

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

---

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES

Département de chimie

MÉMOIRE

Présenté pour obtenir le grade de

**MASTER**

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

Thème :



*Synthèse et caractérisation des complexes de Cu(II) et Ni(II) avec l'hexaméthylènetétramine et une série d'acides aminés*

Présenté par :

**M<sup>elle</sup> BELKHELFA Chahinez**

Soutenu publiquement le : 06/10/2016 devant le jury composé de :

<b>M<sup>me</sup> MAKHLOUFI Malika</b>	Maitre de Conférences A, UMMTO	Présidente
<b>M<sup>r</sup> ADKHIS Ahmed</b>	Maitre de Conférences A, UMMTO	Encadreur
<b>M<sup>me</sup> KICHOU Nora</b>	Maitre de Conférences B, UMMTO	Examinatrice
<b>M<sup>r</sup> SAAL Amar</b>	Maitre de conférences B, UMMTO	Examinateur

***« Les batailles de la vie ne sont pas gagnées  
par les plus forts ni par les plus rapides mais par  
ceux qui n'abandonnent jamais »***

## **REMERCIEMENTS**

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de laboratoire physico-chimique des matériaux (LPCM) (chimie de coordination) à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*En tout premier lieu je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience durant ces années d'étude afin que je puisse arriver à ce stade.*

*Ce travail a été dirigé par Monsieur ADKHIS Ahmed, Maitre de conférence à qui je tiens à remercier pour m'avoir proposé le sujet et d'avoir dirigé ce travail ; je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'énorme confiance qu'il m'a accordé et la bienveillance qu'il m'a témoignée pendant ces quelques mois au sein de son équipe.*

*\*Je suis très honoré de la présence de Madame MAKHLOUFI Malika Maitre de conférences à l'université de Tizi-Ouzou, autant que présidente de jury et d'avoir accepté de juger mon travail.*

*\*Mes remerciements vont à Monsieur SAAL Amar Maitre de conférences à l'université de Tizi-Ouzou qui a eu l'amabilité de donner son avis et d'être un membre de mon jury de soutenance.*

*\* De même, Je tiens à remercier Madame KICHOU Nora, Maitre de conférences à l'université de Tizi-Ouzou pour avoir pris part à ce jury*

*\*Je remercie tout particulièrement Madame BELHOCINE Kahina doctorante au laboratoire de chimie de coordination qui m'a assisté pour tout mon travail, les informations et les conseils qu'elle m'a donnée.*

*\*Je tiens sincèrement à remercier Monsieur et Madame BERRADJ pour leur accueil, leur sympathie et leur aide.*

*\*Mes remerciements vont aussi à Madame ABANE Lamia pour ses conseils et son aide*

*\*Je remercie Mademoiselle BOUDHANE Ouarda technicienne du laboratoire de chimie de coordination.*

*\*Je tiens à exprimer tous mes sincères remerciements à tous mes professeurs de l'université Mouloud Mammeri (UMMTO) de Tizi-Ouzou et de l'université Ziane Achour de Djelfa qui m'ont transmis leurs savoirs, conseils et expériences durant tout mon cursus universitaire.*

*\*Un énorme merci à tous ceux de laboratoire LPCM pour leurs sympathies et à tous ceux qu'ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce manuscrit de Master.*



## *Dédicace*

*Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie que je dédie mon travail à :*

- *Mon chère Papa qui a toujours cru en moi et a mis à ma disposition tous les moyens nécessaire pour que je réussisse dans mes études, et réalise mes rêves.*
- *Ma chère Maman que je ne cesse de remercier pour tout ce qu'elle m'a donné, elle m'a supporté 09 mois dans son ventre et a fait de moi la femme que je suis aujourd'hui. tu n'as pas cessé de m'encourager*
- *Ma grande mère que dieu lui accorde la guérison.*
- *Ma très chère sœur Ouïza (La bougie de la maison) pour son soutien moral et sentiments d'amour aux moments plus difficiles et sa présence malgré la distance, ainsi que son mari.*
- *Mon très cher frère Hocine pour son encouragement et son soutien et ses surprises. Sans lui je n'arriverai pas à ce que j'en suis aujourd'hui, ainsi que son épouse*
- *Mes chers frères Djamel, Amar, Bilal, les mots ne suffisent d'amour que je porte pour vous ; sans oublier leurs épouses.*
- *Mes neveux, nièces : Ryma, Youcef, Bachir, Belkais et Islam*
- *Famille BERKACHE vous m'avez accueilli à bras ouvert dans votre famille durant ces années ; ainsi que salim.*
- *Toute la famille BELKHELFA (Oncle, tantes, cousins, cousines).*



## ***LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES***

HMTA	Hexaméthylènetétramine
$\text{Cu}(\text{NO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de cuivre trihydraté
$\text{Ni}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de nickel hexahydraté
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 96%	Éthanol 96%
Cys	Cystéine
Met	Méthionine
Tyr	Tyrosine
DMSO	Diméthylsulfoxyde
$\text{H}_2\text{O}$	Eau
°C	Degré Celsius
g	gramme
M	Masse molaire (g/mol)
mmol	Millimole (s)
ml	Millilitre
nm	Nanomètre
$P_f$	Point de fusion
pH	Potentiel hydrogène
$\sigma$	Conductivité spécifique ( $\text{S cm}^2$ )
$\Lambda_M$	Conductivité molaire ( $\text{S cm}^{-2} \text{ mol}$ )
R	Rendement (%)
IR	Infrarouge
UV	Ultraviolet
Vis	visible
MEB	Microscopie électronique à balayage
$\nu$	Vibration d'élongation ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\delta$	Vibration de déformation ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\lambda$	Longueur d'onde (nm)
$\epsilon$	Coefficient d'extinction molaire

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1</b> : Propriétés physiques du cuivre (Cu).....	4
<b>Tableau I.2</b> : Propriétés physiques du nickel (Ni) .....	6
<b>Tableau I.3</b> : Vingt acides aminés naturels .....	8
<b>Tableau I.4</b> : Propriétés physiques de l'hexaméthylènetétramine .....	14
<b>Tableau II</b> : Réactifs utilisés lors de la synthèse .....	20
<b>Tableau III.1</b> : Propriétés physiques et analytiques des complexes de Cu(II) et Ni(II) .....	30
<b>Tableau III.2</b> : Principales bandes d'absorption IR en $\text{cm}^{-1}$ des ligands.....	37
<b>Tableau III.3</b> : Bandes principales d'absorption IR des complexes de Cu(II), Ni(II) .....	38
<b>Tableau III.4</b> : Principales bandes d'absorption électriques des ligands.....	44
<b>Tableau III.5</b> : Principales bandes d'absorption électriques des complexes de Cu(II) et Ni(II) .....	45

