

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI  
TIZI-OUZOU**



**Faculté des sciences  
Département De Chimie**

**MEMOIRE DE MAGISTER**

**Spécialité : Chimie**

**Option : Chimie d'Environnement**

**Présenté par : M<sup>lle</sup> BENBELKACEM Nora**

**Synthèse et caractérisation de complexes  
mixtes de cobalt (III) avec  
l'éthylènediamine, une série d'acides  
aminés et des bases azotées**

**Devant le jury d'examen composé de :**

Mr. SAHMOUNE Amar	Professeur, UMMTO	Président
Mr. ADKHIS Ahmed	Maitre de Conférences A, UMMTO	Rapporteur
Mr. CHAOUCHI Ahcène	Maitre de Conférences A, UMMTO	Examineur
Mr. ELIAS Hamid	Maitre de Conférences A, UMMTO	Examineur

**Soutenu le : 04 Janvier 2012**

## **REMERCIEMENTS**

*Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire physico-chimique des matériaux (LPCM) à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction de Mr ADKHIS Ahmed Maitre de Conférences A, UMMTO. Je tiens à le remercier pour son encadrement et de m'avoir suivie tout au long de ce travail*

*Mes remerciements s'adressent également à Mr SAHMOUNE Amar, Professeur, UMMTO qui a accepté de présider le jury de ce travail.*

*Je souhaite remercier vivement Mr CHAOUCHI AHCÈNE, Maitre de Conférences A, UMMTO, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur ELIAS Hamid, Maitre de Conférences A, UMMTO qui m'a fait l'honneur de juger ce travail en tant que examinateur*

*Pour réaliser ce travail, j'ai été aidé, conseillé et soutenu par de nombreuses personnes que j'aimerais remercier. La liste serait assez longue et j'oublierais probablement quelques collègues ou amis. Je ne vais donc pas m'éterniser à décrire ce que chacun a fait pour moi. Néanmoins, j'aimerais remercier madame DERRIJ Fazia, chafia et nadia qui ont su comprendre mon mode de fonctionnement*

*D'autres collègues m'ont également aidé, chacun à leur manière et j'aimerais donc les remercier*

*Mes remerciements vont aussi à tous les membres de laboratoire de physique et chimie des matériaux pour tout soutien et conseils pendant ces deux années, ainsi que l'équipe de Mr SAHMOUNE Amar.*

*J'aimerais également remercier le service d'analyse élémentaire- Faculté de St Jerome- Marseille*

*Je remercie de tout mon cœur tous ceux qui, de loin ou de près, m'ont aidé dans ce travail. Je leur exprime ma profonde gratitude.*

*Enfin, je remercie la famille qui n'a pas toujours compris ce que je faisais mais qui a très bien compris que c'était important et qui m'a aidé dans ce sens, et je remercie plus que tout, mon fiancé qui m'a soutenu tous les jours de cette aventure*

*A mes chers parents,*

*A mes sœurs et mes deux frères (hacene, mustapha),*

*A mon fiancé,*

*Ce travail en est le résultat. Je vous aime !*

*Merci à tous.*

# **Sommaire**

# Sommaire

Remerciement	
Abréviations et symboles	
Introduction générale	01

## Chapitre I

### Synthèse bibliographique

<b>I.1. Cobalt</b>	03
- Rappels et définition	03
<b>I.2. Acides aminés</b>	03
a) Rappels théoriques	03
b) Propriétés physico-chimiques	06
c) Fonction biologique	07
<b>I.3. Bases azotées</b>	09
a. Définition	09
b. Propriétés spectrales	10
c. Propriétés biologiques	10
<b>I.4. Ethylènediamine</b>	11
- Rappels théoriques	11
<b>I.5. Complexes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine</b>	11
<b>I.6. Complexes de cobalt (III) avec des acides aminés</b>	13
<b>I.7. Complexes de cobalt (III) avec des bases azotées</b>	14

## Chapitre II

### Techniques expérimentales

<b>II. 1. Spectroscopie d'absorption atomique</b>	15
- Principe	15
<b>II. 2. Analyse élémentaire</b>	15
<b>II. 3. Analyse conductimétrique</b>	15
<b>II. 4. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)</b>	16
- Principe	16
<b>II. 5. Spectroscopie d'absorption ultraviolet – visible (UV vis)</b>	16
<b>II. 6. Point de fusion</b>	17
<b>II. 7. Voltamétrie cyclique</b>	17
a. Description	17
b. Principe	17

## Chapitre III

### Synthèse, analyse et caractérisation des complexes

#### III.1. Synthèse, analyse et caractérisation des complexes à l'uracile, à la thymine et à l'adénine

<b>III.1.1. Synthèse des complexes</b>	21
III.1.1.1. Complexes à l'uracile	21
III.1.1.2. Complexes à la thymine	21
III.1.1.3. Complexes à l'adénine	22
<b>III.1.2. Propriétés physiques et Analyse élémentaire des complexes</b>	22
<b>III.1.3. Caractérisation des complexes</b>	24
III.1.3.1. Spectrophotométrie infrarouge	24
III.1.3.2. Spectrophotométrie UV-Visible	29
<b>III.1.4. Comportement électrochimique des complexes</b>	33

## **III.2. Synthèse, analyse et caractérisation des complexes à la lysine, la sérine, la proline e le tryptophane**

<b>III.2.1. Synthèse des complexes</b>	36
III.2.1.1. Complexes à la lysine	36
III.2.1.2. Complexes à la proline	36
III.2.1.3. Complexes à la sérine	37
III.2.1.4. Complexes au tryptophane	37
<b>III.2.2. Propriétés physiques et Analyse élémentaire des complexes</b>	37
<b>III.2.3. Caractérisation des complexes</b>	40
III.2.3.1. Spectrophotométrie infrarouge	40
III.2.3.2. Spectrophotométrie UV-Visible	45
<b>III.2.4. Comportement électrochimique des complexes</b>	48
<b>Conclusion</b>	52
<b>Bibliographie</b>	54
<b>Listes des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Annexe</b>	

# **Abréviations et symboles**

## Abréviations et symboles

Ade: Adénine

N: Azote

Br: Brome

Cl: Chlore

Co: Cobalt

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire

$\Lambda$ : Conductivité molaire

DMSO : Diméthylsulfoxyde

en : éthylènediamine

IR : Infrarouge

$\lambda$ : Longueur d'onde

Lys: Lysine

Pro: Proline

Ser: Sérine

Thy: Thymine

Trp: Tryptophane

Ura: Uracile

UV : Ultraviolet

Vis : Visible

$\nu$ : Vibration de valence (d'élongation)  $\text{cm}^{-1}$

$\delta$ : Vibration de déformation

# **Introduction générale**

Les ions métalliques, particulièrement ceux des métaux de transition « 3d » montrent une grande affinité pour des atomes, des molécules ou des ions comportant des doublets électroniques libres tels que N, O, X<sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, etc...)

De nos jours, les complexes de métaux de transition connaissent un développement spectaculaire. Ce développement est observé dans un grand nombre de domaines : biologie, médecine, catalyse, l'industrie pharmaceutique, métallurgie et l'environnement.

On considère qu'un complexe est un espèce dans laquelle l'ion métallique se trouve au centre, les ligands aux sommets d'un polyèdre. Les ligands sont des atomes, des anions ou des molécules qui jouent le rôle des donneurs d'électrons à l'ion métallique accepteur.

L'étude des complexes de métaux de transition a attiré l'attention de nombreux chercheurs [1, 4]. Werner et ses élèves ont intensément étudiés les complexes diamines au début du 20<sup>e</sup> siècle. Les complexes de cobalt ont retenu beaucoup d'attention [5] à cause de leur rôle dans le développement de la chimie inorganique. Le cobalt (II) en s'oxydant forme des complexes très stables.

Parmi les complexes connus, ceux du cobalt(III) avec l'éthylènediamine ont constitué un large champ d'investigations pour les chercheurs inorganiciens et bio inorganiciens.

En plus des composés d'éthylènediamine, un nombre important de travaux sur les complexes de cobalt (III) avec les acides aminés à été publié. Ces complexes, grâce à leur activité biologique ont fait l'objet de beaucoup d'investigations.

Une autre classe de ligands présents dans les acides nucléiques à suscité notre intérêt, elle comporte les bases puriques et les bases pyrimidiques. Beaucoup de complexes métalliques avec des bases azotées comme ligands sont connus grâce à leurs larges domaines d'application [6].

Bien que de nombreux complexes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine ont été publiés, notre étude bibliographique nous à permis de constater l'existence d'un large éventail de complexes mixtes de cobalt (III) avec ce ligand, des acides aminés et des bases puriques et pyrimidiques. Cependant, très peu de complexes mixtes de cobalt (III) avec les ligands sus-cités existent dans la littérature. Nous avons ainsi entrepris de synthétiser de nouveaux complexes mixtes de cobalt (III) avec ces ligands aminés qui sont connus pour leur activité biologique.

De ce fait, il nous a semblé intéressant de synthétiser et d'étudier ces nouveaux complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine et les acides aminés ou des bases azotées comme ligands secondaires.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, Ce travail est présenté en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique
- Le deuxième chapitre comporte les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des complexes.
- Le troisième chapitre est composé de deux parties :
  - La première partie est consacrée à la synthèse, l'analyse, la caractérisation physico-chimique et le comportement électrochimique des complexes de l'uracile, de la thymine et de l'adénine.
  - La deuxième partie renferme la synthèse, la caractérisation physico-chimique ainsi que l'étude électrochimique des complexes à la lysine, la sérine, la proline, le tryptophane et la tyrosine.

# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**

## **I.1. cobalt**

### **Rappels et définition**

Le cobalt est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique externe de  $3d^74s^2$ . Il partage avec les deux autres membres du groupe VIII-B en l'occurrence, le fer et le nickel la caractéristique de pouvoir être ferromagnétique. Comme le fer, le cobalt est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3.

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : l'eau, la terre et les roches. Il présente certains bienfaits pour l'homme, cependant, à des concentrations trop importantes il peut être nocif.

Lorsque le cobalt (III) est engagé dans un complexe, il acquiert une stabilité remarquable, La majorité de ses complexes sont diamagnétiques. Il peut aussi être utilisé comme un agent de séchage ou un catalyseur dans la polymérisation de glycérides insaturées. Il présente une affinité pour les atomes d'azotes et les atomes d'oxygène donneurs d'électrons. Il montre aussi une aptitude remarquable à donner des complexes mixtes octaédriques.

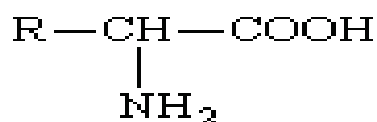
Le cobalt est biologiquement essentiel, il est identifié comme un constituant de nombreuses enzymes. Par ailleurs le cobalt (III) constitue l'atome central de la vitamine B<sub>12</sub>.

## **I.2. Acides aminés**

### **a) Rappels théoriques**

Ce terme définit une famille de composés dans lesquels on retrouve une fonction amine et une fonction acide carboxylique. La fonction amine peut être primaire, secondaire ou tertiaire et la position relative des deux fonctions peut être  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ .

Les acides aminés naturels sont essentiellement des acides  $\alpha$ -aminés porteurs du groupe amino en  $\alpha$  du groupe carboxyle, donc répondant à la structure générale :



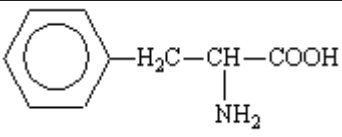
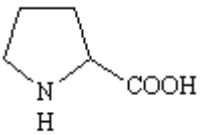
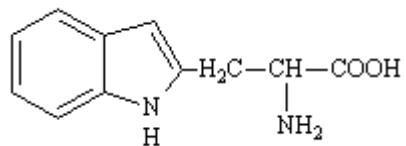
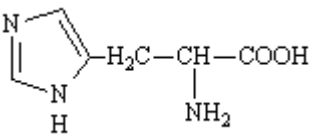
Formule générale des acides aminés.

Le groupement R de la molécule représente une chaîne latérale spécifique à chaque acide aminé. Ces acides sont en général classés d'après les propriétés de cette chaîne latérale en quatre groupes : acide, base, hydrophile (polaire) et hydrophobe (apolaire) ; la nature du substituant R influence directement leur solubilité en phase aqueuse. Le groupement R n'est pas toujours un radical alkyle, il comporte parfois d'autres fonctions dont des acides carboxyliques et des amines.

Le tableau I.1 représente les vingt acides aminés naturels les plus courants ainsi que leurs pKa et leurs points isoélectriques.

**Tableau I.1 : Acides aminés**

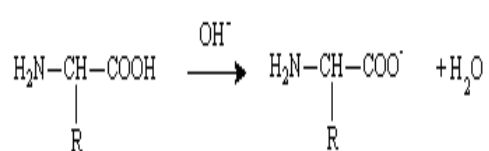
Formule	Nom	Symbole	pKa COOH	pKa NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	pt isoélectrique
<b>Acides monoaminomonocarboxyliques aliphatiques</b>					
$\begin{array}{c} \text{H} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	glycine	Gly	2,4	9,8	6,06
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Alanine	Ala	2,4	9,9	6,1
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{HC} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Valine	Val	2,3	9,7	6,0
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{HC} - \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Leucine	Leu	2,3	9,7	6,03
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{H}_2\text{C} - \text{HC} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \quad   \quad   \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Isoleucine	Ile	2,3	9,7	6,04

<b>Aromatiques</b>					
	Phénylalanine	Phe	2,6	9,2	5,9
<b>Hétérocycliques</b>					
	Proline	Pro	2	10,6	6,3
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Histidine	His	1,8	9,2	7,6
	Tryptophane	Try	2,4	9,4	5,9
<b>Acides monoaminodicarboxyliques</b>					
$\text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	acide Aspartique	Asp	2,0	10	2,8
$\text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	acide Glutamique	Glu	2,1	10	3,2
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Asparagine	Asn	2,0	8,8	
$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{HN}-(\text{H}_2\text{C})_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Glutamine	Gln	2,2	9,1	
<b>Acides diaminomonocarboxyliques</b>					
	Lysine	Lys	2,2	9,2	9,6

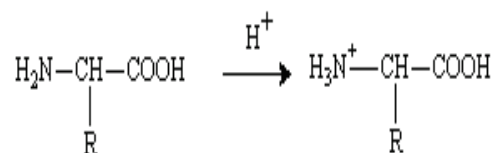
$\text{H}_2\text{N}-(\text{H}_2\text{C})_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Arginine	Arg	1,8	9,0	11,2
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Tyrosine	Tyr	2,2	9,1	5,6
$\text{HOH}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Sérine	Ser	2,2	9,4	5,7
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{HC}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Thréonine	Thr	2,1	9,1	5,6
<b>Acides mercaptoaminés</b>					
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Méthionine	Met	2,2	9,3	5,7
$\text{HS}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Cystéine	CySH	1,9	10,3	5,1

### b) Propriétés physico-chimiques

Les acides aminés ont des propriétés acido-basiques particulières car ils possèdent à la fois un groupe acide et un groupe basique. En solution aqueuse les groupements carboxyliques et aminés existent sous deux formes, l'une chargée et l'autre neutre : R-COOH, R-COO<sup>-</sup> et R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, R-NH<sub>2</sub>. En milieu basique la fonction acide libère son proton et en milieu acide la fonction amine capte ce proton comme indiqué ci-dessous :



milieu basique



milieu acide

Les pKa des deux fonctions étant différents, dans les conditions habituelles de pH les deux ions coexistent simultanément sur la même molécule. Cet ion est appelé sel interne ou zwitterion. Des équilibres sont déplacés en milieu fortement acide ou fortement basique. Mais l'équilibre en milieu neutre entre la forme ionique et la forme moléculaire ne dépend que de la structure de l'acide aminé.

$$pHi = \frac{1}{2}(PKa_{COOH} + PKa_{NH_2})$$

Les acides aminés sont donc des espèces di-ioniques amphotères dont l'ionisation varie avec le pH.

Les acides aminés aromatiques forment une famille d'acides ayant des propriétés physico-chimiques particulières (ils sont notamment les seuls capables d'absorber dans l'ultraviolet entre 250 et 280 nm).

### **c) Fonction biologique**

Du point de vue métabolique, on peut distinguer les acides aminés indispensables pour l'homme des autres : ce sont des acides aminés qui ne peuvent pas être synthétisés dans les cellules humaines et qui doivent donc être apportés par l'alimentation. Chez l'adulte, huit acides aminés sont indispensables : l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la thréonine, le tryptophane et la valine. L'histidine est également nécessaire chez le nourrisson.

Les acides aminés sont les constituants fondamentaux des protéines qui occupent dans le monde du vivant une place particulièrement importante. Ces mêmes acides, avec leur fonction carboxylique et leur fonction amine sont aussi des ligands auxquels des chercheurs ont consacré beaucoup de travaux dans les synthèses des complexes de coordination.

Les acides aminés accomplissent beaucoup de fonctions vitales : ressources pour la croissance, entretien du métabolisme, contribution au bon fonctionnement du système immunitaire, etc.

Notre organisme peut synthétiser 10 acides aminés. Ces derniers sont appelés acides aminés non essentiels (puisque le corps peut les fabriquer sans devoir puiser à tout prix dans les aliments. Ces acides aminés sont :

Glycine, Alanine, Sérine, Cystéine, Proline, Tyrosine, Acide aspartique, Acide glutamique, Asparagine et Glutamine.

Il existe également huit autres acides aminés essentiels qui doivent être obtenus via notre alimentation sous forme de protéines ce sont :

Valine, Leucine, Isoleucine, Thréonine, Méthionine, Phénylalanine, Tryptophane et Lysine,

L'acide aminé est un composé organique complexe. Il est principalement responsable de la croissance et du développement du corps humain. Il joue un rôle crucial dans tous les processus de l'organisme comme indiqué ci-dessus

**Tableau I.2 : rôle biologiques des acides aminés**

<b>Acides aminés</b>	<b>Fonction</b>
<b>L'alanine et l'acide glutamique</b>	Ils jouent un rôle vital dans le métabolisme du glucose, dans la décomposition et la combustion
<b>La méthionine</b>	Elle est considérée comme une source de sulfures
<b>La glycine</b>	Elle améliore le stockage du glycogène
<b>La thréonine</b>	Elle permet à l'organisme d'éviter l'accumulation des graisses dans le foie.
<b>La lysine</b>	Elle assure l'absorption adéquate du calcium et aide au maintien d'un bon équilibre de nitrogène chez l'adulte.
<b>L'isoleucine</b>	Elle est responsable de la baisse de la stabilisation et de la régulation du taux de sucre dans le sang.
<b>L'histidine :</b>	Cet acide aminé est utilisé dans le traitement de l'anémie.
<b>La phénylalanine et le tryptophane</b>	Ils facilitent le contrôle du poids corporel en réduisant l'appétit
<b>La proline</b>	Elle stimule la libération d'insuline par le pancréas et aide l'insuline à fonctionner correctement. Elle renforce aussi le système immunitaire en produisant des anticorps
<b>L'asparagine</b>	Elle retarde la croissance des tumeurs et du cancer en stimulant le système immunitaire.

