100 ml placé dans un bain de glace on introduit (2.02g, 0.0105 mol) de chlorure de tosylo solubilisé dans le dichlorométhane, on ajoute goutte à goutte via une ampoule à brome un mélange de (1g, 0.0105 mol) de 3-aminopyridine et (0.52g, 0.013 mol) d'hydroxyde de sodium (NaOH) solubilisés dans 6 ml d'eau. La réaction est maintenue sous agitation durant une nuit et le résidu obtenu est lavé avec l'eau jusqu'à pH neutre, puis séché sous sulfate de magnésium, filtré et le solvant est évaporé. (Rdt= 80% , $T_f = 195^\circ\text{C}$) .

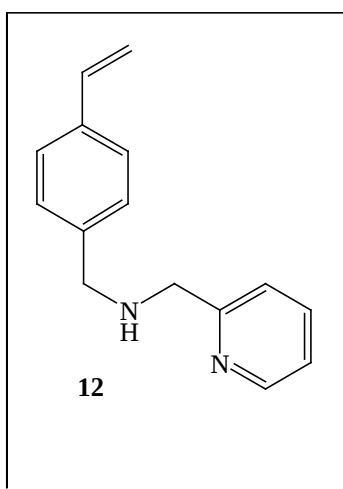
Ce produit (**10**) (0.49g, 2 mmol) est mis à réagir avec (0.132g, 3.3 mmol) de NaOH dissout dans 8 ml d'éthanol. Le mélange est chauffé à $T = 60^\circ\text{C}$. Après une heure, on additionne (0.2g, 2 mmol) de chlorure de vinylbenzyle. La réaction est agitée pendant 48 heures.

Le solvant est évaporé, on additionne l'eau et le dichlorométhane. La phase organique est extraite 3 fois, puis lavée 3 fois avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 10% et enfin lavée avec l'eau jusqu'à neutralité. Les phases organiques sont réunies et séchées avec le sulfate de magnésium (MgSO_4) et le solvant est évaporé. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne dans le dichlorométhane. Rdt = 40 %.



IV.3.2. Synthèse du 2-méthylamine pyridine-*N*-(4-vinylbenzyle) (**12**):

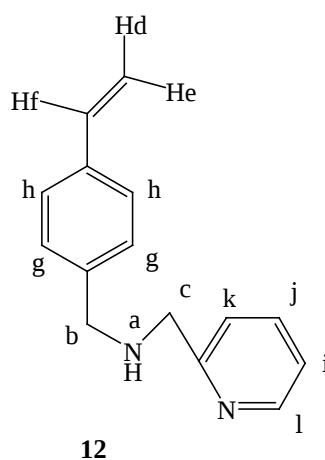
Dans un ballon de 100 ml purgé à l'azote, on place (0.212g, 1.96 mmol) de 2-aminométhylpyridine et (0.05g, 2.08mmol) d'hydruure de sodium (NaH) dans 5 ml de diméthylformamide (DMF). Le mélange réactionnel est porté à 40°C pendant une heure puis on additionne (0.3g, 1.96 mmol) de chlorure de vinylbenzyle (VBC). L'agitation est maintenue à température égale à 60°C pendant 48 heures. Après addition d'eau, le produit est extrait plusieurs fois avec le dichlorométhane (CH_2Cl_2) puis séché avec le sulfate de magnésium (MgSO_4). Le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$: 4/1) pour donner un rendement de 41%.



- **IR** : KBr ($\nu=\text{cm}^{-1}$)

Bandes	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
Fréquence (cm^{-1})	3304	2853	1472	1600

- **RMN- ^1H** : (CDCl_3 , 300 MHz)