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1 :</b> Structure générale des acides aminés .....	7
<b>Figure I.2 :</b> Domaine de prédominance des acides aminés .....	10
<b>Figure I.3 :</b> Structure de l'hexaméthylènetétramine.....	13
<b>Figure I.4 :</b> Structure chimique du complexe $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ .....	16
<b>Figure I.5 :</b> Structure de polymère $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$ .....	17
<b>Figure I.6 :</b> Structure de la molécule $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)\{\text{i-C}_4\text{H}_9\}_2\text{PS}_2]_4$ .....	17
<b>Figure I.7 :</b> Schéma d'emballage du complexe $\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{CNS})_2\text{-(H}_2\text{O)}$ .....	18
<b>Figure II.1 :</b> Dispositif de synthèse des complexes .....	20
<b>Figure II.2 :</b> Dispositif expérimental de la filtration des complexes .....	21
<b>Figure III.1 :</b> Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$ .....	34
<b>Figure III.2 :</b> Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ .....	34
<b>Figure III.3 :</b> Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ .....	35
<b>Figure III.4 :</b> Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{Tyr})_2]$ .....	35
<b>Figure III.5 :</b> Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ .....	36
<b>Figure III.6 :</b> Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$ $\text{C}=10^{-5}$ M .....	41
<b>Figure III.7 :</b> Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{C}=10^{-5}$ M .....	41
<b>Figure III.8 :</b> Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}=10^{-5}$ M .....	42
<b>Figure III.9 :</b> Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{Tyr})_2]$ $\text{C}=10^{-5}$ M .....	42
<b>Figure III.10 :</b> Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}=10^{-5}$ M .....	43
<b>Figure III.11 :</b> Morphologie du Complexe $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$ .....	46

**Figure III.12** : Morphologie du Complexe  $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  .....46

**Figure III.13** : Morphologie du Complexe  $[\text{Ni}(\text{Tyr})_2]$  .....46

**Figure III.14** : Morphologie du Complexe  $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$  .....46

# ***SOMMAIRE***

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
I. Partie théorique.....	3
I.1. Complexes métalliques.....	3
I.2. Métaux de transition .....	3
I.3. Cuivre .....	4
I.3.1. Etat naturel .....	4
I.3.2. Propriétés physiques .....	4
I.3.3. Propriétés chimiques .....	5
I.3.4. propriétés biologiques .....	5
I.4. Nickel .....	5
I.4.1. Etat naturel .....	5
I.4.2. Propriétés physiques.....	5
I.4.3. Propriétés chimiques .....	6
I.4.4. Propriétés biologiques .....	6
I.5. Acides aminés .....	6
I.5.1. Classification des acides aminés selon leur chaîne latérale et leurs caractéristiques.....	7
I.5.2. Propriétés physico-chimique des acides aminés .....	10
I.5.3. Domaine de prédominance .....	10
I.5.4. Solubilité .....	11
I.5.5. Point de fusion .....	11
I.5.6. Domaine d'utilisation des acides aminés .....	11

I.5.7. Importance biologique .....	11
I.5.8. Complexes avec les acides aminés .....	12
I.6. Hexaméthylènetétramine .....	13
I.6.1 Définition .....	13
I.6.2. Synthèse d'hexaméthylènetétramine .....	13
I.6.3. Propriétés physiques .....	14
I.6.4. Propriétés chimiques .....	14
I.6.5. Propriétés biologiques .....	15
I.6.6. Domaine d'application .....	15
I.6.7. Solubilité .....	15
I.6.8. Point de fusion .....	15
I.6.9. Complexes avec l'hexaméthylènetétramine .....	15

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

### ***CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES***

II. Techniques de synthèse des complexes .....	20
II.1. Méthodes de synthèse des complexes .....	20
II.1.1. Dispositif de synthèse des complexes .....	20
II.1.2. Réactifs utilisés .....	21
II.1.3. Méthodes de synthèse .....	22
II.1.4. Chauffages à reflux .....	22
II.1.5. Synthèse des complexes .....	22
II.2. Techniques de caractérisation des complexes .....	24
II.2.1. Spectroscopie d'absorption atomique .....	24
II.2.2. Analyse conductimétrique .....	25

II.2.3. Point de fusion .....	25
II.2.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) .....	26
II.2.5. Spectroscopie d'absorption électronique Ultraviolet-Visible (UV-Visible).....	27
II.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	28

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

### ***CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION***

III.1. Propriétés physiques et chimiques des complexes .....	29
III.2. Analyses conductimétrique et absorption atomiques des complexes synthétisés ....	29
III.3. Caractérisations des complexes par les méthodes spectroscopiques .....	31
III.3.1. Spectrophotométrie infrarouge .....	31
III.3.1.1. Etudes des spectres IR des ligands .....	31
III.3.1.2. Etudes des spectres IR des complexes .....	32
III.3.2. Spectrophotométrie ultraviolet-visible .....	39
III.3.3. L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	46

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

### **CONCLUSION GÉNÉRALE**

### **ANNEXES**

# ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Alfred Werner (1866-1919) Prix Nobel en 1913 un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zurich, il est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination [1]. Cette dernière est une branche de la chimie qui étudie les composés de coordination essentiellement issus des métaux de transition. C'est une discipline interagissant fortement avec le milieu socioéconomique particulièrement par rapport au développement qu'elle apporte aux différents domaines : médecine, biologie, catalyse, industrie pharmaceutique et l'environnement

L'étude des complexes de métaux de transition a attiré l'attention de nombreux chercheurs [2], ces complexes ont retenu beaucoup d'attention à cause de leur rôle dans le développement de la chimie inorganique [3].

On considère qu'un complexe est une espèce dans laquelle l'ion métallique se trouve au centre, les ligands au sommet. Les ligands sont des atomes, des anions ou des molécules qui jouent le rôle de donneurs d'électrons à l'ion métallique accepteur, ainsi l'interaction entre un ligand donneur d'électrons et un cation métallique peut être assimilée à une association entre une base et un acide de Lewis [4].

Parmi les complexes connus, on peut retenir ceux du cuivre et du nickel avec des acides aminés. Les acides aminés ont fait l'objet de nombreux travaux grâce à leur activité biologique et leur rôle dans le domaine de la chimie bio inorganique, ils représentent l'unité des protéines. Ils peuvent se lier à des cations métalliques comme d'autres ligands organiques riches en site de coordination, de plus leur mode de coordination est flexible (Ligand monodenté, bidenté ou tétradenté) [5].