<p><b>La tyrosine</b></p>	<p>Elle est connue pour stimuler la synthèse de mélanine, pigment responsable de la couleur brune de la peau et des cheveux</p>
---------------------------	---

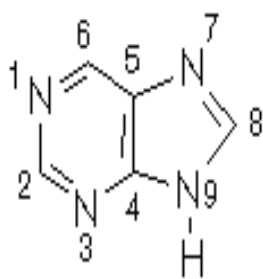
### I.3. Bases azotées

#### a. Définition

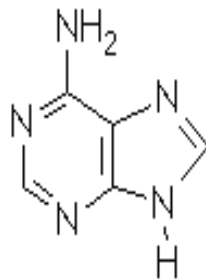
Les bases azotées sont des molécules cycliques qui contiennent de l'azote N et qui entrent dans la composition des acides nucléiques l'ADN et l'ARN, elles sont composées de bases puriques et de bases pyrimidiques.

#### ✚ Les bases puriques :

Ce sont des constituants de l'ADN et de l'ARN. Elles sont principalement l'adénine et la guanine, ce sont des dérivés de la purine. Leurs molécules sont des bases azotées formées de deux cycles adjacents (figure 1).

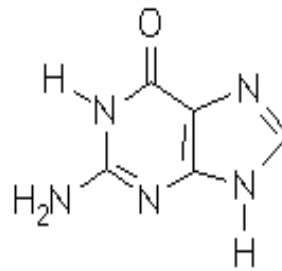


purine



Adénine

6-amino-purine



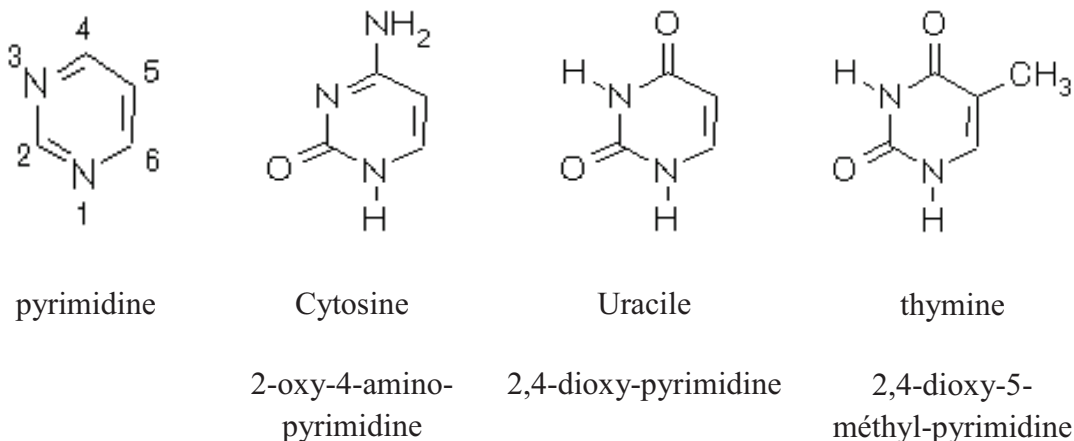
Guanine

2-amino-6-oxy-purine

**Figure 1** : structure des bases puriques

### ✚ Les bases pyrimidiques :

Elles sont contenues dans l'ADN. Il y a trois bases pyrimidiques : la thymine, l'uracile et la cytosine, elles dérivent de la pyrimidine. Ce sont des molécules contenant de l'azote et qui entrent, comme les bases puriques, dans la composition des nucléotides et des nucléosides (figure 2).



**Figure 2** : structure des bases pyrimidiques

#### b. Propriétés spectrales

Les hétérocycles des différentes bases azotées ainsi que leurs dérivés, nucléosides ou nucléotides, présentent des spectres d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet entre 300 -320 nm.

#### c. Propriétés biologiques

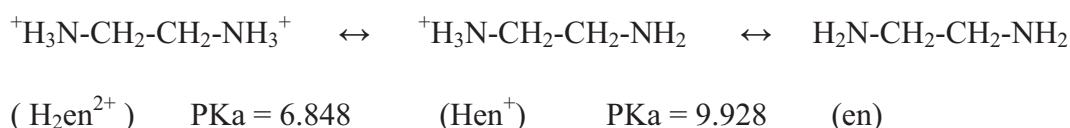
Les composés comportant la pyrimidine et la purine jouent un rôle significatif dans beaucoup de systèmes biologiques. Ces bases existent dans les acides nucléiques, dans certaines vitamines, les coenzymes et les antibiotiques.

## I.4. Ethylènediamine

### - Rappels théoriques

L'éthylènediamine ou 1,2-diaminoéthane (symbolisé par « en ») est un composé organique de formule brute  $C_2H_8N_2$  de masse molaire 60,09g/mol. Elle est très largement utilisée en synthèse chimique,

L'éthylènediamine est un liquide incolore avec une odeur proche de celle de l'ammoniac, c'est une amine très basique. C'est un liquide inflammable, dont les vapeurs peuvent former un mélange explosif avec l'air quand il est chauffé au dessus de son point d'éclair. Elle est miscible à l'eau, peut exister sous trois formes différentes [7].



L'éthylènediamine se comporte comme un ligand bidentate dans la majorité de ses complexes par les deux azotes des deux fonctions amines en chélatant un ion métallique. Ce dernier manifeste une grande affinité pour ce ligand. Il existe peu de complexes où il se trouve coordonné comme un ligand monodentate [8-9].

## I.5. Complexes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine

Les caractéristiques générales des complexes aminés de métaux de transition ont été souvent rapportées dans la littérature. Le rôle joué par les ligands aminés, l'éthylènediamine en particulier dans la formation des complexes est principalement basé sur les fortes liaisons que ce ligand forme avec le cation métallique.

La chimie des complexes de cobalt avec l'éthylènediamine a attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de la présence des deux sites de coordination. En fait, Les sels de cobalt (III) avec le tris-éthylènediamine ont été préparés pour la première fois par Jorgensen. Werner les a séparés en inverse optique à l'aide de l'acide tartrique [10]. Ces complexes sont caractérisés par une grande stabilité d'une part et par leur isométrie optique, d'autre part en solution alcaline et en présence de charbon de bois. Il est possible d'obtenir l'équilibre de l'ion  $[Co(en)_3]^{3+}$  [11]



Il a été constaté que cet ion complexe est caractérisé par une bande dans le visible à 467 nm et une bande dans l'ultraviolet à 339 nm.

D'autres complexes ressemblent aux sels de tris-éthylènediamine cobalt (III), ce sont les sels de cobalt (III) tris propylènediamine ou propylènediamine [12]

La méthode de synthèse du complexe aqua bis-(éthylènediamine) amine de formule  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]^{3+}$  a été décrite [13]. Ce type de complexe, obtenu à partir des chloro (ou bromo) bis-(éthylènediamine) amine par substitution de l'halogène sous l'action des alcalins ou de l'oxyde d'argent par une molécule d'eau. On trouve d'autres complexes de cobalt (III) importants tel que l'isothiocyanato amino bis-(éthylènediamine) qui répond à la formule  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{SCN})]^{2+}$  [14].

Une autre étude a été réalisée par Matissen [15] sur les composé bis-(éthylènediamine) aqua hydroxocobaltiques  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ . La synthèse a été faite par hydrolyse des dérivés diaqua ou chloro aqua.

Une autre série des complexes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine comportant des halogènes ou pseudo halogènes de formule générale  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$  et  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{XY}]^+$  avec X et Y halogène ou pseudo halogène a été synthétisée et étudiée au début de 20<sup>e</sup> siècle par Werner et ses élèves [16]. Les différents complexes existent en série trans et en série cis.

J.P. Mathieu [17] a montré que les complexe bis-(éthylènediamine) diaqua-cobalt (III) présente l'isomère cis, rouge vif et l'isomère trans, brun, leurs spectres d'absorption sont nettement différents. Le sel bromo-amino-bis (éthylènediamine) cobalt (III) de formule  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Br}]^{2+}$  présente aussi l'isomérisation cis-trans, de couleur rouge et violet bleu respectivement [18].

Les complexes binucléaires de formule  $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{en})_2]^{4+}$  de couleur rouge violet sont préparés à partir du dithianate, obtenus par condensation sous l'action de la chaleur de deux molécules de dithianate de cobalt (III) hydroxo-aqua-bis(éthylènediamine) [19].

Récemment d'autres complexes de formule  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2]$  où  $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2 = 4$ -aminobenzoate ont été préparés. Ces complexes sont stabilisés par la liaison hydrogène. Dans cette structure l'atome central est entouré par les 4 atomes d'azotes de l'éthylènediamine et

les deux atomes d'oxygènes du groupe 4-aminobenzoate dans une géométrie octaédrique avec une configuration trans [5].

Par ailleurs R. J. Butcher a étudié la structure du chloro aniline bis (éthylènediamine) cobalt (III) par diffraction aux rayons-X [20]. Cette analyse indique que ces composés cristallisent dans un système triclinique.

J.Zsako et G.Pokol ont préparés des complexes de type  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}(\text{amine})]\text{Y}_2$ . Ils ont par ailleurs étudiés l'influence de la nature des ligands aminés de la sphère intérieure et même la nature de l'anion de la sphère extérieur sur les propriétés physico-chimiques de ce type de complexes [21].

## **I.6. Complexes de cobalt (III) avec les acides aminés**

Les complexes des métaux de transition avec les acides aminés ont constitués la base de nombreuses études en raison de leur activité biologique. Aussi, les acides aminés participent souvent à la formation de liaisons hydrogène dans la formation de leurs complexes [5], ils sont considérés comme des agents complexants importants [22].

Les complexes  $[\text{Co}(\text{AA})_3]^{3+}$ , avec AA : Gly, Ala sont obtenus par action sur l'acide aminé de l'hydroxyde de cobalt ou du nitrate carbonatotétraamine [23, 24], il se forme pour la glycine deux isomères, l'un est violet, l'autre rouge. Matsuka et autres ont montré l'existence de trois isomères géométriques et de deux isomères optiques [25] pour les complexes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine et l'alanine  $[\text{Co}(\text{L-Ala})_2(\text{en})]\text{Cl}$ .

L'oxydation sous l'action d'un courant d'air d'une solution de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  additionné de l'arginine conduit à la formation de complexe tétrabis-(arginine)cobalt(III) de formule  $[\text{Co}(\text{Arg})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ , le composé a été isolé sous forme d'une poudre rose [26].

La synthèse, l'étude structurale et autres propriétés des complexes avec des ligands mixtes de quelques métaux de transition avec une série d'acides aminés en particulier et l'adénine ou la guanine ont été rapportées. L'étude structurale montre que l'histidine par exemple réagit comme un ligand tridentate pour donner une géométrie octaédrique autour de l'ion de cobalt (III) [27].

## **I.7. Complexes de cobalt (III) avec les bases azotées**

Les composés comportant la purine et la pyridine ainsi que leurs dérivés (Adénine, Guanine, Cytosine, Thymine et Uracile) sont des plus intéressants à cause de leur large domaine d'application. Ils jouent particulièrement un rôle significatif dans beaucoup de systèmes biologiques.

Glosh et autres ont isolé les complexes de formule  $[M L_2 (H_2O)_2]$  ou  $M = Mn, Fe, Co, Ni$  ou  $Cu$  ;  $L = C_4H_3N_2O_2$ . Leurs spectres électroniques indiquent l'exacoordination de l'ion métallique dans tous les complexes. [32].

Les complexes de Pt avec les bases pyrimidiques et puriques ont été étudiés en vue de leurs activités bactériennes [6].

Des complexes des métaux de transition trivalent Al, Fe ; Cr avec l'uracile et leur complexes des ligands mixtes ont été rapportés [34].

# **Chapitre II**

## **Techniques expérimentales**

Pour caractériser les complexes synthétisés au cours de ce travail, différentes techniques d'analyse physico-chimique et spectrales ont été utilisées.

## **II. 1. Spectroscopie d'absorption atomique**

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est parmi les méthodes les plus utilisées pour déduire le pourcentage massique de métal dans les complexes.

### **- Principe**

Elle consiste à vaporiser l'échantillon liquide et le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence «  $\nu$  » bien définie et propre à cet élément. La limite de détection est de l'ordre du ppm.

L'analyse des composés synthétisés a été faite à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption du type SHIMADZU 6800.

## **II. 2. Analyse élémentaire**

L'analyse du carbone, de l'hydrogène et de l'azote (C, H, N) a été réalisée au service d'analyse élémentaire – Faculté de St Jérôme –Marseille.

## **II. 3. Analyse conductimétrique**

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre du type Consort C3030 à T=25°C ayant une constante de cellule égale à 0.98. La valeur de la conductivité équivalente molaire a été déterminée après étalonnage du conductimètre par la relation :

$$\Lambda = \frac{1000 \lambda}{C}$$

$\Lambda$  : conductivité équivalente molaire ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$ )

$\lambda$  : conductivité spécifique ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

C : concentration molaire ( $\text{mole} \cdot \text{L}^{-1}$ )

## **II. 4. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)**

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [28]. Elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule. Elle nous a permis de déterminer les sites qui interviennent dans la formation des liaisons dans les complexes, en comparant les spectres IR des complexes à ceux des ligands correspondants.

### **- Principe**

Pour obtenir un spectre infrarouge, une petite quantité d'échantillon d'un composé est placé dans un appareil muni d'une source de radiations infrarouges. Le spectrophotomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données, puis il trace un graphique du pourcentage de radiation transmise en fonction des nombres d'onde dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous la forme de bandes (courbes orientées vers le bas) dans le spectre.

Les échantillons de ligands et complexes sont préparés dans du KBr à une concentration d'environ 1% en masse; le bromure de potassium ne présentant aucune bande d'absorption, alors toutes les bandes de vibration enregistrées sont donc propres au composé étudié. La pastille ainsi formée est enregistrée sur un spectrophotomètre IR à transformée de FOURIER modèle FT-IR-8400, de marque SHIMADZU. Les spectres d'absorption infrarouge ont été mesurés entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## **II. 5. Spectroscopie d'absorption ultraviolet – visible (UV vis)**

La spectroscopie d'absorption ultraviolet - visible nous renseigne sur le mode de coordination de l'ion central avec le ligand. Cette méthode est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV/Visible modèle 1601-PC, type SHIMADZU. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par un balayage entre 200 et 900 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées.

## **II. 6. Point de fusion**

Les points de fusion des composés étudiés ont été déterminés en utilisant des tubes capillaires à l'aide d'un appareil digital de type MPM-H2 au laboratoire physico-chimique des matériaux (LPCM)- Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.

## **II. 7. Voltamétrie cyclique**

### **a. Description**

La Voltamétrie cyclique est un type particulier de mesure électrochimique, le plus efficace pour les réactions de transfert de charges. Cette technique consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, ainsi la variation de courant électrique est mesurée par rapport à celle du potentiel. La Voltamétrie cyclique est utilisée pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composés chimiques à l'interface de l'électrode, en particulier des composés de coordination.

La réponse au courant sur un intervalle de potentiels est mesurée, partant d'une valeur initiale et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite prédéfinie. A ce potentiel, le sens du balayage de potentiel est inversé et le même potentiel est balayé dans le sens opposé d'où le terme cyclique.

### **b. Principe**

La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure. Alors le montage utilise généralement une électrode de référence, une électrode de travail et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire).

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail et de la contre-électrode en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction puis chute lorsque la concentration est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction et produit un courant de polarité inversée lors du balayage

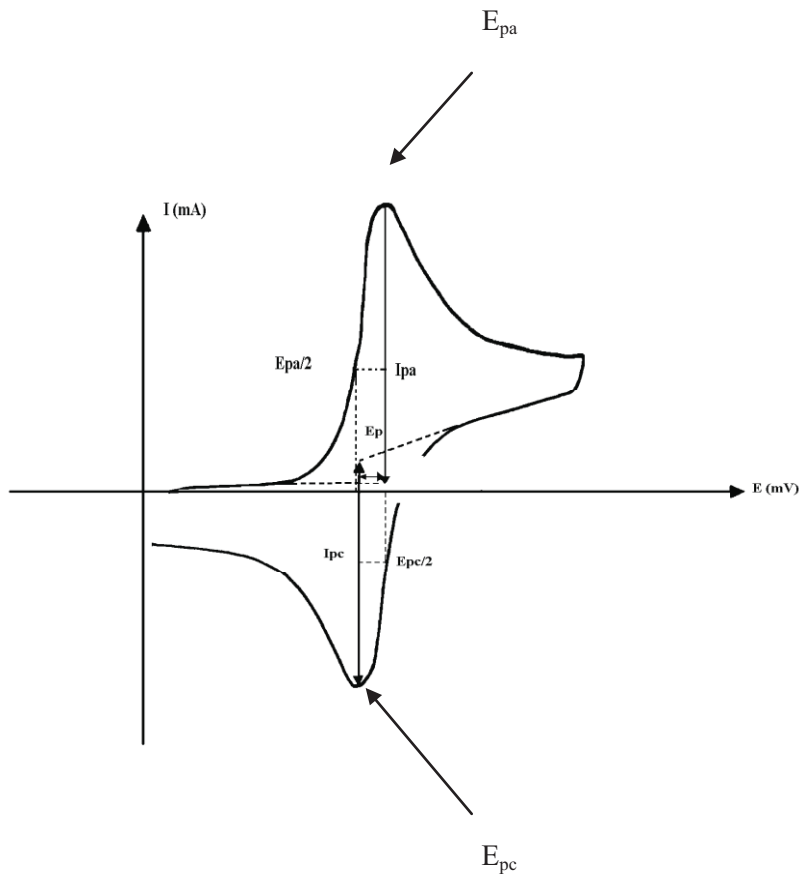
suivant avec une vitesse de balayage  $v$ , nous avons dans le cas de l'oxydation :  $E_t = E_i + vt$  (balayage aller) et dans le cas de la réduction  $E_t = E_i - vt$  (balayage retour)

$E_t$ : Potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

$E_i$ : Potentiel initial appliqué à l'électrode

$v$  : Vitesse de balayage

$t$  : Temps (s)



**Figure 3:** allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : Courants de pic anodique et cathodique

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$  : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$

La comparaison de l'allure des courbes cathodique et anodique permet de déterminer si l'échange électronique à l'électrode correspond à un processus réversible ou non.

Le couple est électrochimiquement réversible lorsque l'échange électronique à l'électrode de travail est suffisamment rapide et que les coefficients de diffusion des formes oxydantes et réductrices sont voisins. De plus, si les produits et les réactifs sont stables, on doit avoir  $I_{pa} / I_{pc} = 1$ , par contre dans le cas d'un système irréversible, le rapport  $I_{pa} / I_{pc}$  est différent de 1.