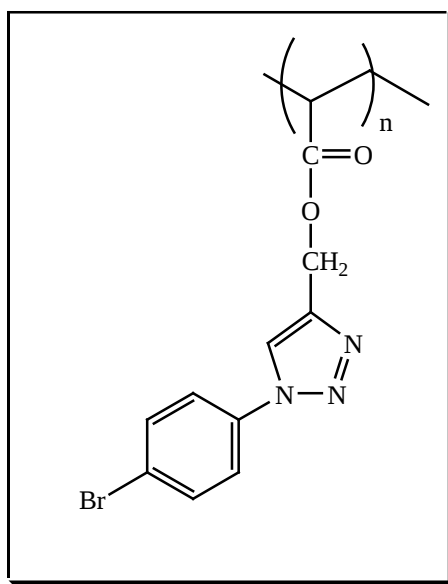
Proton	δ (ppm)/intégration	Multiplicité	J(Hz)
Ha	3.53 (1H)	s	---
Hb	4.50 (2H)	s	---
Hc	4.60 (2H)	s	---
Hd	5.18 (1H)	dd	$^3J_{df}(\text{cis}) = 10.85$ - $^2J_{de}(\text{gem}) = 0.76$
He	5.67 (1H)	dd	$^3J_{ef}(\text{trans}) = 17.77$ - $^2J_{ed}(\text{gem}) = 0.76$
Hf	6.63 (1H)	dd	$^3J_{fd}(\text{cis}) = 10.85$ - $^3J_{fe}(\text{trans}) = 17.77$
Hg	7.12 (2H)	d	$^3J_{gh} = 8.11$
Hh	7.25 (2H)	d	$^3J_{hg} = 8.11$
Hi	7.29 (1H)	m	---
Hj	7.66 (1H)	m	---
Hk	7.69 (1H)	d	$^3J_{kj} = 7.48$
Hi	7.74 (1H)	d	$^3J_{li} = 7.90$

IV.4. Synthèse des polymères :

➤ Homopolymère

Dans un ballon tricol, on place 10 ml d'eau, (0.0052g, 0.037mmol) de Na_2HPO_4 et (0.0233g, 0.081mmol, 1 CMC) de tensioactif (SDS, dodécyl sulfate de sodium). Après avoir purgé le montage à l'azote, le mélange est porté à 80°C. Après stabilisation de la température on ajoute (0.2g, 0.65mmol) de monomère (8d) et enfin (0.0052g, 0.019mmol) de persulfate de potassium (KPS). La réaction est maintenue à cette température sous agitation pendant 48 heures. Le latex obtenu est de couleur blanche claire. La purification du latex destiné à l'étude RMN se fait de la manière suivante : 2 ml de solution sont additionnés à 2ml de méthanol, un précipité se forme l'ensemble est centrifugé à 4000 tour/ min pendant 10min. le cycle de lavage méthanol/centrifugation est répété plusieurs fois, suivi de plusieurs lavage à l'eau/centrifugation. Le résidu obtenu est séché.

Clicours.COM



Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Manipulation	Concentration du Tensioactif (SDS) (M)	Taux de conversion(%)	Taille des particules (nm)	PDI
1	(0.0082) 1 CMC	97	59.49	0.150
2	(0.0326) 4CMC	71	56.61	0.531

➤ Un exemple de distribution de taille de la manipulation 2 est présenté ci-dessous (figure 52) :

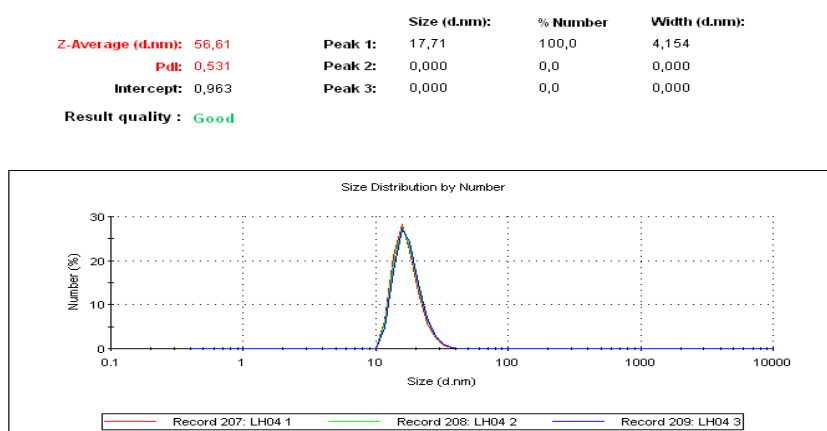
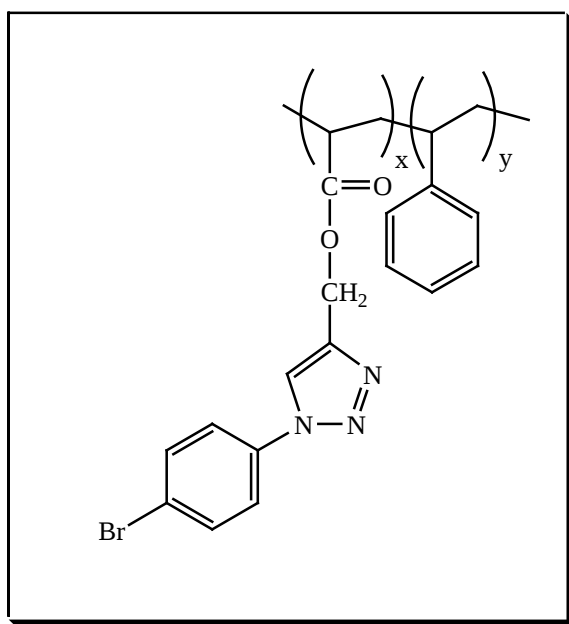