Ces dernières décennies, des complexes de métaux de transition avec l'hexaméthylènetétramine présentent de nombreuses applications, notamment cosmétique [6]. Ces complexes ont également une activité biologique.

Dans la littérature, on trouve des travaux effectués sur les complexes de métaux de transitions avec les acides aminés. Cependant, dans notre recherche bibliographique, nous avons constaté qu'aucun travail n'a été réalisé sur la synthèse de complexes mixtes de cuivre et du nickel coordonnés au ligand HMTA et les acides aminés.

De ce fait, il nous a semblé intéressant de synthétiser et d'étudier ces nouveaux complexes de Cu(II) et Ni(II) avec le ligand hexaméthylènetétramine et une série d'acides aminés.

En plus de l'introduction et de la conclusion, ce manuscrit est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique visant à mieux comprendre le sujet.
- Le deuxième chapitre comporte les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse de complexes.
- Enfin, dans le troisième chapitre nous avons effectué la caractérisation et la discussion de résultats avec les différentes techniques d'analyse.

***CHAPITRE I :***  
***ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

## I. Partie théorique

### 1.1. Complexe métallique

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands.

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands.

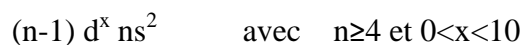
L'arrangement octaédrique est une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d [7].

Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ, il y avait eu une transition énergétique dans le domaine du visible [8].

### 1.2. Métaux de transition

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractère métallique très prononcés et les non-métaux [9].

Ils présentent une configuration électronique incomplète (partiellement remplie) leur structure électronique s'écrit :



### Les propriétés physiques et chimiques

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitale d incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons.

Ce caractère leur confère plusieurs propriétés dont l'existence de plusieurs degrés d'oxydation stables et la complexation de leurs ions avec des ligands comportant des doublets électroniques libres.

Les ligands s'unissent aux ions métalliques par un type de transition particulière, dite liaison de coordination qui correspond à l'apport d'une ou plusieurs paires d'électron de la couche de valence du ligand aux orbitales vides du métal.

Les métaux de transition sont des métaux relativement durs qui ont des températures de fusion ( $T_f$ ) et d'ébullition ( $T_{eb}$ ) élevées, conduisant la chaleur et l'électricité, ils peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation [10].

Les métaux auxquels nous nous sommes intéressés dans ce travail sont le cuivre et le nickel.

### I.3. Cuivre

#### I.3.1. Etat naturel

Le cuivre est le plus ancien métal utilisé par l'homme car il existe à l'état natif [11], sa découverte date de bien avant le Chalcolithique, c'est-à-dire la période qui s'étend de 3000 à 2500 ans avant Jésus Christ.

Le cuivre ( $Z=29$ ) est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent. En solution, il se trouve généralement à deux degré d'oxydation I et II [12]. Le cuivre adopte typiquement une géométrie de coordination plan carré et parfois octaédrique.

#### I.3.2. Propriétés physiques

Les propriétés du cuivre sont illustrées dans le tableau suivant :

**Tableau I.1** : Propriétés physiques du cuivre.

<b>Propriétés</b>	Cuivre (Cu)
<b>Famille</b>	Métaux de transition
<b>Groupe, Période, Bloc</b>	XI, IV, d
<b>Aspect</b>	Rouge brun
<b>Numéro atomique</b>	29
<b>Configuration électronique</b>	$[Ar] 3d^{10} 4s^1$
<b>Degré d'oxydation</b>	I, II
<b>Point de fusion</b>	1085 °C
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	63,546

Les propriétés déterminantes de l'utilisation du cuivre et de ses alliages sont :

- \*La conductivité électrique
- \*Résistance à la corrosion
- \*Conductivité thermique
- \*Décoration.

### I.3.3. Propriétés chimiques

La plus part des composés de cuivre(II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu  $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$  et  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [13].

### I.3.4. Propriétés biologiques

Le cuivre est connu depuis l'antiquité pour ses propriétés anti-inflammatoires et anti-infectieuses, c'est un élément chimique indispensable à de nombreux processus vitaux et en particulier au corps humain :

- C'est un métal bactéricide actif
- Il participe à la formation du collagène nécessaire à la souplesse de la peau et au bon fonctionnement des articulations.
- Il peut participer à la formation de nombreuses enzymes

## I.4. Nickel

### I.4.1. Etat naturel

Le nickel a été utilisé pendant des siècles avant sa découverte réelle. Le scientifique suédois A.F.Cronstedt a isolé le métal du minerai de cuivre-nickel en 1751 [15].

Le nickel est classé en 24<sup>ème</sup> place selon son degré d'abondance dans la nature [16], il est le 7<sup>ème</sup> élément de transition le plus abondant [17].

Son degré d'oxydation le plus fréquent est (+II) dans les conditions environnementales normales [16].

### I.4.2. Propriétés physiques

Les propriétés physiques du nickel sont illustrées dans le tableau suivant :

**Tableau I.2** : Propriétés physiques du nickel (Ni)

<b>Propriété</b>	Nickel (Ni)
<b>Famille</b>	Métaux de transition
<b>Groupe, période, bloc</b>	X, IV, d
<b>Aspect</b>	Métallique blanc-argenté
<b>Numéro atomique</b>	28
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	58.69
<b>Configuration électronique</b>	[Ar] 4S <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>
<b>Degré d'oxydation</b>	+II, +III
<b>Point de fusion</b>	1455 °C

### I.4.3. Propriétés chimiques

Ce métal a cinq états d'oxydation Ni (-I, 0, +II, +III, IV), son état d'oxydation le plus fréquent est le Ni(II) dans les conditions normales [16].

L'acide sulfurique concentré et chaud l'attaque difficilement. L'acide azotique ordinaire attaque facilement à froid le nickel, avec dégagement de vapeurs nitreuses.

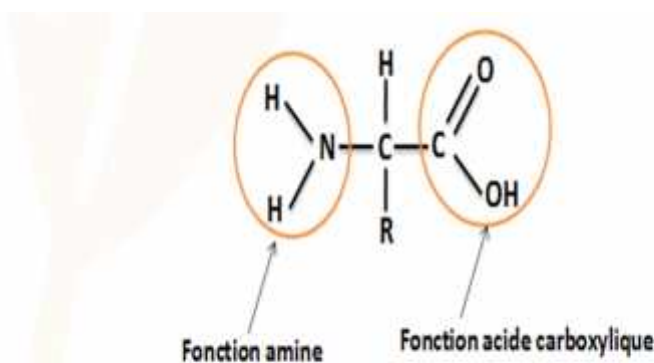
### I.4.4. Propriétés biologiques

Le nickel est un élément dont l'intérêt biologique ne cesse de croître. Les complexes de Ni(II) présentent une activité antibactérienne et anticancéreuse [17].