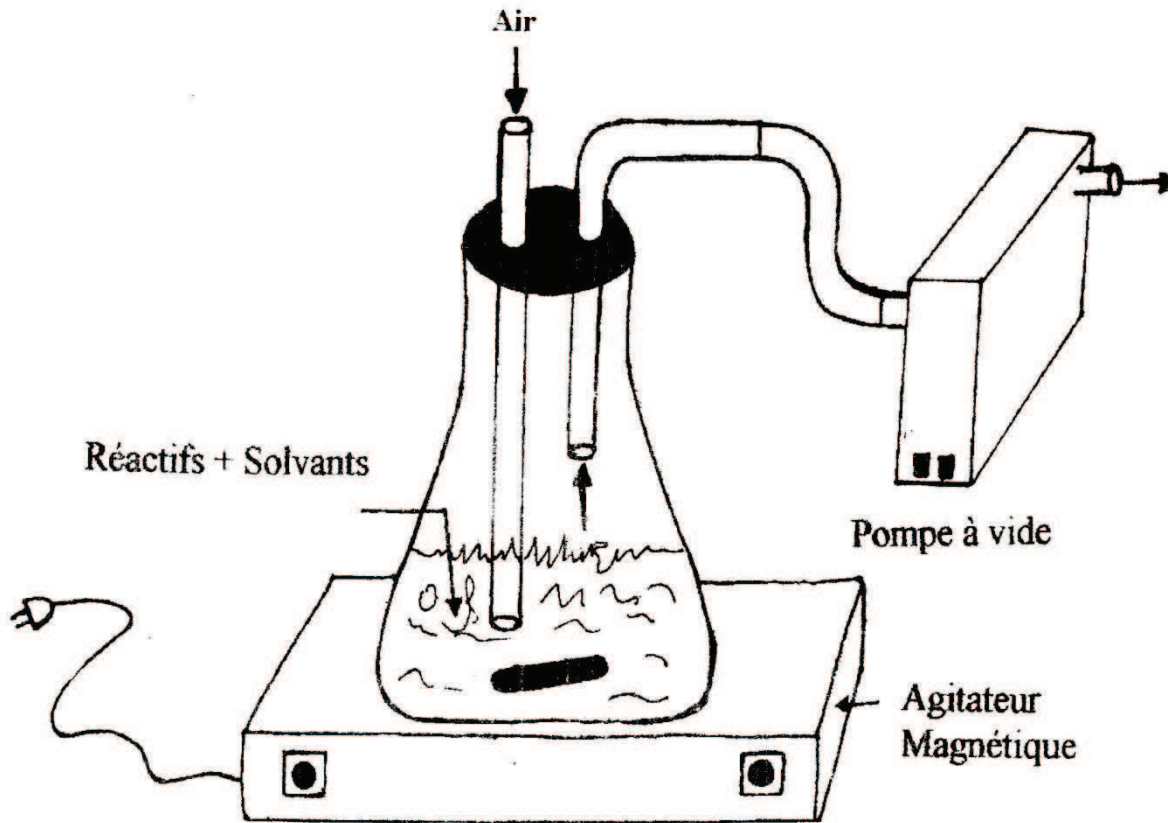


Figure 4 : Dispositif expérimentale de la synthèse des complexes

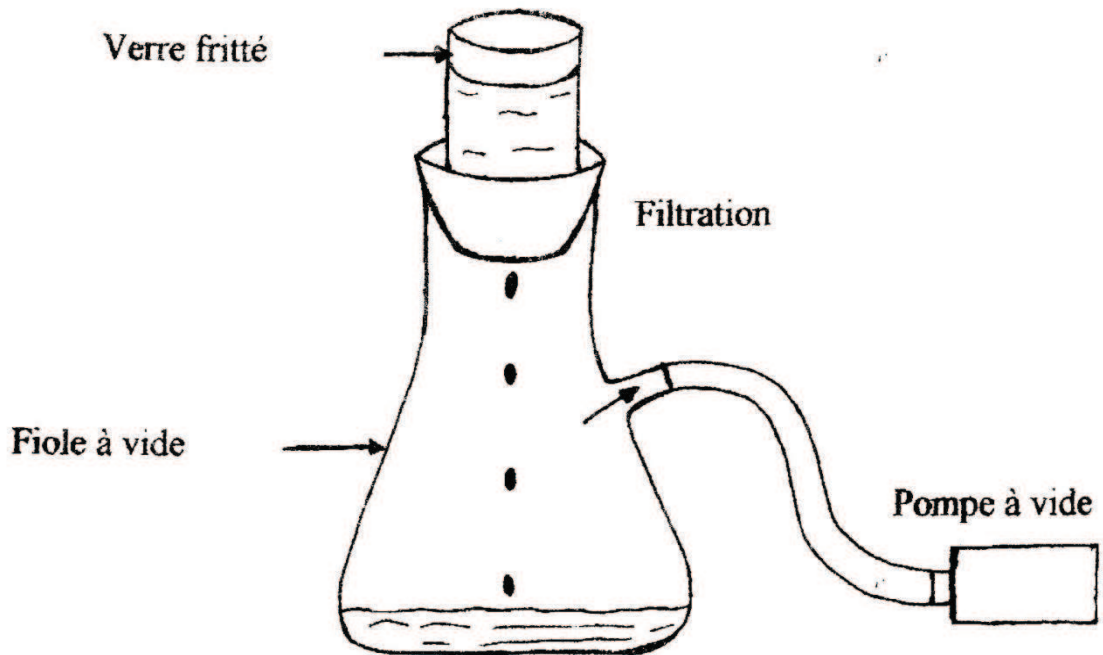


Figure 5 : Dispositif expérimentale de la filtration des complexes

**Chapitre III**

**Synthèse, analyse et**

**caractérisation des**

**complexes**

## III.1. Synthèse, analyse et caractérisation de complexes à l'uracile, à la thymine et à l'adénine

### III.1.1. Synthèse de complexes mixtes de cobalt (III)

Ce travail a pour objectif de synthétiser des complexes mixtes de cobalt(III). Nous avons procédé à leur préparation.

- La méthode proposée pour la préparation de ces complexes est schématisée dans la **figure 4**.

#### III.1.1.1. Complexe à l'uracile : $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ura})(\text{OH})]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Les complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine et l'uracile ont été synthétisés par une réaction de précipitation après agitation sous une atmosphère riche en oxygène dans le but d'oxyder le cobalt (II) en cobalt (III) pendant 3 heures. On a mélangé 5 mmoles (1,19g) de chlorure de cobalt hydraté dissous dans 10ml d'eau et 10 mmoles (0,67ml) d'éthylènediamine. A la solution obtenue, on a additionné 5 mmoles (0,56g) d'uracile dissous préalablement dans 20 ml d'une solution aqueuse basique avec l'ajout de sel halogénure.

Le mélange obtenu est laissé à l'air libre pendant 24 h, il s'est formé un précipité marron. Ce dernier est filtré, lavé avec l'eau distillée et l'éthanol.

Rendement de la réaction : 38%

#### III.1.1.2. Complexe à la thymine : $[\text{Co}(\text{en})(\text{Thy})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A une solution aqueuse contenant 5 mmoles (1,46g) de nitrate de cobalt hydraté, nous avons ajouté 10 mmoles (0,95g) de thymine. Le mélange est chauffé à 50 °C sous agitation. Nous avons par la suite versé 5 mmoles (0,34ml) d'éthylènediamine, le pH du milieu est maintenu à 8.

La réaction a lieu dans une erlenmeyer qui, par un tube adducteur est relié à une pompe à eau. Ainsi le mélange réactionnel est maintenu sous une atmosphère riche en oxygène par laquelle l'ion cobalt (II) est oxydé en ion cobalt (III).

Le précipité marron que nous avons récupéré par filtration sur un verre fritté est lavé, successivement avec de l'eau puis avec de l'éthanol pour éliminer toutes les traces de métal et des ligands, puis séché à T=50°C à l'étuve.

Rendement de la réaction : 47%

### **III.1.1.3. Complexe à l'adénine : $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ade})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

Nous avons introduit dans une erlenmeyer 5 mmoles (1,46g) de nitrate de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 5mmole (0,67g) d'adénine dissous dans 10ml d'eau distillée. On a ajouté 0,2 g de NaOH en pastilles

Après quelques minutes, on a versé 10 mmoles (0,67 ml) d'éthylènediamine en 3 portions. Au bout de 4 h, un précipité brun foncé s'est formé.

Ce dernier est filtré et lavé avec de l'eau distillée, puis avec de l'éthanol.  
Rendement de la réaction : 54%

### **III.1.2. Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes**

Les complexes formés avec l'éthylènediamine et les bases azotées présentent soit une couleur marron foncé soit une couleur brun foncé. Les complexes à l'uracile, à la thymine et à l'adénine sont bien cristallisés.

Tous ces composés sont solubles dans l'eau, insolubles dans les solvants organiques tels que le méthanol, le chloroforme, le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) à l'exception des complexes obtenus avec l'adénine.

Ces complexes sont des solides très stables, ce qui suggère que leur température de fusion est relativement élevée.

Les conductivités des complexes sont déterminées dans des solutions aqueuses à des concentrations de  $10^{-3}\text{M}$ . Les résultats obtenus révèlent que ces complexes sont des électrolytes forts.

Ces différentes caractérisations ont permis d'attribuer des formules brutes aux complexes synthétisés. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes

Complexes	M (g/mol)	Couleur	Point de fusion (°C)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	R (%)	Analyse élémentaire C, H, N expérimentale (cal) (%)			
						C	H	N	Co
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ura})(\text{OH})]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	638,72	Marron	234	165.9	38	15,15 (15,03)	3,85 (3,75)	14,22 (15,03)	11,56 (11,10)
$[\text{Co}(\text{en})(\text{Thy})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	521,15	Marron	250	168.9	47	16,31 (16,65)	3,06 (3,45)	9,55 (9,86)	12,21 (12,61)
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ade})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(545,06)	Brun foncé	236	157.1	54	19,03 (18,30)	5,63 (5,56)	22,79 (22,46)	12,40 (12,94)

$\Lambda$  : Conductivité équivalente molaire exprimé en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

R : Rendement de la réaction en (%)

### **III.1.3. Caractérisation des complexes**

#### **III.1.3.1. Spectrophotométrie infrarouge**

L'utilisation des méthodes spectroscopiques a été à l'origine de l'un des plus importants et des plus stimulants progrès en chimie et en biochimie moderne. Ces méthodes mesurent l'absorption et l'émission d'énergie de différentes longueurs d'ondes par des molécules ou des atomes.

L'analyse des spectres IR s'est effectuée par comparaison des spectres des complexes avec ceux des ligands correspondants.

En effet, s'il y a complexation, on observe un déplacement de certaines bandes du ligand et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités qui sont apparues entre 778 et 400  $\text{cm}^{-1}$ [30], indiquant que la coordination des ligands s'est effectuée avec le cation central.

Les spectres d'absorption IR des ligands et les complexes sont donnés par les figures III.1 à III.4.

Nous avons rassemblé les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations de chaque ligand et de chaque complexe dans le tableau III.2

**Tableau III.2.** Principales bandes d'absorption infrarouge des ligands et de leurs complexes

composé	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{Co-N})$
Uracile	-	3160	1508 1417	3098	1675 1716	1637	-	-
Thymine	-	3175	1508	2927	1678	-	-	-
Adénine	-	3286	1668	2976	-	1502	1601	-
éthylènediamine	-	3400-3163	1550	2930-2850	-	-	-	-
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ura})(\text{OH})]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3443	3210	-	3085	1620	-	-	578
$[\text{Co}(\text{en})(\text{Thy})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3448	3210	1614	3092	1614	-	-	575
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ade})(\text{OH})](\text{NO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3440	3244	1638	2970	-	1544	1603	518

❖ Spectre IR des complexes :

Les spectres IR des complexes présentent une bande large et intense dans la région 3498-3400  $\text{cm}^{-1}$ , cette bande est généralement attribuées à la fonction OH de l'eau d'hydratation [30, 31].

Le spectre infrarouge de l'uracile (fig III.1) et de la thymine (fig 1 de l'annexe) montre respectivement une bande à 3160  $\text{cm}^{-1}$  et 3175  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée à la vibration d'élongation de N-H [32]. La vibration de déformation  $\delta\text{NH}$  est située à 1508  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'uracile. A 3286  $\text{cm}^{-1}$ , on observe la bande de vibration d'élongation de l'adénine, elle est assignée à  $\nu\text{NH}_2$  (fig III.3). D'un autre coté on observe à 1668  $\text{cm}^{-1}$  une bande intense qui est associée à la vibration de déformation  $\delta\text{NH}_2$  de l'adénine [33,34].

Dans les spectres des complexes à la thymine (fig 2 de l'annexe), la vibration  $\nu(\text{NH}_2)$  apparait à 3210  $\text{cm}^{-1}$ , elle est aux environs de 3244  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes à l'adénine [33].

La vibration  $\nu(\text{CH})$  se situe respectivement à 3098 et 2927  $\text{cm}^{-1}$  pour l'uracile (fig III.2) et la thymine, elle est déplacée à 3085  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes à l'uracile et à 3092  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes à la thymine. La même bande de faible intensité  $\nu(\text{CH})$  qui apparaît à 2976  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'adénine a subit un déplacement vers 2970  $\text{cm}^{-1}$  dans le complexe (fig III.4).

La bande de vibration  $\delta(\text{N}_1\text{H})$  qui se trouve à 1508  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'uracile est absente dans le spectre de son complexe, suggère la coordination de l'atome d'azote avec le métal [34]. Le complexe de cobalt(III) avec la thymine présente une bande de forte intensité localisée à 1614  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée à la bande de vibration  $\delta(\text{NH})$ .

Deux bandes d'absorption sont observées aux environs de 1502 et 1601  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'adénine, elles correspondent respectivement aux bandes de vibration d'élongation de la liaison C=C et C=N. Après complexation ces deux bandes apparaissent respectivement vers 1544 et vers 1603  $\text{cm}^{-1}$  [34].

Le spectre infrarouge de l'éthylènediamine libre montre l'existence d'une bande d'absorption attribuée à la vibration d'élongation  $\nu(\text{NH}_2)$  dans l'intervalle (3400- 3163  $\text{cm}^{-1}$ ) [8]. Dans les différents complexes elle est légèrement déplacée vers de faibles nombres d'onde. Elle est observée à 3210  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des complexes à l'uracile et à la thymine et à 3300  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du complexe à l'adénine.

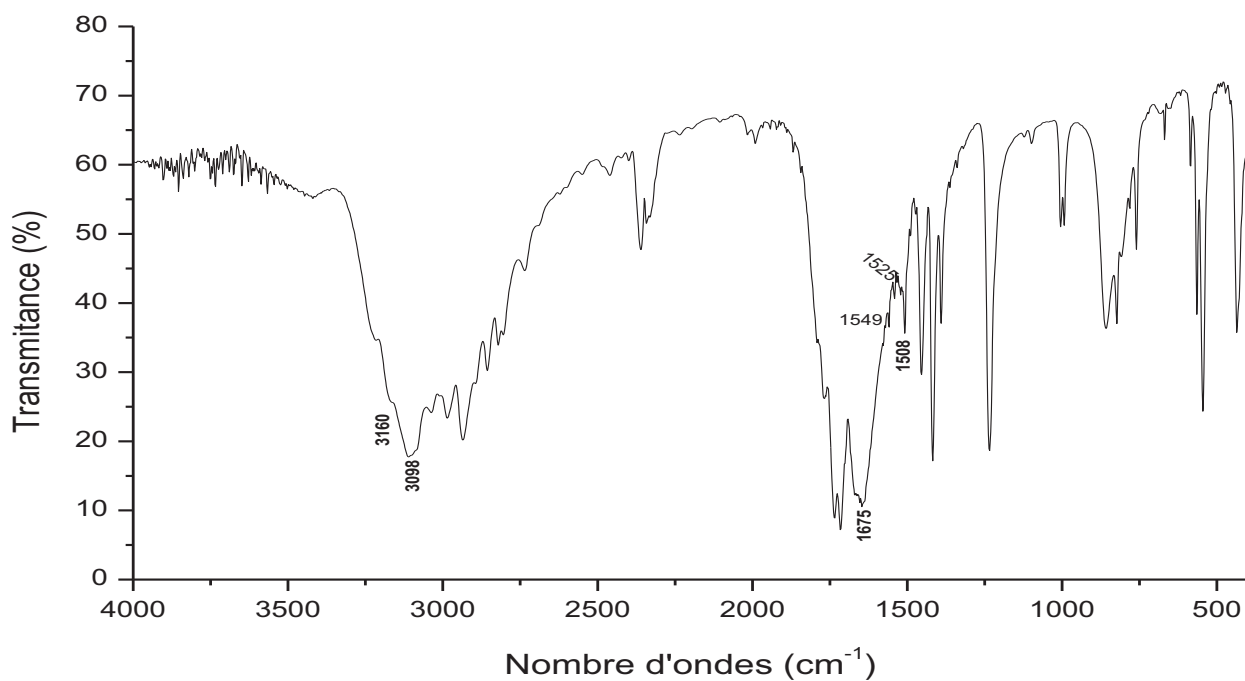


Figure III.1 : Spectre IR de l'uracile

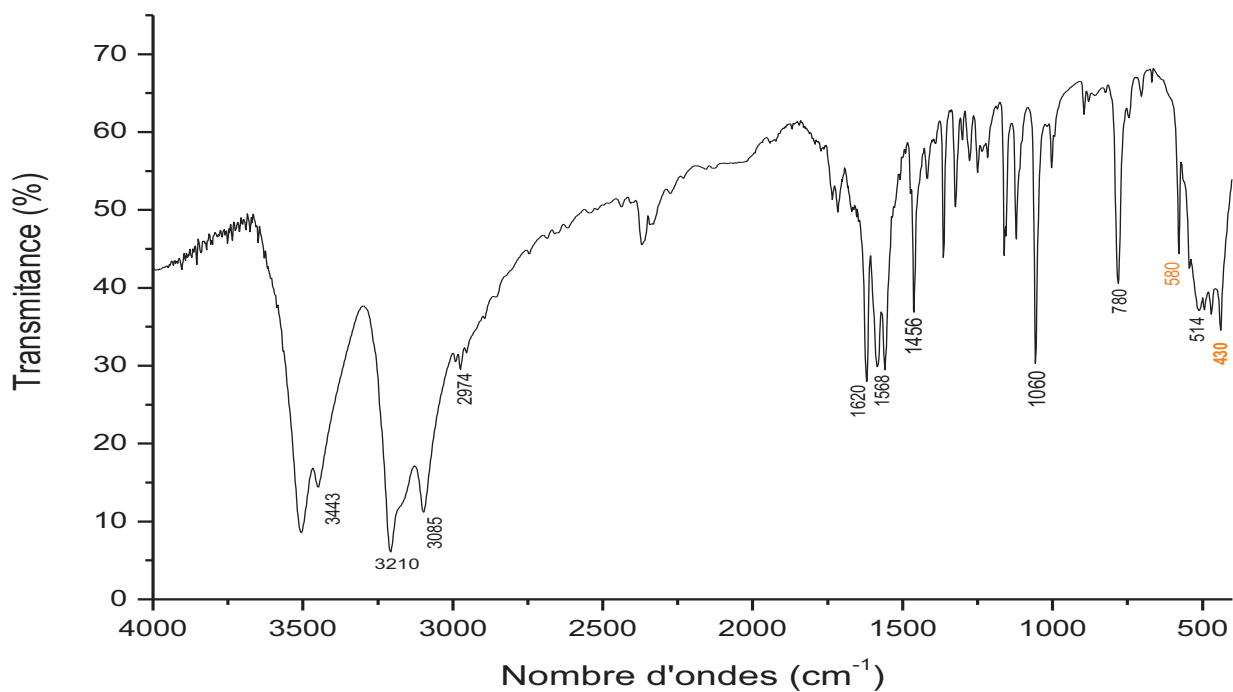


Figure III.2 : Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ura})(\text{OH})]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