Figure 52 : La distribution de la taille de l'homopolymère obtenu en présence de SDS ([SDS] = 4 CMC).

➤ Copolymère :

Dans un ballon bicol de 100ml, on place 50ml d'eau, (0.026g, 0.183 mmol) de Na_2HPO_4 et une quantité variable de dodécyl sulfate de sodium. La réaction est portée à 80°C sous atmosphère d'azote. Après stabilisation de la température, on rajoute (1.57g, 15.07 mmol) de styrène et une quantité variable de monomère (de 0.07 g à 1.26 g ce qui correspond à 1.5 mol% à 25 mol% par rapport au styrène) respectivement. On additionne enfin l'initiateur le persulfate de potassium (KPS) (0.026 g, 0.096 mmol). La réaction est maintenue sous agitation durant 24 h à 80°C. Le latex obtenu a un aspect blanc opaque à clair. La purification se fait par des cycles de précipitation dans l'éthanol et centrifugation puis lavage eau/centrifugation à 4000 tour /minute pendant 10 min. Le solide obtenu est sèche.



Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Essai	% mol du (8d)	% poids (g) (8d)	[Tensioactif] (SDS)	Taux de conversion (%)	Taille des particules (nm)	PDI
1	0	0	0	80	804	0.155
2	1.5	4.45	0	72	340	0.141
3	1.5	4.45	1CMC	75	290.9	0.162
4	1.5	4.45	4CMC	90	32	0.071
5	5	14.77	0	54	204.6	0.066
6	10	29.55	0	58	257.3	0.156
7	15	44.26	0	74	260.6	0.196
8	25	73.88	0	44	Pas stable	-----
9	25	73.88	1CMC	94	125.8	0.047

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Ce travail de magister s'inscrit dans le cadre de l'élaboration de nouveaux matériaux pour décontaminer les eaux polluées par les métaux lourds. Nous avons ainsi synthétisé, *via* des stratégies de synthèse simples et efficaces, 14 monomères à fort potentiel chélatant comportant au sein de leurs structures un hétérocycle azoté de type 1,2,3-triazole disubstitué en position 1 et 4 par différents groupements fonctionnels. La partie polymérisable introduite en position 4 de l'hétérocycle est de type styrène, vinyle ou acrylate. L'étude préliminaire de la complexation de quelques ligands a montré qu'ils étaient aptes à former des complexes stables avec le cuivre.

Nous avons par la suite mené la polymérisation en émulsion du monomère 1-(4-bromophényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl)méthyl acrylate (8d) seul ou en présence d'un co-monomère « le styrène ». L'effet positif de l'addition du tensioactif SDS au cours de la polymérisation a été clairement noté aussi bien sur les taux de conversion que sur la taille des particules et leurs polydispersités. L'efficacité de la copolymérisation du monomère 8d avec le styrène a été démontrée par l'étude RMN du proton des polymères obtenus après précipitation des latexes. Les spectrophotométries UV-visible et IR ont été utilisées comme outils pour caractériser le comportement complexant des homopolymères vis-à-vis des ions Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} et déterminer le rapport molaire des complexe homopolymère-métal. Des rapports molaires homopolymère-métal 1:2 ont été obtenus pour l'ensemble des systèmes étudiés.

Comme perspectives de ce travail, il serait intéressant d'élaborer des systèmes semblables en post-fonctionnalisant des particules de polymères, obtenus par polymérisation de chlorure de vinylbenzyle, avec les synthons triazoliques décrits dans cette thèse. L'objectif étant de mieux maîtriser la fonctionnalisation des particules en extrême surface.

Il serait aussi envisageable de préparer des copolymères core-shell « cœur – écorce » où le cœur est fait à partir d'une semence de polystyrène et l'écorce avec les monomères chélatants triazoliques. Cela permettrait d'améliorer l'accessibilité de la partie chélatante aux ions métalliques.