## I.5. Acides aminés

Le terme d'acide aminé ou (aminoacide), désigne des composés dans lesquels on trouve réunies une fonction amine et une fonction carboxylique [18] reliées entre elles par un carbone alpha(C<sub>α</sub>).

Les acides aminés diffèrent par la nature de la chaîne latérale (radicale R) qui donne identité à chacun de ces acides. Ils sont considérés comme des principaux agents complexant dans les milieux tampon d'ion métallique et sont utilisés comme agents chélatants analytique [19]. Les plus communs des acides α-aminés sont ceux de la série L, mais seulement 21 sont utilisés pour produire des protéines [20,21].



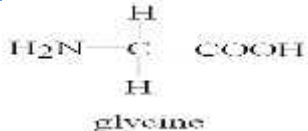
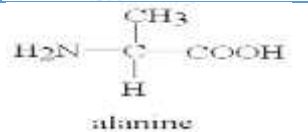
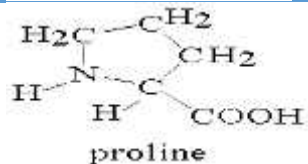
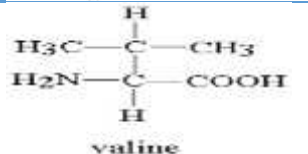
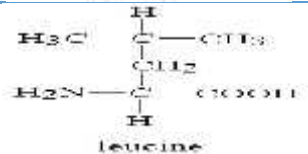
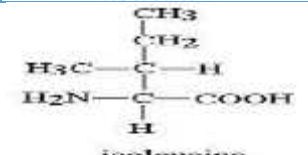
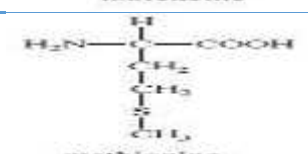
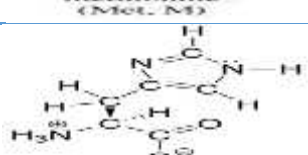

**Figure I.1** : Structure générale des acides aminés

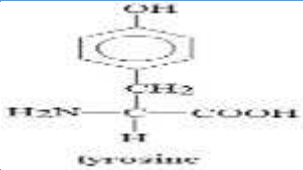
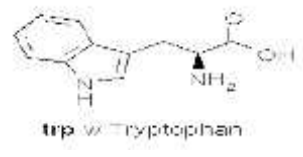
### **I.5.1. Classification des acides aminés selon leur chaîne latérale et leurs caractéristiques**

Les acides  $\alpha$ -aminés se différencient les uns des autres par la nature de leur chaîne latérale R, chaque acide  $\alpha$ -aminé possède un groupement R-spécifique et ces acides sont classés d'après les propriétés de cette chaîne en quatre groupes [22].

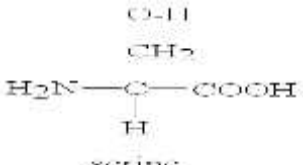
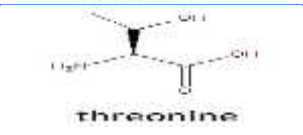
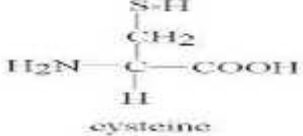
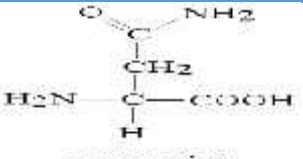
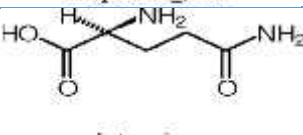
Une vingtaine seulement d'acides  $\alpha$ -aminés entrent dans la constitution des protéines du règne vivant. Dans ce qui suit, on présente le nom usuel et la formule de ces vingt acides  $\alpha$ -aminés les plus courants [24]. Ces vingt acides aminés sont classés dans le tableau I.3.

Tableau I.3: vingt acides aminés naturels

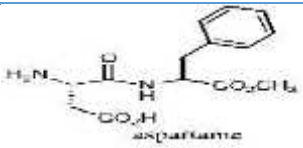
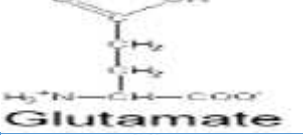
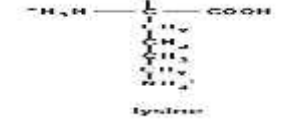

Acide aminés	Nom et symbole	pKa(COOH)	pKb(NH3 <sup>+</sup> )	pHi	Masse molaire (g/mole)
<b>Acides aminés non polaires aliphatiques</b>					
 <p>glycine</p>	Glycine (Gly)	2,34	9,60	5,97	75
 <p>alanine</p>	Alanine (Ala)	2,34	9,69	6	89
 <p>proline</p>	Proline (Pro)	1,99	10,96	6,30	115
 <p>valine</p>	Valine (Val)	2,32	9,62	5,96	117
 <p>leucine</p>	Leucine (Leu)	2,36	9,60	5,98	131
 <p>isoleucine</p>	Isoleucine (Ile)	2,36	9,68	5,94	131
 <p>methionine (Met. M)</p>	Méthionine (Met)	2,28	9,21	5,74	149
 <p>histidine</p>	Histidine (His)	1,82	9,17	7,47	155
<b>Acides aminés aromatiques</b>					
 <p>phénylalanine</p>	Phénylalanine (Phe)	1,83	9,13	5,48	165

 <p>tyrosine</p>	Tyrosine (Tyr)	2,20	9,11	5,66	181
 <p>trp w Tryptophan</p>	Tryptophane (Trp)	2,38	9,39	5,89	204

**Acides aminés non chargés**

 <p>serine</p>	Sérine (Ser)	2,21	9,15	5,68	105
 <p>threonine</p>	Thréonine (Thr)	2,11	9,62	5,64	119
 <p>cysteine</p>	Cystéine (Cys)	1,96	10,28	5,03	121
 <p>asparagine</p>	Asparagine (Asp)	2,02	8,80	5,41	132
 <p>L-glutamine</p>	Glutamine (Glu)	2,17	9,13	5,65	146