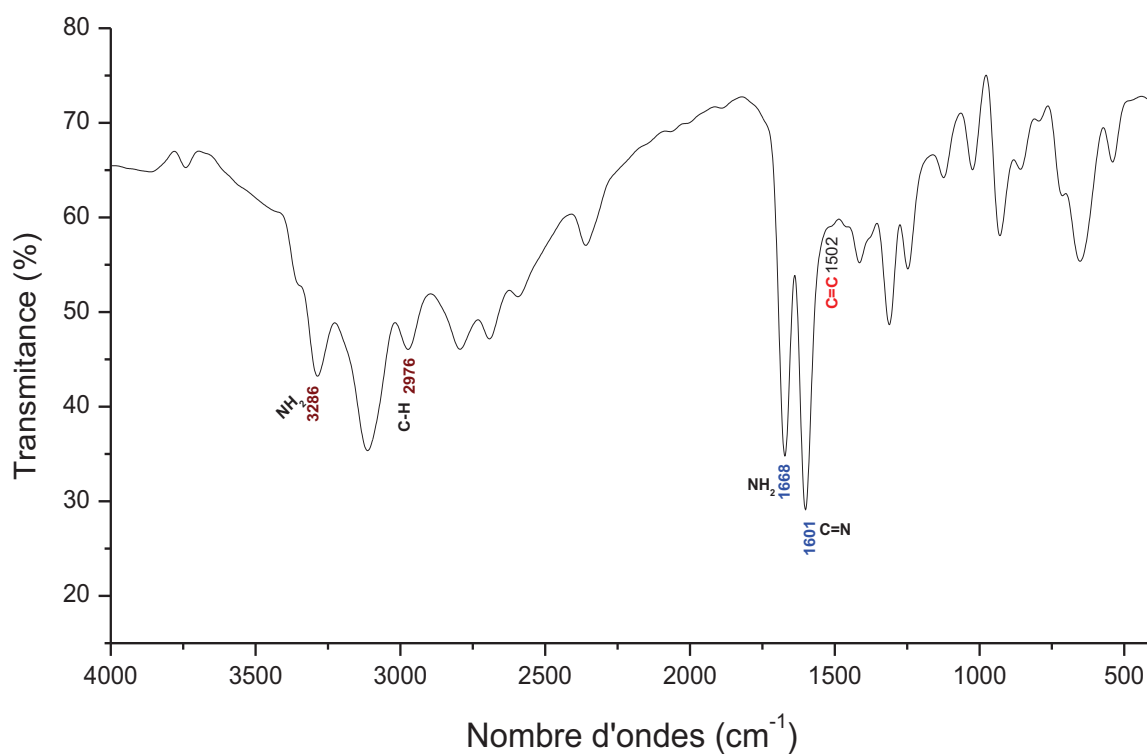


Figure III.3 : Spectre IR de l'adénine

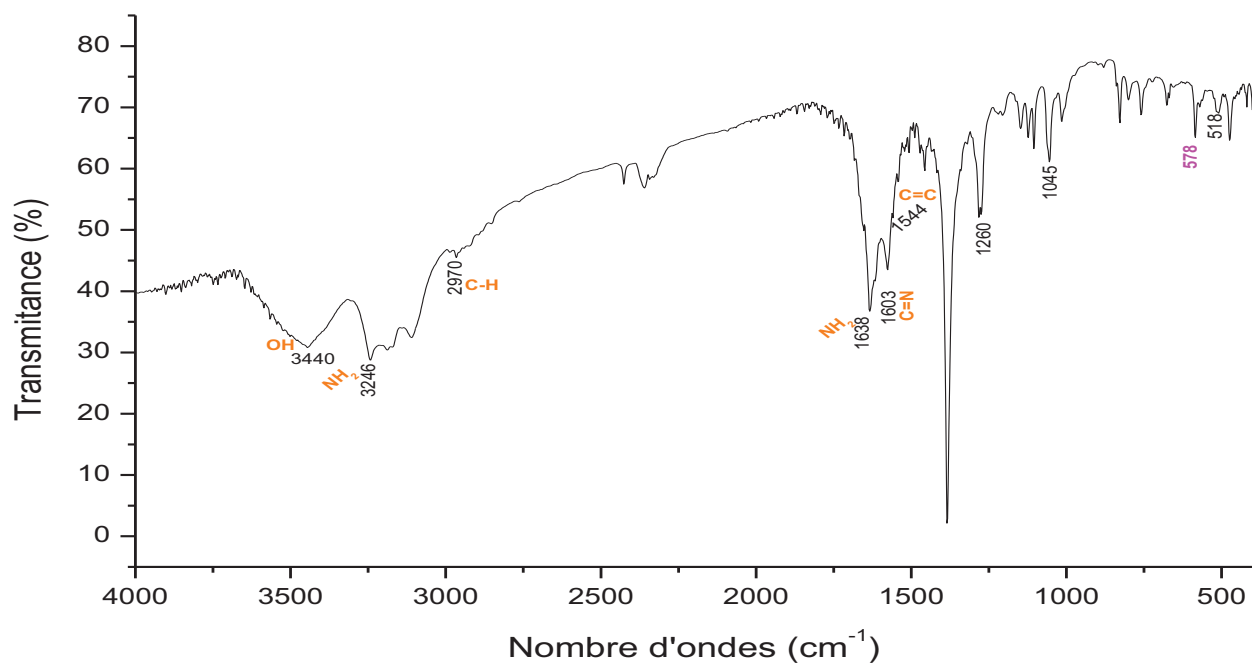


Figure III.4 : Spectre IR de complexe  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ade})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Des bandes d'absorption de l'éthylènediamine attribuées respectivement aux vibrations de déformation  $\delta_{as}(\text{NH}_2)$  et  $\delta_s(\text{NH}_2)$  dans les régions ( $1500\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $1380\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ ) [21] ont subi après complexation des déplacements respectivement vers  $1614$  et ( $1392\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ ).

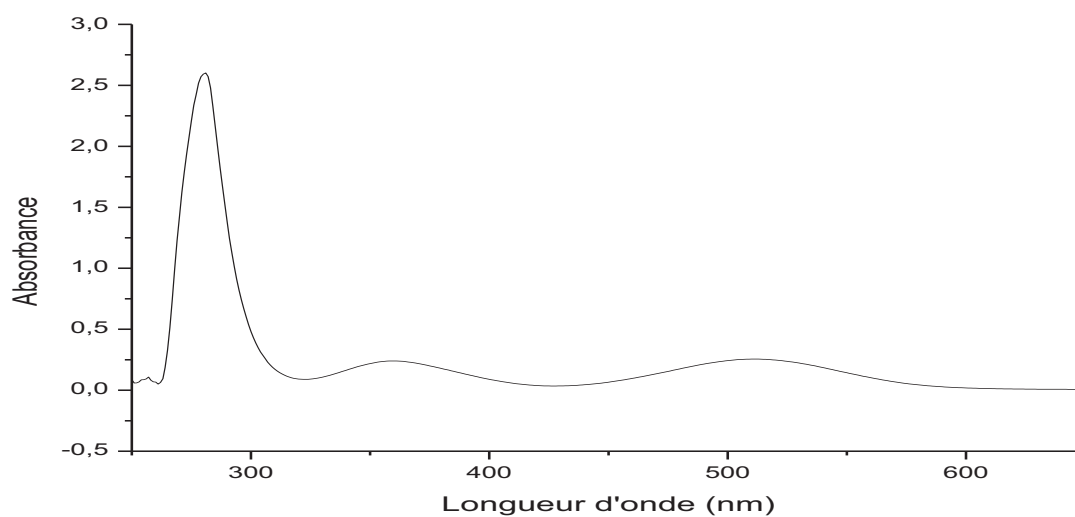
Par ailleurs, Les spectres de tous les complexes montrent une nouvelle bande très caractéristique dans la région ( $610\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ) qui est absente dans les spectres des ligands libres. Cette bande est due aux vibrations d'allongement de la liaison cobalt-N :  $\nu(\text{Co-N})$  [31-44]

### **III.1.3.2. Spectrophotométrie UV Visible**

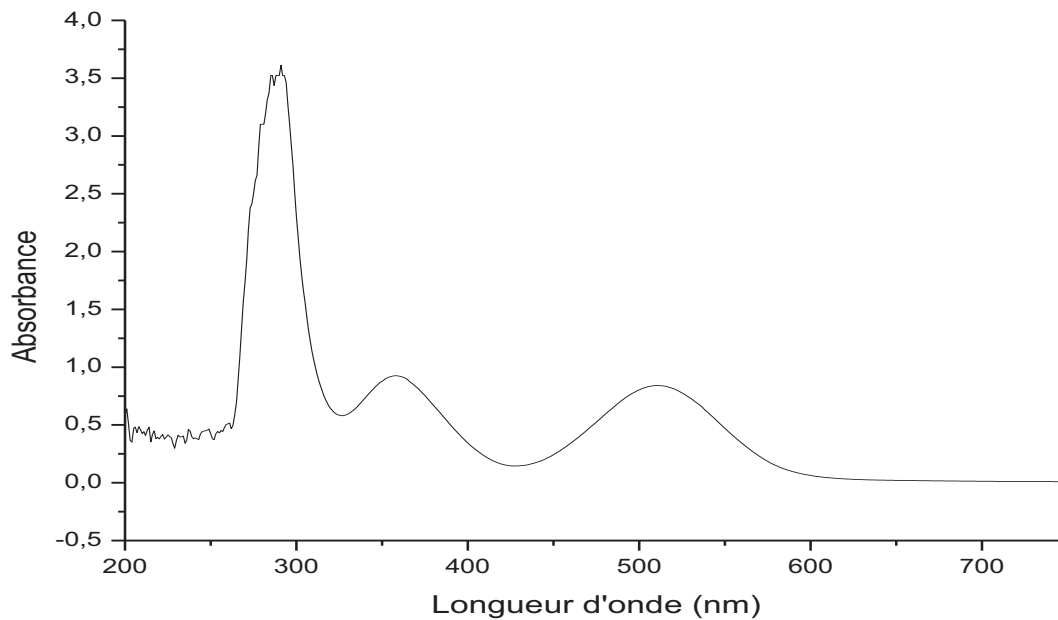
Les spectres électroniques d'absorption des ligands et de leurs complexes ont été enregistrés en solution dans du DMSO et dans l'eau. Dans les spectres électroniques d'absorption, les ordonnées représentent l'absorption de la lumière transmise en fonction des longueurs d'onde représentées en abscisse.

la figure 3 de l'annexe et les figures III.5, III.6 représentent les spectres électroniques d'absorption des différents complexes synthétisés dans le domaine de l'ultraviolet entre  $200\text{-}400\text{ nm}$  et dans le domaine du visible entre  $400\text{-}900\text{ nm}$ .

Les spectres d'absorption des complexes présentent des bandes très intenses dans l'UV. Dans la région du visible les spectres électroniques des complexes de cobalt (III) sont caractérisés par des bandes d'absorption assignées aux transitions d-d, ces transitions correspondent ainsi à :  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  qui sont caractéristiques d'une géométrie octaédrique des complexes de cobalt (III) à bas spin [35].



**Figure III.5.** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ura})(\text{OH})]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



**Figure III. 6.** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ade})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Dans le domaine de l'ultraviolet, tous les spectres électroniques des complexes de cobalt (III) présentent une bande d'absorption intense située aux alentours de 280 nm et un épaulement vers (360 nm). Ces bandes dans les complexes de Co(III) pourraient être associées aux transitions électroniques intra ligand et de transfert de charge ligand-métal [36].

Les spectres électroniques d'absorption des complexes synthétisés présentent une bande se trouvant dans le visible est située à 513nm qui est attribuée à la transition **d-d**. Cette étude nous permet de conclure que les complexes de cobalt formés avec les différents ligands cités précédemment adoptent éventuellement une géométrie octaédrique.

Les valeurs des nombres d'ondes et des coefficients d'absorption molaire ainsi que les transitions électroniques qui leurs sont associées sont représentées dans le tableau III .3.

**Tableau III. 3** : résultats des spectres d'absorption électroniques des complexes

complexe	$\lambda$ (nm)	Transition électronique	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon$ (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )
[Co(en) <sub>2</sub> (Ura)(OH)]Br <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	280	TCLM	35714	2570
	358	Transition intraligand	27932	243
	513	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> T <sub>1g</sub>	19439	254
[Co(en)(Thy) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ). 3H <sub>2</sub> O	287	TCLM	34843	2950
	359	Transition intraligand	27855	180
	513	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> T <sub>1g</sub>	19439	120
[Co(en) <sub>2</sub> (Ade)(OH)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	292	TCLM	34246	3590
	359	Transition intraligand	27855	930
	511	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> T <sub>1g</sub>	19569	840

$\nu$  : Nombre d'onde exprimé en cm<sup>-1</sup>

$\lambda$  : Longueur d'onde exprimé en nm

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire exprimé en mol<sup>-1</sup>. L .cm<sup>-1</sup>

### III.1.4. Comportement électrochimique des complexes

#### ❖ Voltamétrie Cyclique

Dans le but d'étudier les processus rédox des composés synthétisés, nous avons utilisé la voltampérométrie cyclique, une technique qui permet d'analyser les processus électrochimiques et chimiques au niveau de l'électrode par un balayage de potentiels.

Cette méthode utilise une électrode tournante en carbone vitreux et une électrode au calomel saturé prise comme électrode de référence. Les voltamogramme cycliques des complexes ont été obtenus en solution dans du DMSO et de l'eau à une concentration de l'ordre de  $10^{-3}$ M. La zone de balayage de potentiel est située entre -1,6 et +1 V.

Par balayage cyclique de potentiels nous avons observé les courbes présentées dans les figures III.7 et III.8.

Les résultats de la voltamétrie cyclique de l'ensemble des complexes sont représentés dans le tableau III.4.

Le voltamogramme cyclique de chaque complexe montre des vagues anodiques et des vagues cathodiques qui correspondent à des processus d'oxydation et de réduction. L'observation des voltamogrammes montre que les pics obtenus durant le balayage cathodique sont en général plus intenses.

#### ➤ Complexes $[\text{Co}(\text{en})(\text{Ura})(\text{OH})]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}(\text{en})(\text{Ade})(\text{OH})](\text{NO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

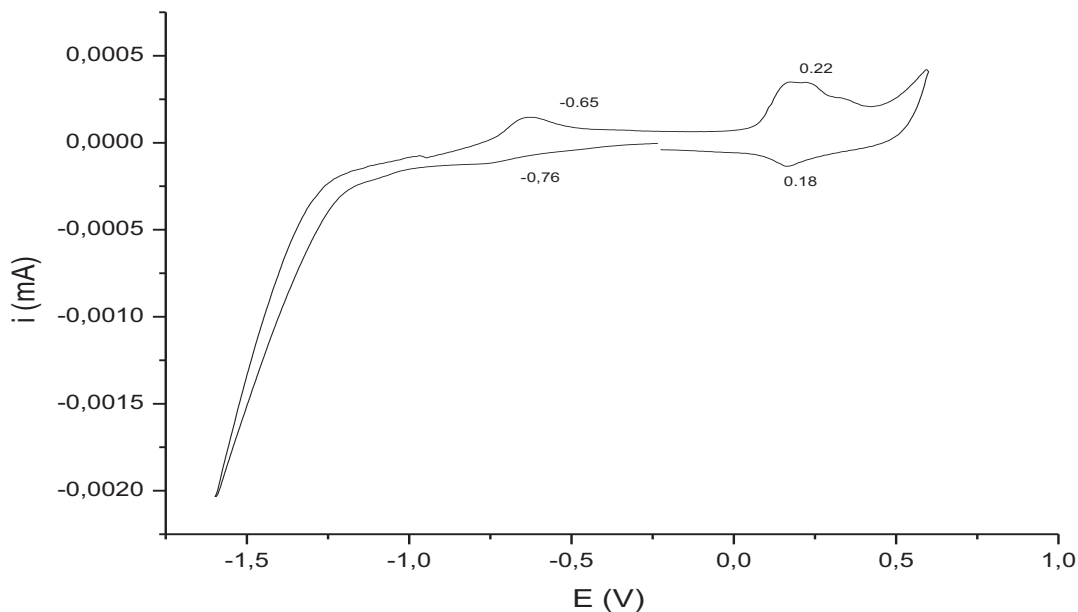
Le voltamogramme cyclique de chacun des deux complexes donnent un pic cathodique aux environs de -0,75V et un pic anodique dans la région de -0,60V (fig III.7 et III.8).

Ces deux paires de pics correspondent au processus de réduction et d'oxydation de couple  $\text{Co(III)/Co(II)}$

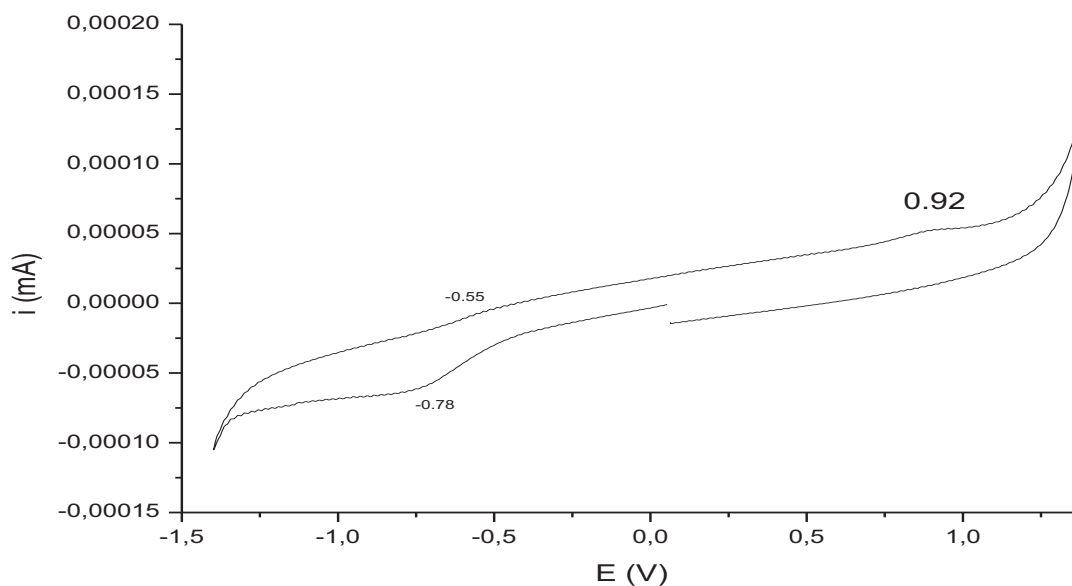
Dans les deux complexes, la différence entre les potentiels du pic anodique et du pic cathodique  $\Delta E_p$  est comprise entre 100 et 200 mV, ce qui signifie l'irréversibilité électrochimique des deux couples [45].