Références

- ¹ F.Z.Zradni, thèse de magister, Université d'Oran. **(2000).**
- ² M.Belaidi, thèse de magister, Université d'Oran. **(2007).**
- ³ U.Forters, G.T.W.Wittman, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag: New-York. 289, **(1979).**
- ⁴ Les matières organiques dissoutes (MOD) sont essentiellement à base de substances humiques : composés macromoléculaires complexes produits par la dégradation biologique et chimique des résidus de plantes et d'animaux tels que les polysaccharides, les acides organiques hydrophiles, les acides gras aliphatiques, les protéines...
- ⁵ Q. Zhao, R.A.J. Bartsch, *Appl. Polym. Sci.* 57, 1465, **(1995).**
- ⁶ L.L.Tavlarides, J.H. Bae, C.K. Lee, *Sep. Sci. Technol.* 22, 581, **(1987).**
- ⁷ R. Kunin, *Ion Exchange Resins*, 2nd Edition. Wiley and Sons: New York. 1, 466, **(1958).**
- ⁸ A.Warshawsky, in: D.C. Sherrington, P.Hodge (Eds), *Synthesis and Separations Using Functional Polymers*. Wiley and Sons: New York. 10, 527, **(1988).**
- ⁹ S.Senel, L.Uzun, A.Kara, A.Denizli, *Journal of Macromolecular Science w, Part A: Pure and Appl. Chem.* 45, 635–642, **(2008).**
- ¹⁰ (a) F.Candau, in :P.Kumar, K.L.Mittal (Eds),*Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker: New York. 679, **(1999).** (b) F.Candau, in :C.M.Paleos (Ed.), *Polymerization in organized media*, Gordon and Breach Publishers: Philadelphia. 215, **(1992).**
- ¹¹ M.Antonietti, B.Basten, S.Lohmann, *Macromol. Chem. Phys.* 196, 441, **(1995).**
- ¹² I.Capek, *Adv.Colloid Interface Sci.* 80, 85, **(1999).**
- ¹³ M.Auffan, H.J.Shipley, S.Yean, A.T.Kan, and al. *Nanomaterials as Adsorbents*. In: M.R.Wiesner and J.Y.Bottero, Eds. *Environmental Nanotechnology*, Mc Graw Hill. 155–203, **(2007).**
- ¹⁴ S.Amigoni-Gerbier, S.Desert, T.Gulik-Kryswicki, C.Larpent, *Macromolecules.* 35, 1644, **(2002).**
- ¹⁵ R.Altawa, M.I.Burguete, J.C.Frias, E.Garcia-Espana, S.V.Luis, J.F.Miravet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 3589, **(2000).**
- ¹⁶ S.Margel, E.Nov, I.Fisher, *J.Polym.Sci. Part A: Polym. Chem.* 29, 347, **(1991).**
- ¹⁷ B.Verrier-Charleux, C.Graillat, Y.Chevalier, C.Pichot, A.Revillon, *Colloid. Polym. Sci.* 269, 398, **(1991).**
- ¹⁸ S.Itsuno, I.Moue, K.Ito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1599, **(1992).**
- ¹⁹ M.Camps, M.Chatzipoulos, J.P.Montheard, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.Phys.* C22, 343, **(1983).**
- ²⁰ H.Egawa, and T.Nonaka, *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 1677, **(1986).**