**Acides aminés chargés**

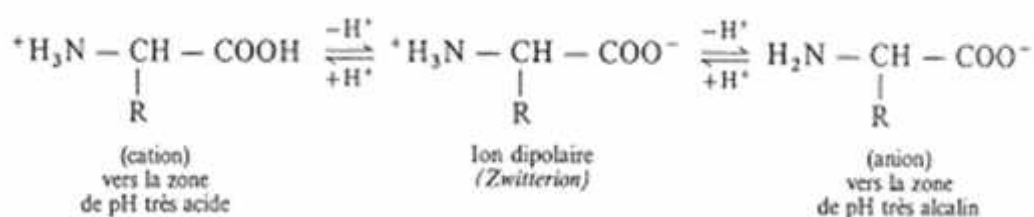
 <p>aspartame</p>	Acide aspartique (Asp)	1,88	9,60	2,77	133
 <p>Glutamate</p>	Acide glutamique (Glu)	2,19	9,67	3,22	147
 <p>lysine</p>	Lysine (Lys)	2,18	8,95	9,59	149
 <p>arginine</p>	Arginine (Arg)	2,17	9,04	11,1 5	174

### I.5.2. Propriétés physico-chimiques des acides aminés

Les acides aminés sont des solides solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Ce sont des molécules amphotères (peuvent agir comme des acides et comme des bases) [26], la présence au sein d'une même molécule ; d'un carboxyle (COOH/COO<sup>-</sup>), d'une fonction amine (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/NH<sub>2</sub>) en position α et d'une chaîne latérale plus au moins complexe [27]

L'effet du pH est une propriété physico-chimique essentielle car elle conditionne le comportement des aminoacides en solution aqueuse selon le pH du milieu [25], selon la réaction suivante :



Un acide aminé peut être ionisé :

Sur sa fonction carboxyle si le pH > pK<sub>a</sub> du couple acido-basique (COOH/COO<sup>-</sup>)

Sur sa fonction amine si le pH < pK<sub>b</sub> du couple acido-basique (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/NH<sub>2</sub>)

Sur sa chaîne latérale si celle-ci est ionisable [26].

### I.5.3. Domaines de prédominance

Les trois formes d'un acide α-aminé, le cation, l'anion et le zwitterion coexistent dans toute solution aqueuse mais en des proportions différentes selon le pH de la solution. Les domaines de prédominance peuvent être définis pour chacune de ces formes, chaque couple acide-base est caractérisé par son pK<sub>a</sub>. En partant des pH acides, on a ainsi successivement :

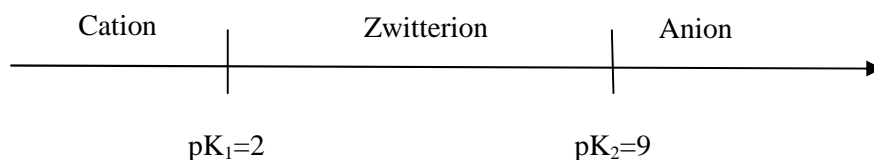


Figure I.2 : Domaine de prédominance des acides aminés

Le zwitterion est l'espèce chimique majoritaire dans un très large domaine pour pH compris entre [2 et 9]. En particulier, dans la plus part des tissus biologiques les acides  $\alpha$ -aminés sont sous la forme du zwitterion [23].

#### **I.5.4. Solubilité**

Etant donné que de nombreux groupes chargés sont présent sur les acides aminés, ceux-ci sont facilement solvatés par des solvants polaires, mais insolubles dans les solvants non polaires, cependant la solubilité de ces acides dépend de leur chaîne latérale [27].

#### **I.5.5. Point de fusion**

Le point de fusion des acides aminés est élevé ( $>200^{\circ}\text{C}$ ) [28].

#### **I.5.6. Domaine d'utilisation des acides aminés**

Les acides aminés sont les principaux constituants des protéines et des enzymes chez les organismes vivants, leur production répond à des besoins alimentaires et thérapeutiques.

Beaucoup d'acides aminés sont utilisés en médecine, particulièrement comme la tyrosine intervient dans la synthèse de la mélanine, le pigment naturel de la peau et des cheveux. La méthionine permet de dissoudre les graisses et limite le dépôt de graisses dans le foie.

#### **I.5.7. Importance biologique**

Le rôle des acides aminés est multiple :

- Structural :

Les acides aminés sont les monomères des protéines : leur nature, l'ordre dans lequel ils s'enchaînent, leurs rapports spatiaux mutuels sont les déterminants de la structure et de la fonction des protéines.

- Energétique :

Les acides aminés, comme le glucose, les acides gras et les corps cétoniques sont employés comme des substrats énergétiques.

- Métabolique :

Les acides aminés sont des précurseurs plus ou moins directs de molécules d'intérêt biologique, leur catabolisme fournissant des atomes et groupement d'atomes utilisés lors de la réaction de synthèse.

- Fonctionnel :

Certains acides aminés ont des propriétés biologiques importantes tel que la transmission de l'influx nerveux par la glutamine [29].

### **I.5.8. Complexes avec les acides aminés**

Ces dernières années, beaucoup de travaux ont été mené sur la chimie de coordination, de nombreux articles ont été publiés sur la complexation métal-acide aminé. Beaucoup de ces complexes sont considérés comme agents chélatants, agent inflammatoire et anti tumeur [31]. Ils présentent une activité bactérienne [32].

Dans ces nombreuses études, des complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec différents acides aminés ont été synthétisés et caractérisés [20]. Les ions métalliques se coordonnent avec les acides aminés par les atomes donneurs N, O et S qu'ils contiennent dans leurs chaînes latérales [33].

Les complexes de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II) avec acides aminés (méthionine, lysine, alanine) et certains autres ligands ont été préparés et caractérisés par l'analyse élémentaire, la spectroscopie UV-visible, leur susceptibilité magnétique a été également déterminée.

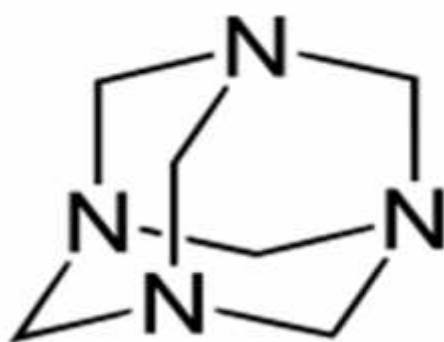
Les spectres électroniques et les mesures de susceptibilité magnétique ont été utilisées pour déduire la structure des complexes qui est octaédrique, pour Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) et tétraédrique pour Cu(II), Zn(II) [34].