Le complexe à l'uracile présente un processus redox réversible dans la région des potentiels anodiques qui pourrait être associé à l'anion  $\text{Br}^-$  [37]

Une vague anodique de potentiel  $E_p = 0,92V$  est observée dans le voltammogramme du complexe à l'adénine, cette vague pourrait être attribuée à une oxydation irréversible du ligand



**Figure III.7.** Voltammogramme du complexe  $[Co(en)_2(Ura)(OH)_2]Br_3 \cdot 5H_2O$  ( $10^{-3}M$ ) dans l'eau ( $0,1M NaClO_4$ ) ;  $v=100mV S^{-1}$



**Figure III.8.** Voltammogramme cyclique du complexe  $[Co(en)_2(Ade)(OH)](NO_3)_2 \cdot 5H_2O$  ( $10^{-3}M$ ) dans l'eau ( $0,1M NaClO_4$ ) ;  $v=100mV S^{-1}$

**Tableau III.4** : Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes de concentration  $10^{-3}$  M dans l'eau (0,1M NaClO<sub>4</sub>)

composé	Couple redox	Epc (v)	Epa (v)	ΔEp (mv)	Ipa/ipc
[Co(en) <sub>2</sub> (Ura)(OH)]Br <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	Co(III)/Co(II)	-0,65	-0,76	110	0,81
[Co(en) <sub>2</sub> (Ade)(OH)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	Co(III)/Co(II)	-0,78	-0,55	230	0,92

## III.2. Synthèse, analyse et caractérisation des complexes à la lysine, la sérine, la proline et le tryptophane

### III.2.1. Synthèse de complexe mixte de cobalt (III)

#### III.2.1.1. complexe à la lysine : $[\text{Co}(\text{en})(\text{Lys})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dissoudre 20 mmoles (4,76g) de chlorure de cobalt  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 20ml d'eau distillée, additionner à cette solution 40 mmoles (7,28g) de lysine dissoute dans un mélange eau –éthanol (50%-50%). A ce mélange ajouter NaOH jusqu'à ce que son pH soit supérieur au pH<sub>i</sub>.

Le mélange est chauffé à  $T=35-40\text{ }^\circ\text{C}$  sous agitation. Un courant d'air barbote dans le mélange réactionnel selon le montage montré sur la figure 4. Verser goutte à goutte 10 mmoles (0,67ml) d'éthylènediamine

Après deux jours, le précipité ne se forme pas, la solution est alors laissée recristalliser encore pendant quelques jours, on a obtenu des cristaux de couleur jaune, ces derniers sont séchés à l'air libre durant trois jours.

Rendement de la réaction : 54%

#### III.2.1.2. Complexe à la proline : $[\text{Co}(\text{en})(\text{Pro})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

20 mmoles (5,84g) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 40 ml d'eau distillée. A la solution obtenue, nous avons ajouté 40 mmoles (4,60g) de proline. Ensuite, on a additionné au mélange 40 mmoles (2,68 ml) d'éthylènediamine et 20 ml de méthanol.

La réaction a lieu sous une atmosphère riche en oxygène dans le dispositif de la figure 4. On a laissé recristalliser le mélange pendant quelques jours. Après évaporation lente il s'est formé un précipité rouge.

Rendement de la réaction : 33%

### **III.2.1.3. Complexe à la sérine : $[\text{Co}(\text{en})(\text{Ser})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

On dissout dans une erlenmeyer de 250ml 10mmole (2,92g) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 10ml d'éthanol absolu. Cette solution est soumise à une agitation magnétique.

Ensuite, on ajoute 20 mmoles (2,10g) de sérine dissoute préalablement dans 20ml du même solvant. Après avoir mélangé les deux solutions, on observe une coloration jaune. Ensuite, avec une pipette on ajoute goutte à goutte 10mmole (0,67ml) d'éthylènediamine.

Au bout de 3 heures, il apparaît un précipité violet, ce dernier est lavé avec de l'eau et de l'éthanol pour éliminer les traces du métal et des ligands, enfin laissé séché à  $T = 50^\circ\text{C}$ .

Le rendement de la réaction a été estimé à 40%.

### **III.2.1.4. Complexe au tryptophane : $[\text{Co}(\text{en})(\text{Trp})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

La synthèse du complexe est effectuée à partir de 10 mmoles (2,92g) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissoute dans 20ml d'eau. Dans la solution obtenue sont ajoutés 20 mmoles (8,16g) de tryptophane, et goutte à goutte on additionne 10 mmoles (0,67ml) d'éthylènediamine.

La réaction est maintenant sous agitation et sous une atmosphère riche en oxygène. Au bout de 2 h de temps, un précipité s'est formé. Il est isolé par filtration puis lavé et séché selon le procédé habituel.

Rendement de la réaction : 56%

## **III.2.2. Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes**

Les complexes formés avec l'éthylènediamine et les acides aminés présentent des couleurs différentes, ils se présentent sous l'aspect d'une poudre à l'exception des complexes formés avec la lysine qui sont bien cristallisés.

Les composés à la sérine et à la proline montrent une couleur rose, tandis que le composé contenant le tryptophane se présente sous forme d'une poudre de couleur beige.

Les complexes obtenus sont stables à l'air et à température ambiante. Leur température de fusion est supérieure à  $200^\circ\text{C}$ . Ces complexes solides restent stables jusqu'à cette température. Cette technique nous a permis de déterminer les températures de décomposition thermique des complexes.

Ces derniers sont solubles dans l'eau, peu solubles dans le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Les valeurs assez faibles de la conductivité molaire regroupées dans le tableau III.5 mesurées à température ambiante montrent que ces complexes sont en générale des non électrolytes ou des électrolytes faibles

Cependant, les complexes à la lysine se présentent comme des électrolytes forts et ceux de la sérine manifestent un caractère moins ionique

L'examen de ces résultats nous permet de proposer une stœchiométrie pour ces complexes qui sont donnés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5 :** Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes

Complexes	Couleur M (g/mol)	Point de fusion (°C)	$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	R (%)	exp(%) (cal)
[Co(en)(Lys) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Jaune foncé (623,81)	266	586	54	Co 10,54 (10,02)
[Co(en)(Ser) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O	violet 461,11	206	73.8	40	14,04 (13,86)
[Co(en)(Pro) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	Rose violet 481,19	217	8,35	33	12,92 (13,23)
[Co(en)(Trp) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	Marron 622,93	220	4.28	56	10,48 (12,86)

$\Lambda$  : Conductivité équivalente molaire exprimé en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

R : Rendement de la réaction en (%)

### III.2.3. Caractérisation des complexes

#### III.2.3.1. Spectrophotométrie infrarouge

L'étude comparative des spectres infrarouge des complexes avec ceux des ligands seuls montre :

- L'apparition de nouvelles bandes dans les spectres des complexes
- Le déplacement de certaines bandes des ligands dans les complexes

Dans le spectre IR de chaque acide aminé utilisé au cours de ce travail nous observons des bandes vers  $2935-3369\text{ cm}^{-1}$  due aux vibrations d'élongations  $\nu(\text{NH}_3^+)$ . Cette bande apparaît dans ceux de la lysine, la sérine et le tryptophane, respectivement à 2934, 3150 et  $3037\text{ cm}^{-1}$  (fig 7 de l'annexe, fig III.9 et III.11). Les acides aminés montrent aussi une bande de vibrations de déformations  $\delta(\text{NH}_3^+)$  qui se situe entre ( $1500-1638\text{ cm}^{-1}$ ) [38,39]. Parfois cette bande chevauche avec celle de la fonction carboxyle  $\nu(\text{COO}^-)$  et même celle de la fonction amine  $\delta\text{NH}_2$ , ce qui rend difficile son observation.

Dans les complexes, les bandes attribuées au groupement  $(\text{NH}_3^+)$  sont remplacées par les fréquences de vibration d'allongement et de déformation de groupe  $(\text{NH}_2)$ . Les complexes à la lysine, la sérine et le tryptophane montrent une bande d'absorption localisée respectivement à 2960, 3100 et à  $3220\text{ cm}^{-1}$  (fig 8 de l'annexe, fig III.10 et III.12). Cette bande pourrait être associée à la fréquence de vibration  $\nu(\text{NH}_2)$ .

Tandis que la vibration de déformation  $\delta(\text{NH}_2)$  s'est déplacée dans les complexes vers les zones des faibles fréquences. Cette absorption n'est pas observée dans tous les spectres d'absorption de ces derniers.

Les bandes dans les régions de  $1660-1560\text{ cm}^{-1}$  et de  $1406-1450\text{ cm}^{-1}$  des spectres des acides aminés sont associées respectivement aux fréquences de vibration asymétrique et symétrique du groupe carboxylique  $\text{COO}^-$  [40].

Dans les spectres des complexes, ces bandes ont subi un déplacement vers les régions de faibles nombres d'onde. Elles sont observées respectivement aux environs de  $1575\text{ cm}^{-1}$  et de  $1387\text{ cm}^{-1}$ .

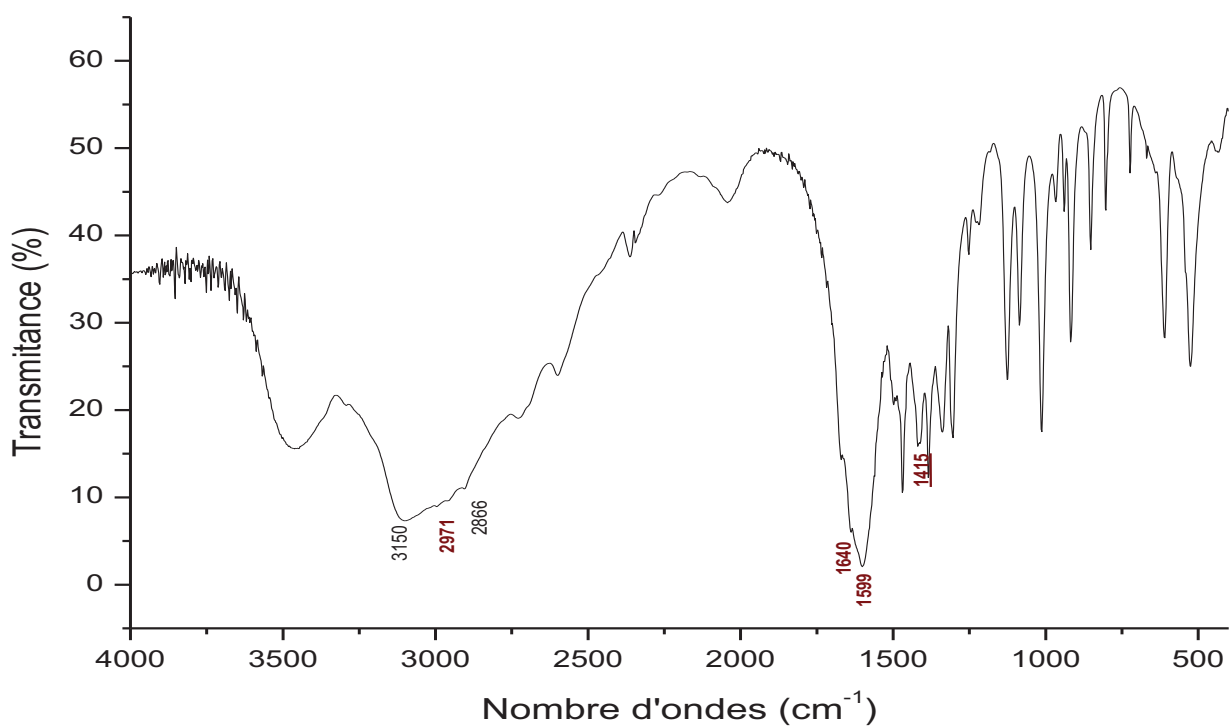


Figure III .9 : Spectre IR de la sérine

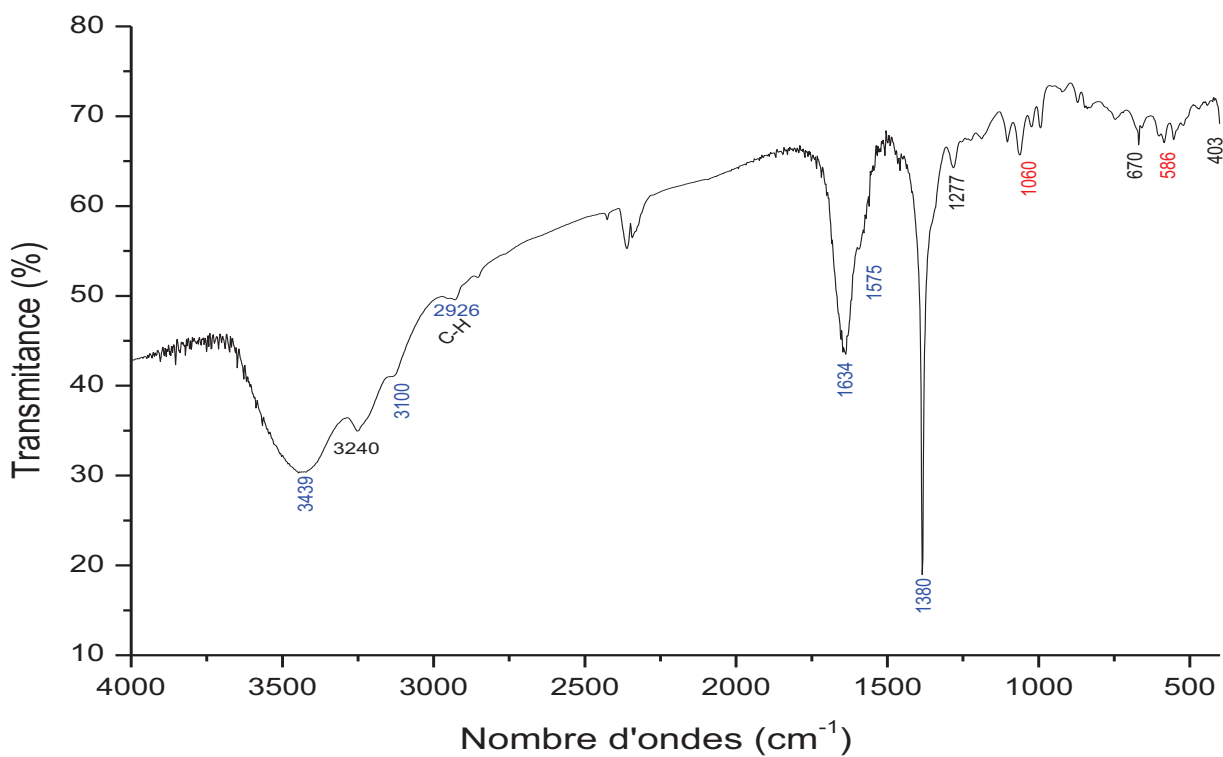


Figure III .10 : Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Ser})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

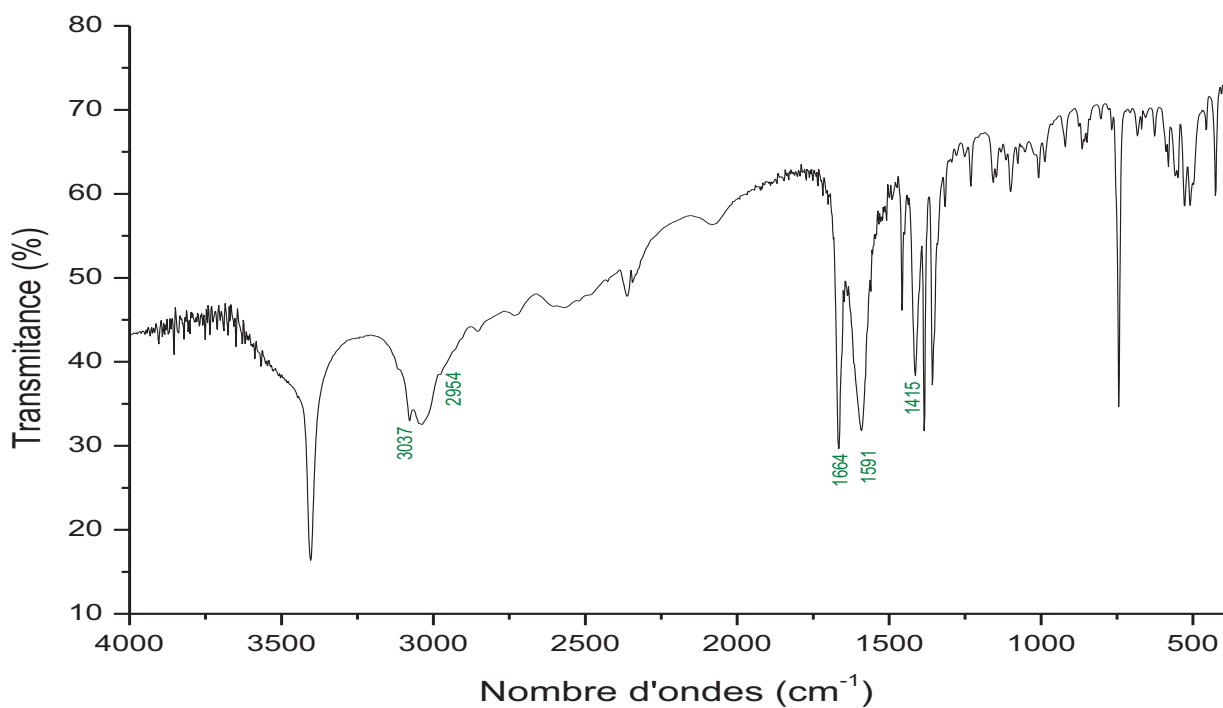


Figure III .11 : Spectre IR de tryptophane

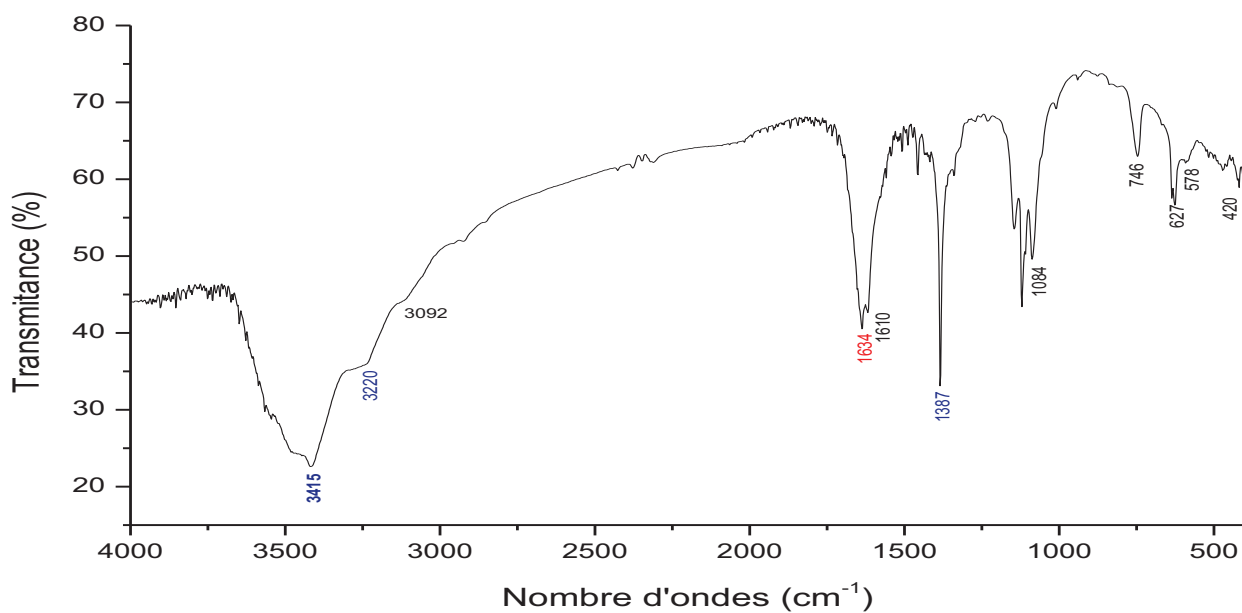


Figure III .12: Spectre IR du complexe [Co(en)(Trp)₂(OH)₂]·2H₂O

Les bandes de vibration asymétriques  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  du groupe carboxylique sont déplacées vers 1575 dans les complexes à la lysine et à la sérine et vers 1561, 1610  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes à la proline (fig 6 de l'annexe) et au tryptophane [22], tandis que  $\nu_s(\text{COO}^-)$  sont déplacées respectivement vers 1385, 1380, 1376 et 1387  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes à la lysine, la sérine, la proline et le tryptophane.