- ²¹ F.Svec, *Acta Polym.* 31, 68, **(1980)**.
- ²² A.Warshawsky, A.Deshe, G.Rossey, A.Patchornik, *React. Polym.* 2, 301, **(1984)**.
- ²³ M. Chanda, G.L. Rempel, *React. Polym.* 19, 213, **(1993)**.
- ²⁴ U. Schilde, H. Kraudelt, E. Uhlemami, *React. Polym.* 22, 101, **(1994)**.
- ²⁵ C. Yi-Yong, Y. Xing-Zhong, *React. Polym.* 23, 165, **(1994)**.
- ²⁶ P.M. Van Berkel, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, A. Zitsmanis, *React. Funct. Polym.* 27, 15, **(1995)**.
- ²⁷ P.M. Van Berkel, D.J. Dijkstra, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, *React. Funct. Polym.* 28, 39, **(1995)**.
- ²⁸ N. Kabay, A. Katakai, T. Sugo, H.J. Egawa, *Appl. Polym. Sci.* 49, 599, **(1993)**.
- ²⁹ R. Shah, S. Devi, *React. Funct. Polym.* 31, 1, **(1996)**.
- ³⁰ K.J. Kamble, D.N.J. Patkar, *Polym. Sci., Polym. Chem.* 33, 629, **(1995)**.
- ³¹ K.J. Kamble, D.N.J. Patkar, *Appl. Polym. Sci.* 52, 1361, **(1994)**.
- ³² K. Yamashita, K. Kurita, K. Ohara, K. Tamura, M. Nango, K. Tsuda, *React Funct. Polym.* 31, 47, **(1996)**.
- ³³ N. Dumont, A. Favre-Reguillon, B. Dunjic, M. Lemaire, *Sep. Sci. Technol.* 31, 1001, **(1996)**.
- ³⁴ D.K. Rath, P.L. Nayak, S.J. Lenka, *Appl. Polym. Sci.* 51, 1679, **(1994)**.
- ³⁵ M. Fujiwara, T. Matsushita, T. Kobayashi, Y. Yamashoji, M. Tanaka, *Anal. Chim. Acta.* 274, 293, **(1993)**.
- ³⁶ J.A. Bladin, *Ber.* 18, 1544, **(1885)**.
- ³⁷ H. Struthers, T.L. Mindt, R. Schibli, *Dalton. Trans.* 39, 675–696, **(2010)**.
- ³⁸ F. Amblard, J.H. Cho, R.F. Schinazi, *Chem. Rev.* 109, 4207–4220, **(2009)**.
- ³⁹ M. Meldal, C.W. Tornøe, *Chem. Rev.* 108, 2952–3015, **(2008)**.
- ⁴⁰ R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc. Lond.* 357–369, **(1961)**.
- ⁴¹ V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 2596–2599, **(2002)**.
- ⁴² C.W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* 67, 3057–3064, **(2002)**.
- ⁴³ H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2004–2021, **(2001)**.
- ⁴⁴ W.H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid. Commun.* 29, 952–981, **(2008)**.
- ⁴⁵ G.C. Tron, T. Pirali, R.A. Billington, P.L. Canonico, G. Sorba, A.A. Genazzani, *Med. Res. Rev.* 28, 278–308, **(2008)**.
- ⁴⁶ H. Nandivada, X.W. Jiang, J. Lahann, *Adv. Mater.* 19, 2197–2208, **(2007)**.
- ⁴⁷ J.E. Moses, A.D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* 36, 1249–1262, **(2007)**.
- ⁴⁸ M. Wang, L.J. Li, G.S. Zhang, *Chin. J. Org. Chem.* 29, 13–19, **(2009)**.