L'absorption atomique permet de déterminer les valeurs du pourcentage de la concentration du métal dans le complexe. Les complexes préparés montrent une faible solubilité dans l'eau et les solvants organiques [31].

## I.6. Hexaméthylènetétramine

### I.6.1. Définition

Selon l'UIPAC l'Hexaméthylènetétramine c'est 1, 3, 5,7-tétraazatricyclo décane appelé aussi (Méthanamine, Urotropine), symbolisé HMTA découvert en 1859 par le chimiste russe Alexandre Boutlerov. C'est une base organique hétérocyclique [35] possédant une structure cage de type adamantine (Figure I.3)



**Figure I.3** : Structure de l'hexaméthylènetétramine

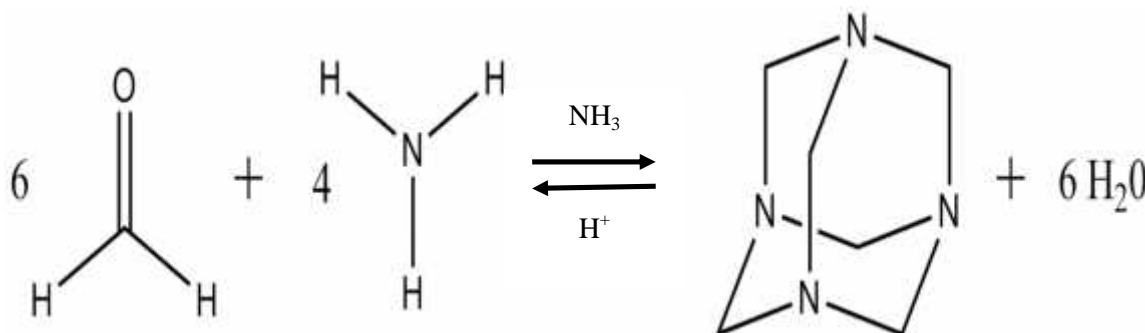
Hexaméthylènetétramine est un ligand tétradentate avec 04 atomes d'azote N-donneurs [35] comportant 3 cycle condensés dans la configuration de chaise avec quatre atomes d'azote qui peuvent chacun donner une paire d'électrons [36], il forme des complexes avec les métaux (II) (sels hydratés)[37].

Il peut ainsi agir comme un ligand mono- bi- tri ou tétradentate, il est bidentate entre deux ions métalliques en conservant la configuration de chaise de la molécule dans tous les complexes [38].

C'est un ligand susceptible de se lier plutôt à des ions métalliques différents que de se comporter comme un ligand chélatant [38,36] Il présente une structure symétrique et relativement stable bien que des groupes méthylène *di hétéro*-substitués sont connus pour être hautement réactifs.

### I.6.2. Synthèse de l'Hexaméthylènetétramine

L'hexaméthylènetétramine est obtenue par une réaction de condensation entre le formaldéhyde et l'ammoniac [39] par la réaction suivante :



### I.6.3. Propriétés physiques

**Tableau I.4 :** Propriétés physiques de l'hexaméthylènetétramine

Propriété	Hexaméthylènetétramine
<b>Formule</b>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
<b>Etat physique</b>	Cristaux, incolore, blanc ou transparent, inodore hygroscopique
<b>Solubilité</b>	Eau, méthanol, éthanol, peu soluble dans éther, insoluble dans l'éther de pétrole
<b>Masse molaire</b>	140,19 g/mol.
<b>Densité</b>	1,331 à 5°C

### I.6.4. Propriétés chimiques

- En milieu acide HMTA s'hydrolyse en libérant l'ammoniac et le formaldéhyde [39]
- La solution aqueuse de HMTA est faiblement basique
- Sa décomposition est au-dessus de 200°C jusqu'à 300 °C.

### I.6.5. Propriétés biologiques

De par certaines de ses caractéristiques, l'hexaméthylènetétramine est utilisée comme antibiotique dans le traitement des infections des voies urinaires [40].

### I.6.6. Domaine d'application

- L'hexaméthylènetétramine est utilisée la coloration en histologie
- Combustible solide
- Elle est aussi utilisée comme catalyseur et permet le contrôle de la porosité au sein de la résine.
- comme additif alimentaire en tant que conservateur, sous le code E239.
- C'est un réactif en synthèse organique utilisé dans plusieurs réactions chimiques
- inhibiteur de corrosion dans l'industrie des métaux.
- Préparation dermatologique (préparation des maquillages, préservative des lotions et des crème [41].

### I.6.7. Solubilité

L'hexaméthylènetétramine est soluble dans l'eau, l'éthanol et méthanol ; il est peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole.

### I.6.8. Point de fusion

Le point de fusion de l'hexaméthylènetétramine est égal à 263 °C.

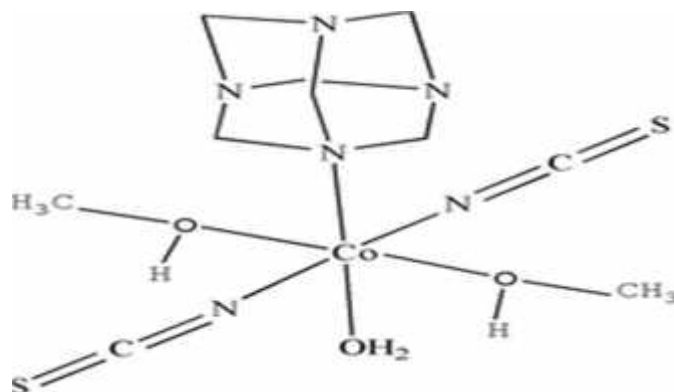
### I.6.9. Complexes avec l'hexaméthylènetétramine

Des complexes solides cristallins de formules :  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)(\text{HMTA}).2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)(\text{HMTA}).2\text{H}_2\text{O}$  ont été synthétisés par Agwara et al. [35]. Les résultats suggèrent un environnement de coordination octaédrique. Ces complexes présentent tous une activité bactérienne, ils ont été utilisé comme des agents antibactériens plus puissant que le ligand de départ, Ils sont très stable avec une  $T_f$  de 106 °C pour le premier complexe et 214°C pour le deuxième complexe.

IS Ahuja et al. [37] ont synthétisé les complexes  $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{HMTA})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HMTA})_2(\text{EtOH})_2$  et  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{HMTA})_2$ . Ils les ont caractérisés par la spectroscopie IR, UV-visible et Rayon-X.