Les bandes de faibles intensités qui apparaissent dans la zone (2650-2950  $\text{cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux vibrations d'élongations de la liaison C-H des groupements CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> [41, 42]. Ces bandes se sont décalées vers de faibles fréquences dans les complexes. Elles se situent entre 2860 et 2930  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes à la sérine et la proline. Par ailleurs, ces bandes sont observées dans les spectres des composés à la lysine à 2925  $\text{cm}^{-1}$  et dans ceux au tryptophane à 2915  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre IR de l'éthylènediamine exhibe deux bandes à 3368 et 3284  $\text{cm}^{-1}$ , ces dernières sont attribuées aux fréquences de vibration d'élongation  $\nu_{as}$  et  $\nu_s$  de NH<sub>2</sub>. Dans les complexes, ces bandes sont déplacées vers de faibles nombres d'onde, ce qui indique que l'éthylènediamine est coordonné au cobalt à travers les deux atomes d'azotes de NH<sub>2</sub> [43].

Les vibrations d'allongement symétrique et asymétrique du groupe CH<sub>2</sub> sont observées à 2927  $\text{cm}^{-1}$  et 2864  $\text{cm}^{-1}$  [22]. Par ailleurs dans la région (1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) on observe la bande de vibration de déformation de CH<sub>2</sub> [37].

Les spectres de tous les complexes exhibent une nouvelle bande très caractéristique dans la région (610-500  $\text{cm}^{-1}$ ) qui n'existe pas dans les spectres d'absorption des ligands libres. Cette bande est assignée à la vibration  $\nu(\text{Co-N})$  [44].

Le tableau III.6 rassemble les valeurs des spectres IR les plus significatives des acides aminés, de l'éthylènediamine et de leurs complexes

**Tableau III.6.** Principales bandes d'absorption infrarouge des ligands et de leurs complexes

composé	$\nu$ (OH)	$\nu(\text{NH}_3^+)$ ( $\text{NH}_2$ )	$\delta(\text{NH}_3^+)$ ( $\text{NH}_2$ )	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{Co-N})$
Lysine	-	2934	1506	1585	1415	-
Serine	-	3150	1640	1599	1415	-
Proline	-	-	1625	1564	1385	-
Tryptophane	-	3037	1591	1664	1415	-
Ethylènediamine	-	3368-3284	1500-1630	-	-	-
$[\text{Co}(\text{en})(\text{Lys})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3434	2960	1622	1575	1385	578
$[\text{Co}(\text{en})(\text{Ser})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3439	3100	1634	1575	1380	578
$[\text{Co}(\text{en})(\text{Pro})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3440	-	1622	1561	1376	578
$[\text{Co}(\text{en})(\text{Trp})_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3415	3220	1634	1610	1387	510-580

### III.2.3.2. Spectrophotométrie UV Visible

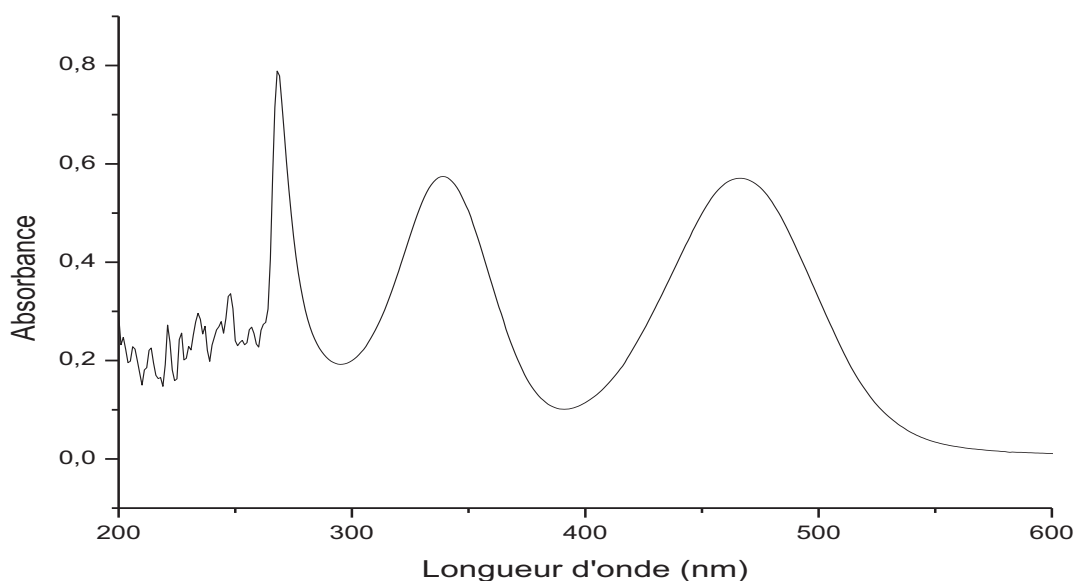
Les spectres électroniques des complexes de cobalt (III) avec les acides aminés ont été enregistrés dans du DMSO et dans l'eau à des concentrations de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  pour le visible et de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  pour l'UV. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.7.

Le spectre d'absorption des complexes de cobalt (III) avec la proline révèle l'existence d'une bande intense dans l'ultraviolet vers 359 nm assignées à la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  et une autre bande qui apparaît dans le visible à 511 nm attribuées à la transition de spin  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ .

Le spectre électronique du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{lys})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (fig III.13) présent dans le domaine du visible une bande d'absorption autour de 467 nm caractéristique de la transition  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  dans un environnement octaédrique.

Le spectre électronique des complexes avec la sérine et le tryptophane est caractérisé par l'apparition d'une bande très intense situé vers 286 nm et un épaulement à 384 nm qui sont attribuées respectivement aux transitions électroniques intra ligand et transfert de charge ligand-métal (fig III.14 et III.15). Une bande de très faible intensité apparaît aux alentours de 520 nm dans le domaine du visible est due à la transition d-d ( $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$ ) caractéristique d'une géométrie octaédrique des complexes de cobalt (III) à bas spin.

Les figures III. (13, 14, 15 et 4 de l'annexe) montrent les différents spectres UV-Visible des complexes de cobalt (III) avec les différents acides aminés suscités.



**Figure III. 13.** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Lys})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

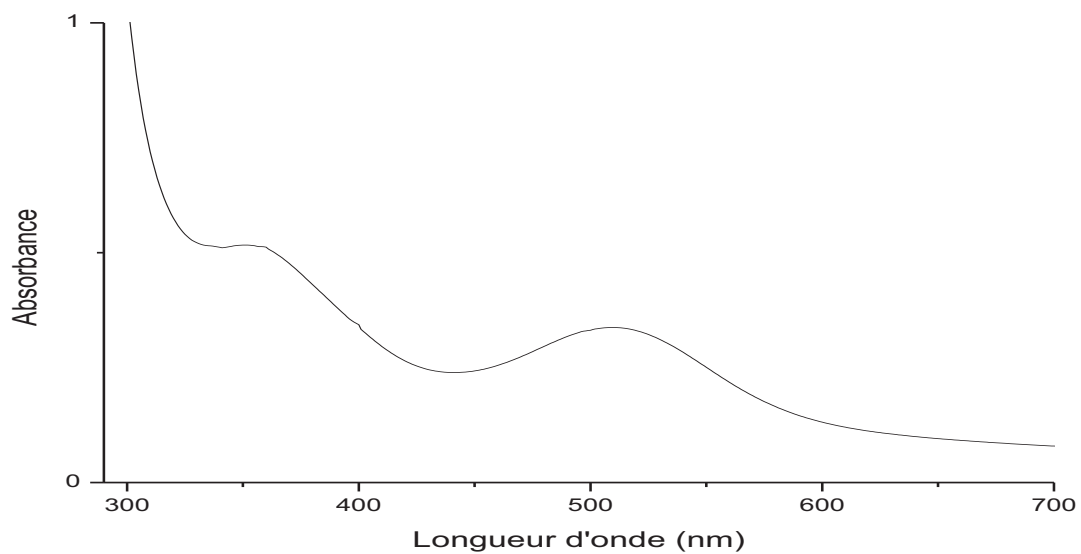
**Tableau III. 7** : résultats des spectres d'absorption électroniques des complexes

complexe	$\lambda$ (nm)	Transition électronique	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon$ (mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )
[Co(en)(Lys) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	269	TCLM	37174	789
	338	Transition intraligand	29585	569
	467	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> A <sub>2g</sub>	21413	566
[Co(en)(Ser) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ).2H <sub>2</sub> O	289	TCLM	34602	3503
	384	Transition intraligand	26041	2114
	520	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> A <sub>2g</sub>	19230	1702
[Co(en)(Pro) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl.2H <sub>2</sub> O	359	Transition intraligand	27855	515
	511	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> A <sub>2g</sub>	19569	336
[Co(en)(Trp) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ).2H <sub>2</sub> O	293	TCLM	34129	3930
	386	Transition intraligand	25906	474
	530	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> A <sub>2g</sub>	18867	165

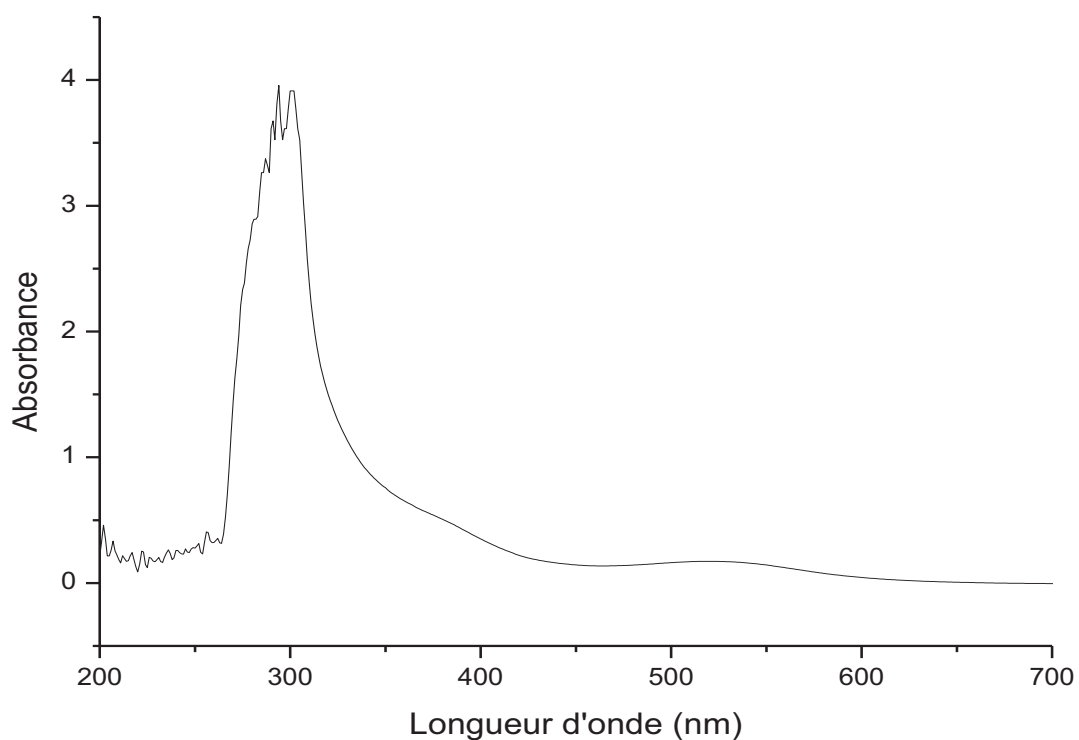
$\nu$  : Nombre d'onde exprimé en cm<sup>-1</sup>

$\lambda$  : Longueur d'onde exprimé en nm

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire exprimé en mol<sup>-1</sup>. L .cm<sup>-1</sup>



**Figure III. 14.** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Ser})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



**Figure III. 15.** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Trp})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### III.2.4. Comportement électrochimique des complexes

#### ❖ Voltamétrie Cyclique

Le comportement électrochimique des complexes de cobalt (III) a été étudié par Voltamétrie cyclique en utilisant une électrode tournante en carbone vitreux et une électrode au calomel saturé prise comme électrode de référence. Les voltamogramme cycliques des complexes ont été obtenus en solution dans du DMSO et dans de l'eau par un balayage de potentiel entre +1 et -1,6 V.

Les résultats électrochimiques obtenus pour les complexes de cobalt (III) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sont représentés dans le tableau III.8.

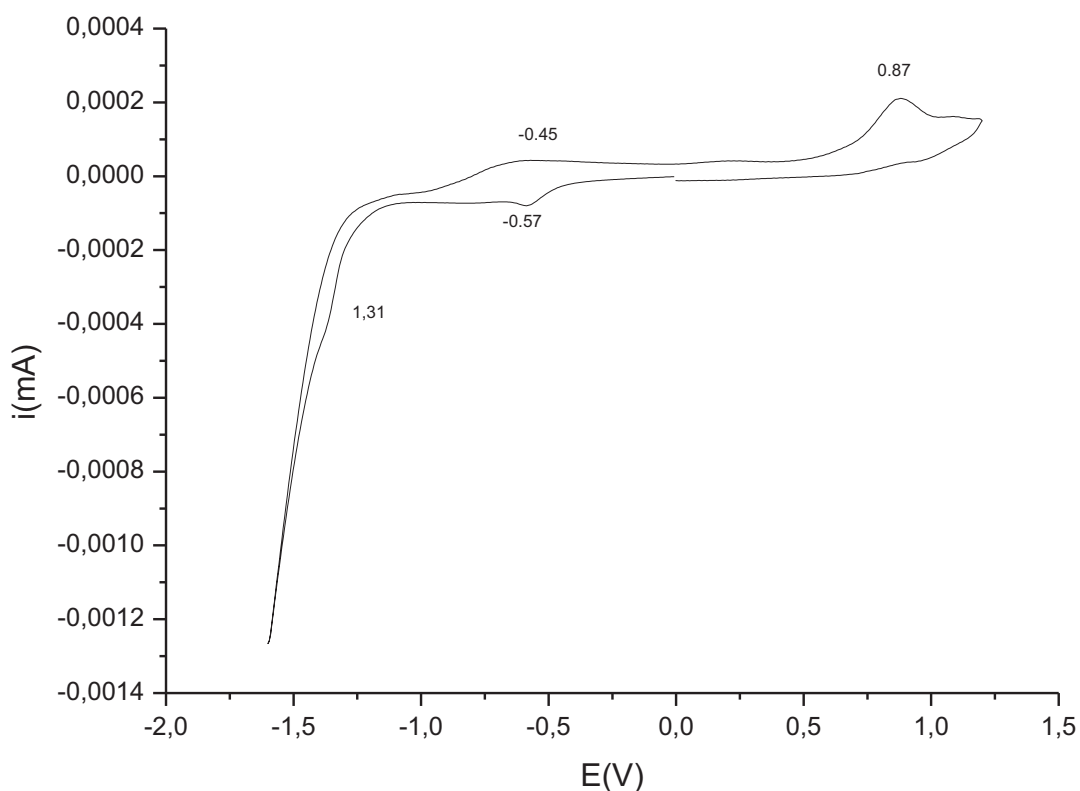
Les données expérimentales de tous les complexes avec l'éthylènediamine et les acides aminés indiquent deux processus redox irréversibles. Ces pics sont dus aux réductions  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  et  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$  des complexes.

#### ➤ Complexes $[\text{Co(en)(Pro)}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co(en)(Ser)}_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le voltamogramme du complexe à la proline affiche une vague anodique apparaissant à  $E_{pa} = -0,63\text{V}$  qui correspond à l'oxydation du  $\text{Co(II)}$  en  $\text{Co(III)}$  (fig 9 de l'annexe). Pour ce même couple redox, la valeur de potentiel du pic cathodique est de  $-0,77\text{V}$ . La différence entre le potentiel du pic anodique et du pic cathodique  $\Delta E_p$  est égale à 140 mV ce qui signifie l'irréversibilité électrochimique de ce système.

Dans le complexe à la sérine, la vague correspondant à la réduction  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  est observée à  $-0,76\text{V}$ , par contre celle d'oxydation apparaît à  $-0,33\text{V}$  (fig 10 de l'annexe). Pour ce complexe, la valeur de  $\Delta E_p$  se situe à 430 mV et le rapport  $i_{pa} / i_{pc}$  est inférieur à l'unité, confirmant ainsi l'irréversibilité électrochimique du couple

Un pic anodique est observé dans le complexe avec la proline au potentiel  $E_{pa} = 0,83\text{V}$ , un autre, dans le composé avec la sérine apparaît au potentiel  $E_{pa} = 0,56\text{V}$ , ces pics pourraient être attribués à l'oxydation irréversible des acides aminés.



**Figure III.16.** Voltamogramme cyclique du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Lys})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) dans l'eau ( $0,1\text{M NaClO}_4$ )

➤ Complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Lys})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Trp})_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En plus des pics cathodiques, le voltamogramme du complexe avec le tryptophane montre un pic anodique correspondant à l'oxydation  $\text{Co(I)} \rightarrow \text{Co(II)}$ , par contre, dans le balayage inverse on observe deux pics cathodiques correspondant aux réductions  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$  et  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  dont les valeurs de potentiel  $E_{pc}$  sont de l'ordre de  $-1,12$  et  $-0,77$  mV respectivement (fig III.17).