- ⁴⁹ F. Bentiss, HDR, *Lille*. 1, **(2006)**.
- ⁵⁰ V. Calderone, *Curr. Med. Chem.* 9, 1385–1395, **(2002)**.
- ⁵¹ J.T. Sharp, *Application of synthetic 1,3-dipolar cycloaddition chemistry toward heterocycles and natural products*. A. Padwa, and W.H. Pearson (Eds), Wiley: New York. 4, 473–538, **(2002)**.
- ⁵² G.Aromi, L.A. Barrios, O.Roubeau, P.Gamez, *Coordination. Chem. Reviews*. 255, 485–546, **(2011)**.
- ⁵³ K.Nomiya, K.Tsuda, N.C.Kasuga, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1653-1659, **(1998)**.
- ⁵⁴ J.Chuang, W.Ouellette, J.Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*. 361, 2357-2364, **(2008)**.
- ⁵⁵ T. Wu, M. Li, D. Li, X.C. Huang, *Cryst. Growth . Des.* 8, 568–574, **(2008)**.
- ⁵⁶ I. Sotofte, K. Nielsen, *Acta. Chem. Scand.* 35, 739–745, **(1981)**.
- ⁵⁷ J. Lu, K. Zhao, Q.R. Fang, J.Q. Xu, J.H. Yu, X. Zhang, H.Y. Bie, T.G.Wang, *Cryst. Growth. Des.* 5, 1091-1098, **(2005)**
- ⁵⁸ I. Sotofte, K. Nielsen, *Acta. Chem. Scand.* 38, 257–260, **(1984)**.
- ⁵⁹ X.L. Wang, C. Qin, Y.Q. Lan, K.Z. Shao, Z.M. Su, E.B. Wang, *Chem. Commun.* 410–412, **(2009)**.
- ⁶⁰ G.S. Papaefstathiou, R. Vicente, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Escuer, S.P.Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2488–2493, **(2002)**.
- ⁶¹ L.F. Jones, L. O’Dea, D.A. Offermann, P. Jensen, B. Moubaraki, K.S. Murray, *Polyhedron*. 25, 360–372, **(2006)**.
- ⁶² K.Skorda, T.C.Stamatatos, A.P.Vafiadis, A.T.Lithoxoidu, A. Terzis, S.P. Perlepes, J. Mrozinski, C.P. Raptopoulou, J.C. Plakatouras, E.G.Bakalbassis, *Inorg. Chim. Acta*. 358, 565–582, **(2005)**.
- ⁶³ K.Skorda, E.G.Bakalbassis, J.Mrozinski, S.P. Perlepes, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, *J. Chem Soc. Dalton. Trans.* 2317–2319, **(1995)**.
- ⁶⁴ E.A.Goreshnik, D.Schollmeyer, M.G. Mys’kiv, Z.Anorg, *Allg. Chem.* 631, 835–837, **(2005)**.
- ⁶⁵ E.A. Goreshnik, *Pol. J. Chem.* 73, 1253–1258, **(1999)**.
- ⁶⁶ E.A.Goreshnik, M.G.Mys’kiv, *Russ.J.Coord.Chem.* 31, 341-346, **(2005)**.
- ⁶⁷ C.S.Liu, L.M.Zhou, L.Q.Guo, S.T.Ma, S.M.Fang. *Acta. Crystallogr.* C.64, M 394-M397, **(2008)**.
- ⁶⁸ J. Wang, M.H. Huang, P. Liu, W. Cheng, *J. Mol. Struct.* 875, 22–26, **(2008)**.
- ⁶⁹ C.-S. Liu, G.-H. Sun, M. Li, L.-Q. Guo, L.-M. Zhou, S.-M. Fang, *J. Open. Crystallogr.* 1, 24–30, **(2008)**.
- ⁷⁰ C. Richardson, P.J. Steel, *Dalton. Trans.* 992–1000, **(2003)**.

- ⁷¹ J. Zhou, X. Liu, Y. Zhang, B. Li, Y. Zhang, *J. Mol. Struct.* 788, 194–199, **(2006)**.
- ⁷² J.H. Zhou, X.G. Liu, Y.P. Zhang, B.L. Li, Y. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* 9, 216–219, **(2006)**.
- ⁷³ J. Zhou, Y. Peng, Y. Zhang, B. Li, Y. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* 7, 1181–1183, **(2004)**.
- ⁷⁴ P. Borsting, P.J. Steel, *Eur. J. Inorg. Chem.* 376–380, **(2004)**.
- ⁷⁵ X.R. Meng, Y.L. Song, H.W. Hou, Y.T. Fan, G. Li, Y. Zhu, *Inorg. Chem.* 42, 1306–1315, **(2003)**.
- ⁷⁶ X. Meng, J. Li, H. Hou, Y. Song, Y. Fan, Y. Zhu, *J. Mol. Struct.* 891, 305–311, **(2008)**.
- ⁷⁷ H. Hou, X. Meng, Y. Song, Y. Fan, Y. Zhu, H. Lu, C. Du, W. Shao, *Inorg. Chem.* 41, 4068–4075, **(2002)**.
- ⁷⁸ X.L. Zhou, X.R. Meng, W. Cheng, H.W. Hou, M.S. Tang, Y.T. Fan, *Inorg. Chim. Acta.* 360, 3467–3474, **(2007)**.
- ⁷⁹ G.F. Zhang, Y.L. Dou, J.B. She, M.H. Yin, *J. Chem. Crystallogr.* 37, 63–67, **(2007)**.
- ⁸⁰ C.M. Thomas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorg. Chem. Commun.* 5, 264–266, **(2002)**.
- ⁸¹ H.Ohi, M.Shimizi, M.Obata, T.Funabiki, S.Yano. *Acta. Crystallogr.* E64, M1256-U1396, **(2008)**.
- ⁸² W. Shi, X.Y. Chen, N. Xu, H.B. Song, B. Zhao, P. Cheng, D.Z. Liao, S.P. Yan, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4931–4937, **(2006)**.
- ⁸³ Y.F. Yue, J. Liang, E.O. Gao, C.J. Fang, Z.G. Yan, C.H. Yan, *Inorg. Chem.* 47, 6115–6117, **(2008)**.
- ⁸⁴ W.X. Zhang, W. Xue, J.B. Lin, Y.Z. Zheng, X.M. Chen, *Cryst. Eng. Comm.* 10, 1770–1776, **(2008)**.
- ⁸⁵ G.F. Liu, Z.G. Ren, Y. Chen, D. Liu, H.X. Li, Y. Zhang, J.P. Lang, *Inorg. Chem. Commun.* 11, 225–229, **(2008)**.
- ⁸⁶ W.Q. Zou, M.S. Wang, Y. Li, A.Q. Wu, F.K. Zheng, Q.Y. Chen, G.C. Guo, J.S. Huang, *Inorg. Chem.* 46, 6852–6854, **(2007)**.
- ⁸⁷ X.-M. Zhang, Z.-M. Hao, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 3456–3459, **(2007)**.
- ⁸⁸ X. Han, C. An, Z. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* 22, 565–572, **(2008)**.
- ⁸⁹ X.L. Han, C.X. An, Z.H. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* 22, 565–572, **(2008)**.
- ⁹⁰ D.H. Bush, *Acc. Chem. Res.* 23, 253, **(1990)**.
- ⁹¹ G.A. Van Aldaba, R.A.G. Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 23, 1404, **(1989)**.
- ⁹² G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.* 95, 7380–7384, **(1991)**.