En 1982, IS.Ahuja et C.L.Yadava [38] ont synthétisé des complexes de HMTA avec Co(II), Ni(II), Mn(II) et Cd(II) de formules  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{HMTA})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HMTA})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HMTA})_2(\text{EtOH})_2$  et  $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{HMTA})_2(\text{EtOH})_2$ , les résultats montrent que l'HMTA se comporte comme ligand bidentate en conservant la configuration de la chaise dans tous ces complexes. Ils ont trouvé que ces complexes sont anhydres. Les techniques physico-chimiques utilisées montrent que HMTA est plus susceptible de se lier à des ions métalliques différents et par conséquent agir comme un pont plutôt qu'un ligand chélatant.

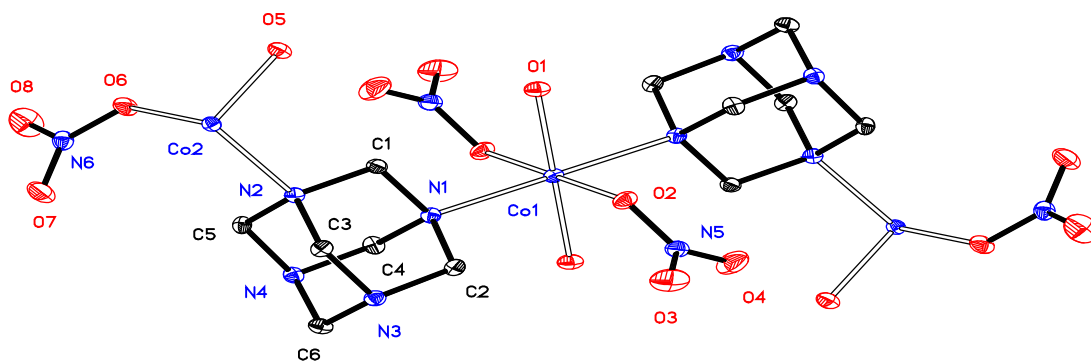
Le complexe synthétisé par Wei-Lishang et al. [42] de formule :  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$  contient un ion de cobalt central, une molécule de HMTA, deux molécules de NCS-, deux molécules de méthanol coordonnées et une molécule d'eau. La présence des liaisons hydrogène intramoléculaires C-H...N et C-H...O a donné d'un côté une structure cristalline en trois dimensions, et d'un autre côté des facteurs de stabilisation dans la molécule obtenue (Figure I.4).



**Figure I.4** : Structure chimique de complexe  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$

La réaction entre une solution éthanolique de HMTA et une solution aqueuse de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a eu lieu durant 3h. Le mélange est laissé au repos.

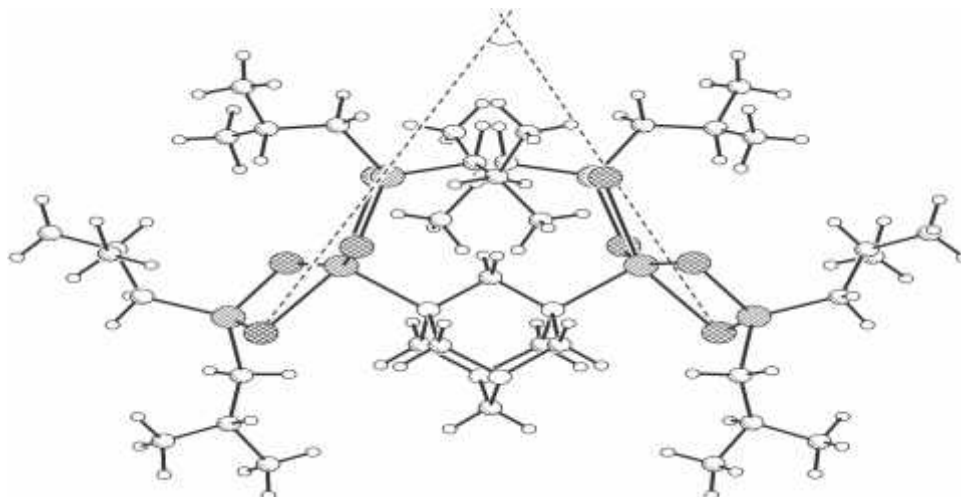
Au bout de 4 jours, des cristaux de couleur rose sont apparus. L'analyse aux Rayon-X indique la formation de complexes de formule  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$  et d'une géométrie octaédrique dans laquelle le HMTA a utilisé deux atomes d'azote pour se lier avec deux atomes de cobalt afin de donner une structure polymère [43] (Figure I.5).



**Figure I.5 :** Structure de polymère  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HMTA})_2]$

Les complexes de nickel avec l'hexaméthyltétramine  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  ont été préparés et caractérisés par diffraction aux rayons-X. Des plaques macroscopiques cristallines de couleur vert clair pour le complexe de nickel et rose clair pour le complexe de cobalt. Ces résultats indiquent qu'aucun changement de coordination métallique ne se produit à la suite de l'introduction HMTA. Donc HMTA n'est pas lié au métal ce qui fait qu'il reste dans la sphère extérieure probablement en raison de sa faible basicité [46].

Les complexes de Ni  $(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$  avec HMTA ou,  $(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2$  : diisobutyl dithiophosphate ont été étudiés par S.V Larionov et al.[45]. Ce complexe a une structure cristalline rouge et une structure polyèdre dont les sommets accueillent 6 atomes de C qui forment un octaèdre et 4 atomes d'azote qui produisent un tétraèdre aplati (Figure I.6).



**Figure I.6 :** Structure de la molécule  $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_4]$

Une série de complexes ont été synthétisés puis caractérisés par Agwara et al. [40], les résultats suggèrent une coordination octaédrique dans lequel l'ion métallique centrale est lié à plusieurs molécules d'eau par un pont d'hydrogène, la couleur des complexes métalliques est intense que celle du sel métallique ; la valeur de la conductivité est  $11,5\Omega^{-2}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$  de complexe  $\text{Co}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est très basse ce qui indique que les ions  $\text{NO}_3^-$  sont coordonné au cobalt, cependant, le  $\text{Co}(\text{II})$  montre une activité élevée par rapport à celle de  $\text{Ni}(\text{II})$  testé par des bactéries.

Récemment, un complexe de formule  $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{CNS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été synthétisé par Tabong et al. [41], une réaction entre l'hexaméthylènetétramine, le thiocyanato d'ammonium et sulfate de nickel hexahydraté a permis une formation du complexe, sa couleur est bleu vert. Ce complexe a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et Ultraviolet-visible, la présence de la bande à  $1232\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu(\text{C-N})$ , l'observation d'une bande d'absorption électronique dans l'UV-visible autour de  $25000\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la transition

${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ , la formule de ce complexe est indiquée dans (Figure I.7).