L'écart important entre les potentiels des pics  $\Delta E_p$  pour le couple redox  $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$ , indique l'irréversibilité électrochimique de ce dernier

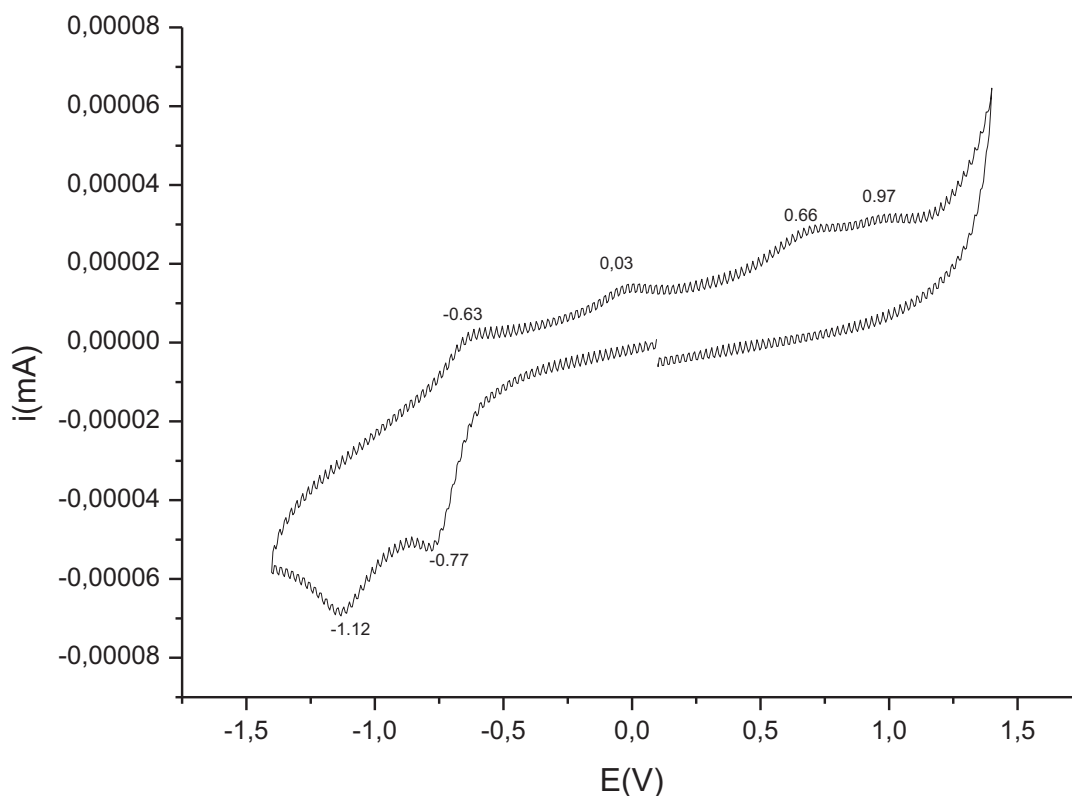
**Tableau III.8 :** Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes de concentration  $10^{-3}$ M dans l'eau (0,1M NaClO<sub>4</sub>)

composé	Couple redox	Epc (v)	Epa (v)	$\Delta E_p$ (mv)	Ipa/ipc
[Co(en)(Lys) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	Co(III)/Co(II)	-0,57	-0,45	120	0,78
	Co(II)/Co(I)	-1,31	-	-	
[Co(en)(Ser) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ).2H <sub>2</sub> O	Co(III)/Co(II)	-0,76	-0,33	430	0,35
	Co(II)/Co(I)	-1,19	-	-	
[Co(en)(Pro) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cl].2H <sub>2</sub> O	Co(III)/Co(II)	-0,77	-0,63	140	0,90
	Co(II)/Co(I)	-	-	-	
[Co(en)(Trp) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ).2H <sub>2</sub> O	Co(III)/Co(II)	-0,77	-	-	-
	Co(II)/Co(I)	-1,12	-0,63	490	

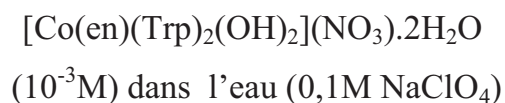
Dans le complexe avec la lysine, une seule vague d'oxydation du couple redox Co(II)/Co(I) est observée à  $E_{pa} = -1,31V$  (fig III.16).

Dans le cas du couple redox Co(III)/Co(II), la différence entre les potentiels des pics anodiques et cathodiques  $\Delta E_p$  est de l'ordre de 120 mV et le rapport du courant du pic anodique sur celui du pic cathodique  $i_{pa}/i_{pc}$  est inférieur à l'unité; ce qui signifie l'irréversibilité de ce couple redox.

Dans les régions anodiques, les potentiels électrochimiques des complexes sont caractérisés par deux vagues bien définies. Ces dernières pourraient être associées à deux oxydations successives du tryptophane et à une seule oxydation de la lysine.



**Figure III.17.** Voltamogramme cyclique du complexe



# **Conclusion générale**

Au cours de ce travail nous nous sommes attachés à la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes mixtes de cobalt (III).

Pour ce fait, deux familles de molécules ont été choisies comme ligand complexant de cobalt par des fonctions amines des acides aminés et des bases azotées.

Des complexes de cobalt (III) de formules différentes avec l'éthylènediamine comme ligand principal ont été synthétisés en milieu alcalin au sein de notre laboratoire.

Les complexes obtenus sont des solides, ensuite sont caractérisés par diverses techniques physicochimiques et spectroscopiques.

L'analyse élémentaire et la conductimétrie ont permis de proposer les formules brutes des composés suivants:  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{BA})\text{X}]\text{Yn} \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Co}(\text{en})(\text{AA})_2\text{X}]\text{Yn} \cdot \text{H}_2\text{O}$

- AA : lysine, sérine, proline, tryptophane et tyrosine
- BA : uracile, thymine et adénine
- X : Cl ou OH
- Y : Br ou  $\text{NO}_3$

Le mode de coordination des ligands a été déterminé par spectrométrie infrarouge, en comparant les spectres des complexes à ceux de ligands correspondants.

Une étude par spectrométrie UV-Visible a permis de déterminer le mode de coordination et de proposer un environnement octaédrique pour les complexes formés avec chaque ligand.

Les complexes sont des solides très stables, ils montrent des couleurs différentes. Les mesures de la conductivité molaire indiquent que tous les complexes sont des électrolytes forts à l'exception des complexes formés en présence de la proline et de tryptophane qui sont des électrolytes faibles.

L'étude structurale par IR a permis éventuellement de mettre en évidence la coordination bidentate de l'éthylènediamine par les deux atomes d'azotes de la fonction  $\text{NH}_2$  des acides aminés et des bases azotées.

L'étude des spectres UV-Visible des différents complexes a montré qu'ils absorbent tous dans le visible. Elle a permis aussi d'observer les différentes transitions d-d qui sont caractéristiques des complexes à géométrie octaédrique.

Le comportement électrochimique des complexes a été déterminé par voltamétrie cyclique. Cette dernière a permis d'étudier un processus d'oxydoréduction irréversible pour ces composés.

La voltamétrie cyclique des complexes a révélé la présence de vagues cathodiques correspondant aux réductions  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  et  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$  et de vagues anodiques correspondant aux oxydations  $\text{Co(I)} \rightarrow \text{Co(II)}$  et  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ .

Les résultats obtenus par cette étude montrent que la réduction du cobalt est sensible à la nature et l'effet électronique du ligand

# **Bibliographie**

- [1]: W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa and S.Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **55** (1982) 471
- [2]: J. E. Pate, R. W. Cruse, K. D. Karlin and E.I.Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 624
- [3]: H. Nakata, T. Yamauchi and H. Fujisawa, *J. Biol. Chem.*, **254** (1979) 1829
- [4]: S. O. Pember, J. J. Villafranca and S. J. Benkovic, *Biochemistry*, **25** (1986) 6611
- [5]: R. P. Sharma, R. Sharma, R. Bala, P. Venugopalam. *J. Chem. Crystallog.* **35**. (2005) 595.
- [6]: Olmez, O. Z. Yesilel, H. Icbudak, *J. Therm. Analy, Calorimetry*, Vol. **63** (2001) 105-116.
- [8]: O. Z. Yesilel, H. Olmez, C.Arici, *Polyhedron* **26** (2007) 3669-3674.
- [9 ]: R. L. Fanshave, A. Mobinikhaldi, C. R. Clark, A. G. Blackman, *J. I. Chimica*.**307** (2000) 26-31.
- [10]: Werner, Ber. (1912) 45-121-
- [11]: Seibt. Dissertation. Zurich 1913
- [12]: Brigando. C. R. (1938) 206-1467-
- [13]: Werner, Bear. (1911) 44-3275
- [14]: ARX. Thèse, Zurich. 1919
- [15]: Werner et Matissen. *Helv. Chem, Acta* (19181) 79
- [16]: Sarma, Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* (1955) 77-5480
- [17] : J. P. Mathieu, *Bull. Soc. Chim.* **687** (1937) 5-4
- [18] : Werner et Boes, *Ann.* **386** (1912) 55
- [19] : Werner et RAPIPORT, *Amm.* **375** (1940) 85
- [20] : R. J. Butcher, H. H. Hayden, M. M. D. Deyrup, *Acta.Cryst.* **46** (1992) 1122-1124.
- [21] : J. Zsako, G. Pokol, Cs. Novak, Cs. Varhelyi, A. Dobo, G. Liptay, *J. Thermal analysis. Calorimetry*, **64** (2001), 843-856.

- [22] : M. A. EL. Gahami, Z. A. Khafagy, A. M. M. Ali, N. M. Ismail, *J. Inorg. Organometallic polymers*, **14**, N02, June 2004 (@ 2004).
- [23]: LIEFSCHITZ. *Z. Physic, chem.* (1914) 114-485
- [24]: M. M. Alam, S. M. M. Rahman, M. M. Rahman, and S. M. S. Islam, *J. Sci. Res.* **2** (1), (2010) 91- 98
- [25]: R. Arakawa, M. Kobayashi, *Mas. Spectrom* **11** (2000) 804-808.
- [26]: Brigando. C. R. (1952) 234-2604
- [27]: G. Kumar, *Chemistry*, **18**, Iss. 2 (2009) 130-136
- [28]: S. P. Wolf, R. T. Dean., *J. Biochem.*, 234, 399 (1986).
- [29]: P. Nagabadou, J. N. L. Latha, Y. Prashanthi, Satyamarayama. S. *J. Chem, Pharmaceutical.*, **1** (2009) 238-249.
- [30]: M. S. Massoud...*Spectrochimica Acta Part A.* **69** (2008) 230-238.
- [31]: A. R. Navis and J. W. L. Wilson, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 4152
- [32]: P. Ghoshi, Tapas. K. Mukhopadbyay and Asit. R. Sarkar, *Transition Met, Chem*, **9** (1984) 46-48
- [33]: M. S. Masoud, A. A. Soayed, A. E. Ali, *Spectrochimica, Acta. Part A*, **60** (2004) 1907-1915.
- [34]: K. K. Narang, V. P. Singh and D. Bhattacharya, *Transition Met Chem.* **22** (1997) 333-337
- [35]: V. A. Sawant, S. N. Gotpagar, B. A. Yamgar, S. K. Sawant, R. D. Kankariya, S. S. Chavan, *Spectrochimica. Acta Part A* **72** (2009) 663-669.
- [36]: Ali R. Rezvani, Hassan Hadadzadeth, Brcan Patri ck, *inorg. Chem Acta* **336** (2002) 125-130.
- [37]: A. Adkhis, Thèse de Doctorat, USTHB (2004)
- [38]: M. Megnamizi Bélombé, G. Nane Nlend, N. Berhard, *Bull. Chem. Soc., Japan*, C. **65** (1992) 612-614.

[39]: L. J. Bellamy « the Infrared Spectra of complexes Molecules », 3<sup>th</sup> Ed., Wiley, New York, (1975) 226.

[40]: K . Nakamoto, Infrared and Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4<sup>th</sup>. Eds. Wiley, New York, (1986).

[41]: F. A. Anderson et K. A. Jensen, J. Mol. Struct., **60** (1980) 169.

[42]: P. A. M. Williams et E. J. Baran, *Transaction Met. Chem.*, **22** (1997) 589.

[43]: K. Santhakumar, N. Kumaraguru, M. N. Arumugham, S. Arunachalam, Polyhedron **25** (2006) 1570-1513.

# Liste des figures

<b>Figure 1</b> : structure des bases puriques	09
<b>Figure 2</b> : structure des bases pyrimidiques	10
<b>Figure 3</b> : allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques	18
<b>Figure 4</b> : Dispositif expérimentale de la synthèse des complexes	20
<b>Figure 5</b> : Dispositif expérimentale de la filtration des complexes	20
<b>Figure III.1</b> : Spectre IR de l'uracile	27
<b>Figure III.2</b> : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ura})(\text{OH})]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	27
<b>Figure III.5</b> : Spectre IR de l'adénine	28
<b>Figure III.6</b> : Spectre IR de complexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ade})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	28
<b>Figure III.7</b> : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ura})(\text{OH})_2]\text{Br}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30
<b>Figure III. 9</b> : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ade})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30
<b>Figure III.10</b> : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ura})(\text{OH})]\text{Br}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( $10^{-3}\text{M}$ ) dans l'eau (0,1M $\text{NaClO}_4$ )	34
<b>Figure III.11</b> : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ade})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( $10^{-3}\text{M}$ ) dans l'eau (0,1M $\text{NaClO}_4$ )	34
<b>Figure III .12</b> : Spectre IR de la sérine	41
<b>Figure III .13</b> : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{en})(\text{ser})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	41
<b>Figure III .16</b> : Spectre IR de tryptophane	42
<b>Figure III .17</b> : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{en})(\text{trp})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42
<b>Figure III. 18</b> : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{en})(\text{lys})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45
<b>Figure III. 19</b> : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{en})(\text{ser})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47
<b>Figure III. 21</b> : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{en})(\text{trp})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47
<b>Figure III.22</b> : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{en})(\text{lys})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $10^{-3}\text{M}$ ) dans l'eau (0,1M $\text{NaClO}_4$ )	49

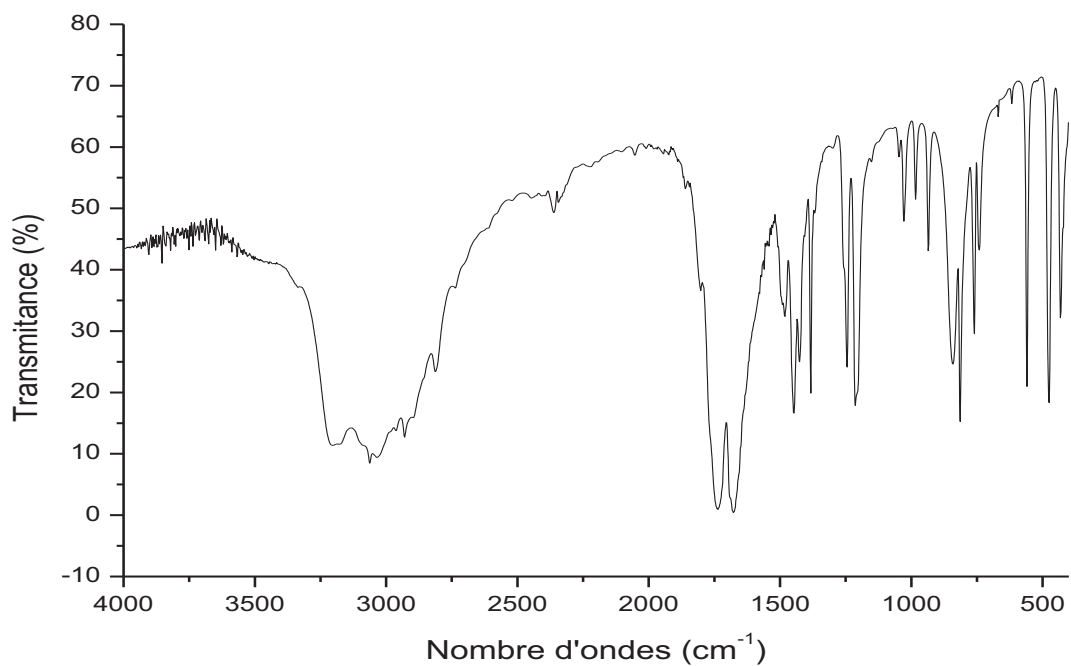
**Figure III.24** : Voltamogramme cyclique du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{trp})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) dans l'eau ( $0,1\text{M NaClO}_4$ )

51

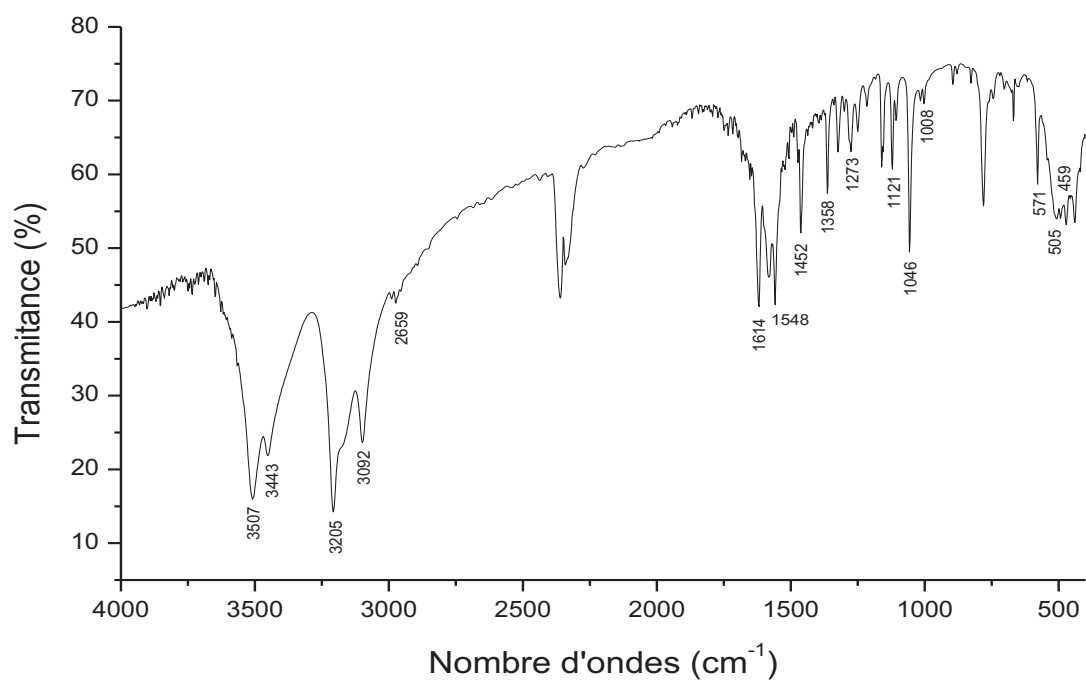
# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Acides aminés	04
<b>Tableau I.2</b> : rôle biologique des acides aminés	08
<b>Tableau III.1</b> : Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de Co(III)	23
<b>Tableau III.2</b> : Principales bandes d'absorption infrarouge des ligands et de leurs complexes	25
<b>Tableau III. 3</b> : résultats des spectres d'absorption électroniques des complexes	32
<b>Tableau III.4</b> : Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes ( $10^{-3}$ M) dans l'eau (0,1M NaClO <sub>4</sub> )	35
<b>Tableau III.5</b> : Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de Co(III)	39
<b>Tableau III.6</b> : Principales bandes d'absorption infrarouge des ligands et de leurs complexes	44
<b>Tableau IV. 7</b> : résultats des spectres d'absorption électroniques des complexes	46
<b>Tableau III.8</b> : Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes ( $10^{-3}$ M) dans l'eau (0,1M NaClO <sub>4</sub> )	50