- ⁹³ P.G.Cao, J.L.Yao, J.W.Zheng, R.U.Gu, Z.Q.Tian, *Langmuir*. 18, 100-104, **(2002)**.
- ⁹⁴ J.Rubim, G.R.Gutz, O.Sala, W.J.Orville-Thomas, *J. Molec. Struct.* 100, 571-583, **(1983)**.
- ⁹⁵ R.Youda, H.Nishihara, K.Aramaki, *Electrochimica. Acta.* 35, 1011-1017, **(1990)**.
- ⁹⁶ W.Qafsaoui, C.Blanc, N.Pebere, A.Srhiri, G.Mankowski, *J. Appl. Electrochem.* 30, 959-966, **(2000)**.
- ⁹⁷ G.Süss-Fink, *Dalton .Trans.* 39, 1673–1688, **(2010)**.
- ⁹⁸ D.Urankar, B.Pinter, A.Pevce, F.De.Proft, I.Turel and J. Košmrlj, *Inorg.Chem.* 49, 4820–4829, **(2010)**.
- ⁹⁹ A.Maisonial, P.Serafin, M.Traikia, E.Debiton, V.Thery, D.J.Aitken, P.Lemoine, B.Viossat, A.Gautier, *Eur. J. Inorg. Chem.* 298-305, **(2008)**.
- ¹⁰⁰ S.Welter, N.Salluce, P.Belser, M.Groeneveld, L.De Cola, *Coord. Chem. Rev.* 249, 1360-1371, **(2005)** ; O.Bossart, L.De Cola, S. Welter, G.Calzaferrri, *Chem. Eur. J.* 10, 5771-5775, **(2004)**; S.Welter, K.Brunner, J. W.Hofstraat, L.De Cola, *Nature*. 421, 54-57, **(2003)**; L.De Cola, P.Belser, A.Von Zelewsky, F.Vogtle, *Inorg.Chim. Acta.* 360, 775-784, **(2007)**; M.W.Cooke, G.S.Hanan, F. Loiseau, S.Campagna, M.Watanabe, Y.Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 10479-10488, **(2007)**; A.Juris, V.Balzani, F.Barigelletti, S. Campagna, P.Belser, A.Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* 84, 85-277, **(1988)**.
- ¹⁰¹ C.Dragonetti, S.Righetto, D.Roberto, R.Ugo, A.Valore, S.Fantacci, A.Sgamellotti, F.De Angelis, *Chem.Comm.* 4116-4118, **(2007)**; L.Flamigni, J. P.Collin, J. P.Sauvage , *Acc. Chem. Res.* 41, 857-871, **(2008)**; Flamagni, L. Barbieri, A. Sabatini, B.C.Ventura, F. Barigelletti, *Topics in Current Chemistry*. 281 143-203, **(2007)**; A. B.Tamayo, S.Garon, T.Sajoto, P. I.Djurovich, I. M.Tsyba, R.Bau, M. E.Thompson, *Inorg. Chem.* 44, 8723-8732, **(2005)**; W. J.Finkenzeller, M. E.Thompson, H.Yersin, *Chem. Phys. Lett.* 444, 273-279, **(2007)**; J. I.Li, P.Djurovich, B. D.Alleyne, M.Yousufuddin, N. N.Ho, J. C.Thomas, J.C.Peters , R.Bau, E. M.Thompson, *Inorg. Chem.* 44, 1713-1727, **(2005)**; F. Lafolet, S. Welter, Z. Popovi, L. De Cola, *J. Mater. Chem.* 15, 2820-2828, **(2005)**; A. B.Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 7377-7387, **(2003)**.
- ¹⁰² S.Huang, R.J.Clark, L.Zhu, *Org. Lett.* 9, 4999-5002, **(2007)**.
- ¹⁰³ D.Schweinfurth, K.I.Hardcastle, U.H.F.Bunz, *Chem.Comm.* 2203-2205, **(2008)**.
- ¹⁰⁴ D.Wang, Y.Zhang, R.Cai, X.Shi, *Beilstein. J. Org. Chem.* 7, 1014–1020, **(2011)**.
- ¹⁰⁵ S.Chandrasekhar, T.Bhoopendra, B.P.Bibhuti, R.Reddy, *Tetrahedron. Asymmetry*. 19, 495-499, **(2008)**.
- ¹⁰⁶ Afssa, *les nanoparticules manufacturées dans l'eau*, Rapport février **(2008)**.