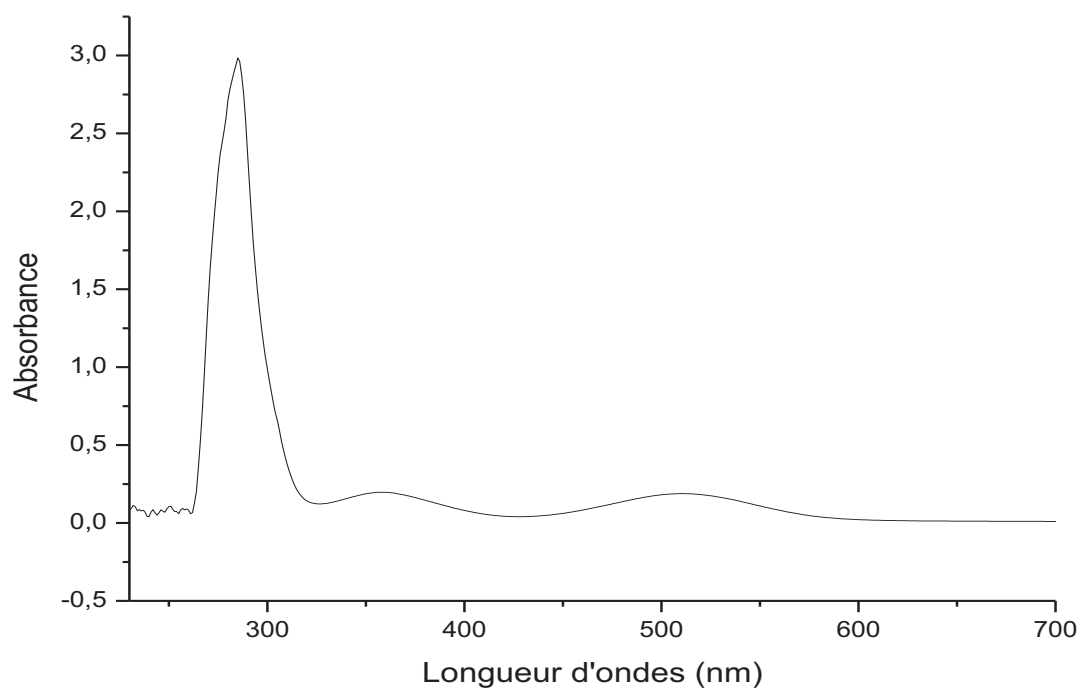
# **Annexe**



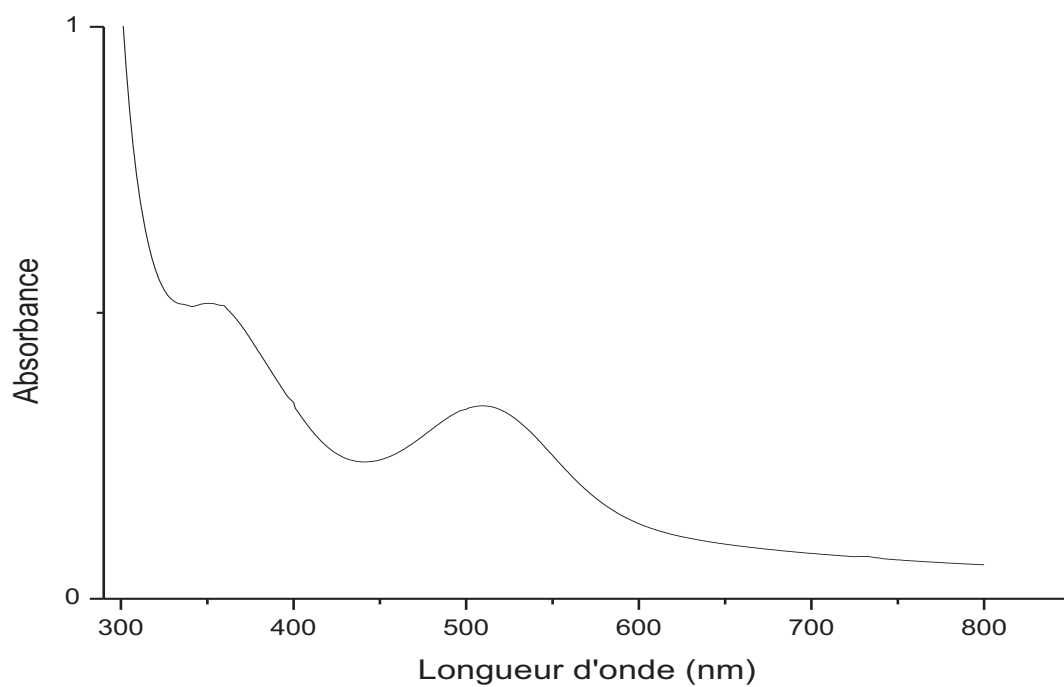
**Figure 1** : spectre IR de la thymine



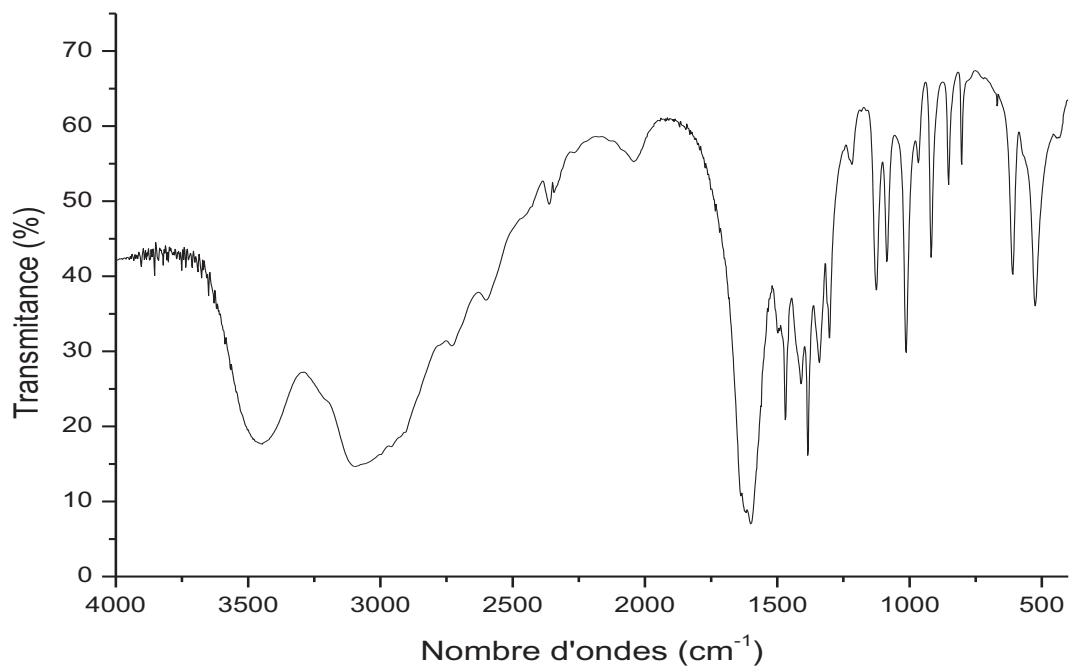
**Figure 2** : spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Thy})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



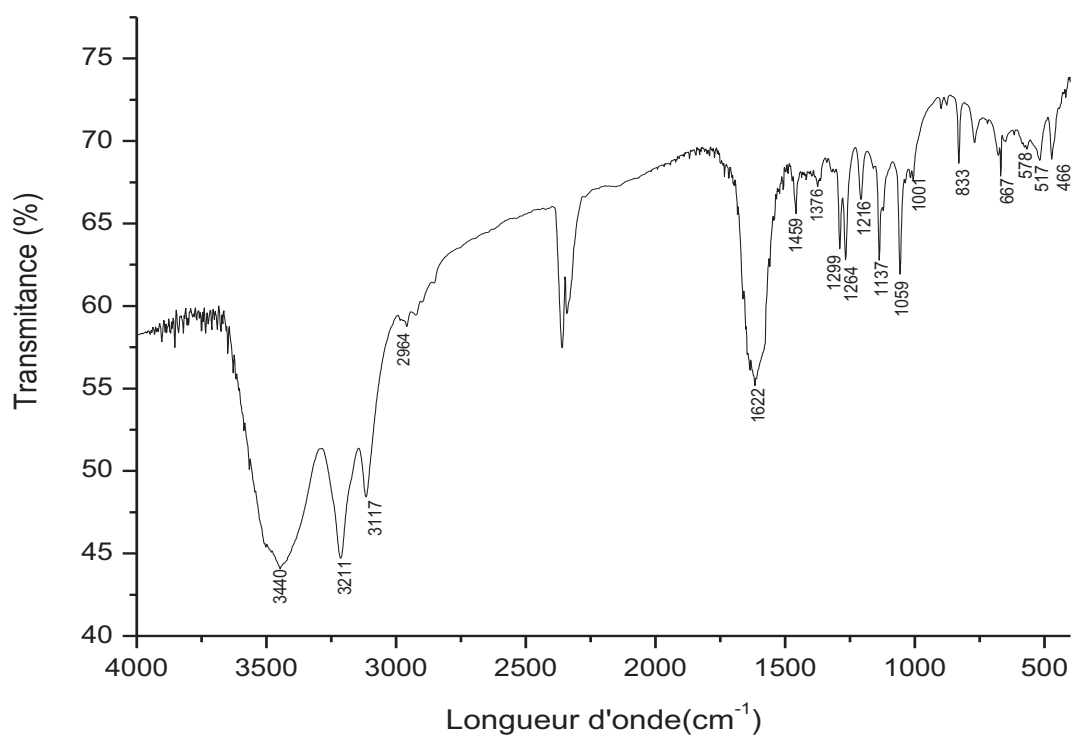
**Figure 3** : spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Thy})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



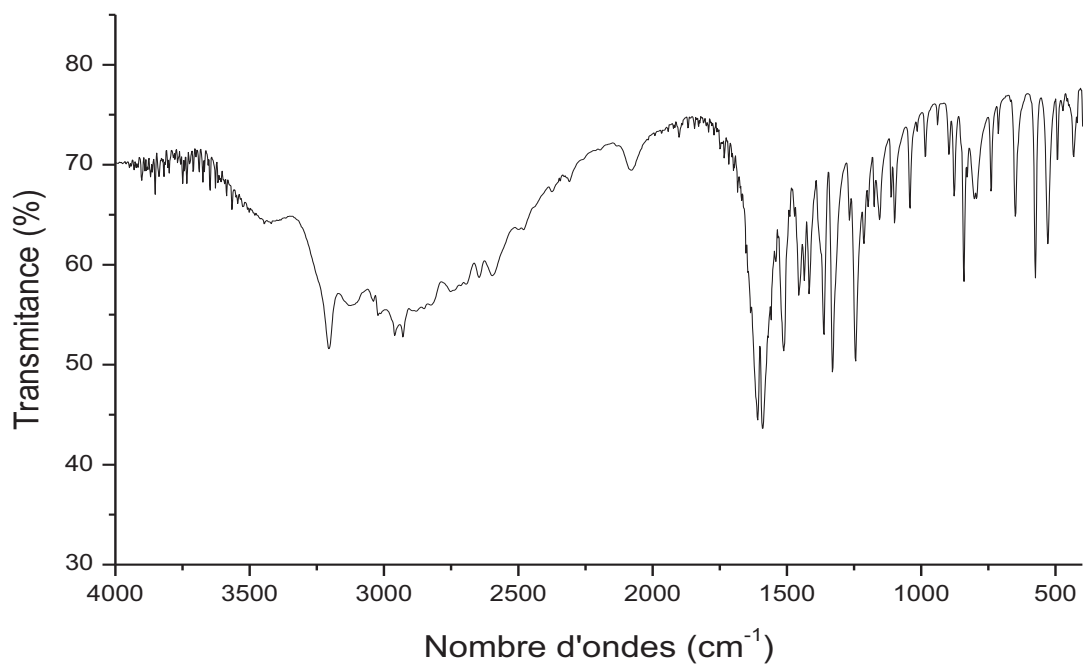
**Figure 4**: spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Pro})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



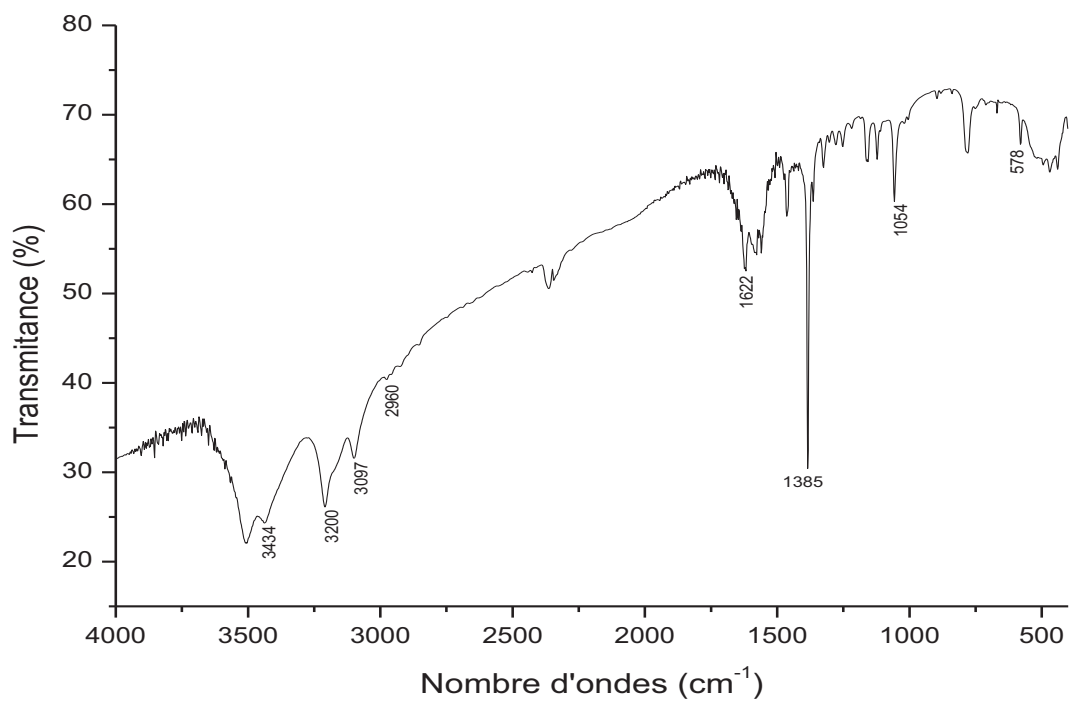
**Figure 5** : spectre IR de la proline



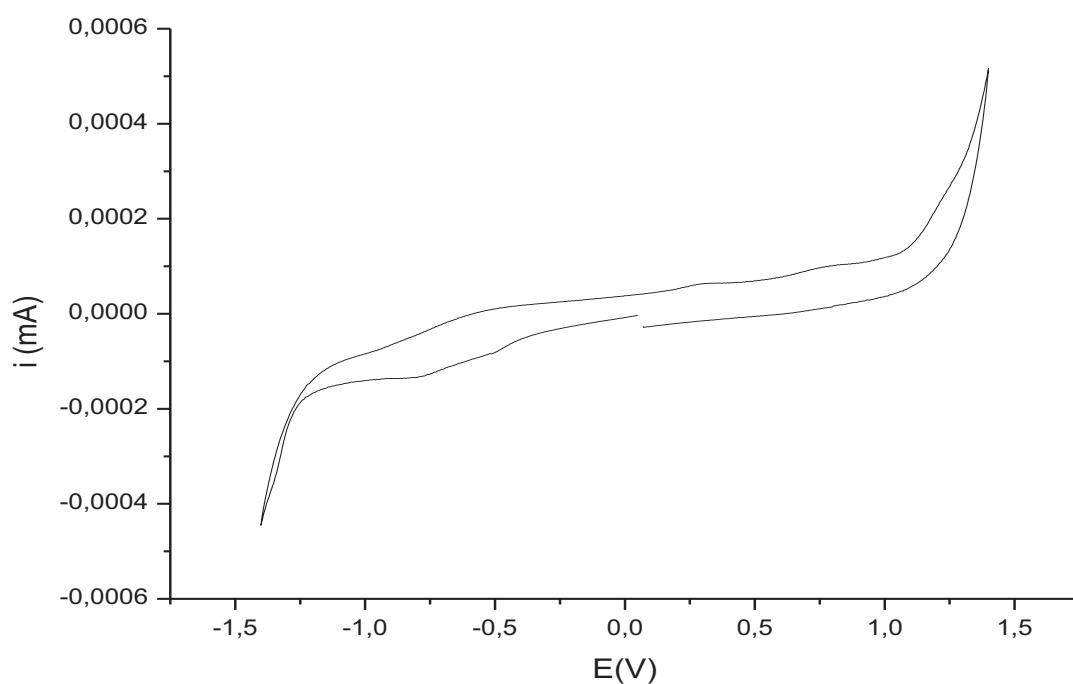
**Figure 6** : spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Pro})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



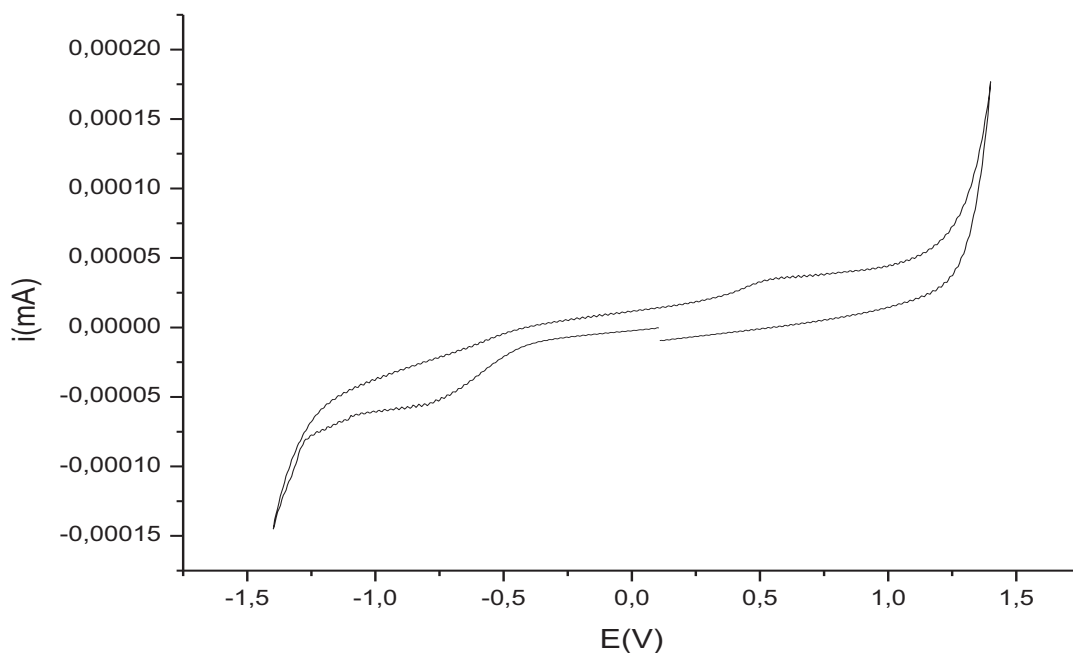
**Figure 7** : spectre IR de la lysine



**Figure 8** : spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Lys})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



**Figure 9 :** Voltamogramme cyclique du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Pro})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) dans l'eau ( $0,1\text{M NaClO}_4$ )



**Figure 10 :** Voltamogramme cyclique du complexe  $[\text{Co}(\text{en})(\text{Ser})_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) dans l'eau ( $0,1\text{M NaClO}_4$ )