- ¹⁰⁷ L.Zhang, J.C.Yu, H.Y.Yip, Q.Li, *et al*, *Langmuir*. 19, 10372-10380, **(2003)**.
- ¹⁰⁸ H.F.Lecoanet, J.-Y.Bottero, M.R.Wiesner, *Environmental science & technology (Environ. sci. technol)*. 38, 5164-5169, **(2004)**.
- ¹⁰⁹ H.F.Lecoanet, M.R.Wiesner, *Environmental science & technology (Environ. sci. technol.)*. 38, 4377-4382, **(2004)**.
- ¹¹⁰ EPA, *Nanotechnology White Paper*. 136, **(2007)**.
- ¹¹¹ C.E.Mackay, M.Johns, J.H.Salatas, B.Bessinger, *et al*, *Integrated environmental assessment and management*. 2 (3), 293-298, **(2006)**.
- ¹¹² O. Noelting, O. Michel, *Ber.Chem. Ges.* 26, 86, **(1893)**.
- ¹¹³ H.struthers, T. L.mindt, R.Schibli, *Dalton. Trans.* 39, 675-696, **(2010)**.
- ¹¹⁴ C.Benchabane, Thèse de magister, Université d'Oran. **(2006)**.
- ¹¹⁵ (a) J.M.Ausa, H.S.Schoonbrood, *Acta. Polym.* 49,671, **(1998)**. (b) thèse de magister de S.Mekki, université d'Oran, **(2008)**.
- ¹¹⁶ A.Guyot, K.Tauer, J.M.Ausa, S.Van Es, C.Gauthier, A.C.Hellgren, D.C.Sherrington, A.Montoya-Goni, M.Sjoberg, O.Sindt, F.Vidal, M.Unzue, H.A.S.Shoonbrood, E.Shipper, P.Lacroix-Desmazes, *Acta. Polym.* 50, 57, **(1999)**.
- ¹¹⁷ B.J.Berne, R.Pecora, *Dynamic Light Scattering*. **(2000)**.
- ¹¹⁸ P. Mukerjee, K. J. Mysels, "Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems", *NSRDS-NBS 36, US. Government Printing Office, D.C.Washington*. **(1971)**.

Résumé

Le travail qui est présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse de nouveaux monomères comportant un hétérocycle de type [1,2,3]-triazole disubstitué en position 1, 4.

Un des monomères le 1-(4-bromophényl)-1*H*-[1,2,3]-triazole-4-yl) méthyl acrylate (8d) a été polymérisé seul ou en présence de styrène par la technique de polymérisation en émulsion.

L'effet de l'ajout du tensioactif sur les propriétés des latexes a été étudié en termes de taux de conversion, tailles des particules et leurs polydispersités.

Le comportement complexant de l'homopolymère vis-à-vis du Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} a été examiné par spectroscopies IR et UV-Vis

Mots clés : [1,2,3]-triazole, ions métalliques, complexe , polymérisation en émulsion, latex, taille des particules, polydispersité, étude UV-visible, IR, cycloaddition dipolaire 1,3.