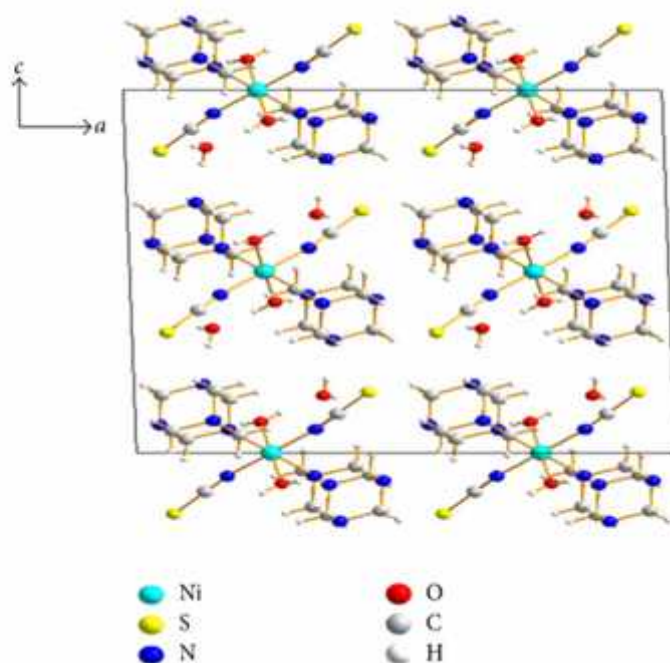


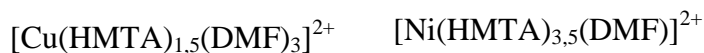
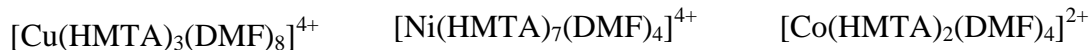
Figure I.7 : Schéma d'emballage du complexe

Un métal divalent (Mn, Co, Ni) des complexes de ligand HMTA avec les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^{2-}$ ) et fluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ), [46] comme contre ion ont été synthétisés et analysés par technique IR, UV-visible et diffraction par rayon-X, ces complexes ont une couleur moins intense par rapport au sel métallique utilisé, leurs formules sont les suivantes :



Des études potentiométriques en milieu aqueux et photométriques en milieu non aqueux ont été utilisées par Awawou et al. [47]. Pour comprendre le comportement des complexes de HMTA ; une solution équimolaire de métal chlorure  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  et HMTA comme ligands ont été préparé dans un mélange d'éthanol/diméthylformamide.

Les complexes sont de formules :



## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

### **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] : Bunzli.J.C.,2008, Chimie de Coordination : Cours destiné aux étudiants de l'école polytechnique fédérale de Lausanne (3ème semestre bachelor). Epfl.
- [2] : Kanda W., Nakamura M., Dkawa M. et Kida S., 1982, Bull. Chem. Soc. Jpn, 55, 471.
- [3] : Sharma R.P., Bala R., Venugopalan P.V., 2005, J. Chem. Cryst., 35,595.
- [4] : Pearson R.G., 1963, J. Am. Chem., Soc., 85,3533.
- [5] : Zhang P., Peng J., Xiantion A., Jing-Quan S., Hai-Jun P., Zhu M., Wong Y., (2009), J.Molc., Struc., 931,50-54.
- [6] : Tabong C., Yufany D., Paboudam A.G., Nono K., Bekindaka Eni D. et Agwara M.. 2016.Synthesis, Crystal, and Antimicrobial Propertes of [Diaquabis (hexamethylentetramine) dissothiocyanato-kN] nickel (II) Complexe. J.Advances in Chemistry Hindawi, Article ID5049718 ,p.8.
- [7] : Kettle S.F.A., 1999, Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination, Traduction française, Boeck, Université, Paris.
- [8] : Gizzi P., 2006, Nouveau système complexants et application à la préparation de composés chimique, Doctorat : Département de Formation Doctorale de Chimie et Physico-Chimie moléculaire, Université Henri Poincaré, Nancy-I (France).
- [9] : Fenanir F., 2009, Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (Base de Schiff), Magistère : Département de Génie de procédé, Université Ferhat Abbes (Sétif).
- [10] : Bouchkout N., 2015, Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec l'éthylèndiamine, une série d'acides aminés et une série de base azotés, Magistère : Département de Chimie, Université Mouloud Mammeri (Tizi Ouzou).
- [11] : Miomandre F., Sadki S., Audebert P., Miollet-Renoult R., 2005, Électrochimie des concepts aux applications 2<sup>ème</sup> éditions. Belgique.
- [12] : Chiboub Fellah F.Z., 2008, Doctorat : Département de Chimie, Université Aboubekr Belkaid (Tlemcen).

- [13] : Schiff H.S., 1864, Am., Chimie, 131,118.
- [14] : Lancashire, 2006, Nickel chemistry, Université of the west page 1-7, Indies.
- [15] : Fay M., Wilbur S., Abadin H., Ingerman L., Sarts S.G., 2005, J. Research, Toxicological Profile for Nickel.Ed, U.S,1.
- [16] : Lancashire R.J., 2006, Nickel chemistry, University of the west 1-7 Indies.
- [17] : Skyriano K.C., Psychairs V., Raptopaulon C.P., Kessissoglou D.P, Psomas G., 2011, J.Inorg. Biochem. 105, 63-74.
- [18] : Jamart B., Bodiguel J., Basse N., 2011, Chimie organique, 18<sup>ème</sup> éd., DUNOD, Baume les Dames, France.
- [19] : Peter N., Cambell et al. 2006, Biochim. Illustrée, Maloine, Paris.
- [20] : El-gahami M.A., Khafagy Z.A, 2014, Journal of inorganic and organometallic, 14.
- [21] : Deawnay J. Biochimie, 1938, N° D'édition 6060.
- [22] : Lehinger, 2008, Principale of Chemistry.
- [23] : Coropceau E., Croitor L., Gdaniec M., Wicher B., Fonari M., 2009, Inorganica chemica Acta 362 ,2151-2158
- [24] : Asmaaroun J., Lizhong. Rex, Tyrell M. et Pouzand C., 2012, Iron, oxidative stress ans the sample of solar ultraviolet A radiation, Photochemical and photobiological sciences 11.
- [25] : Audigie C., Zowszain F., 2007, Biochimie structurale, 3<sup>ème</sup> édition, France.
- [26] : Yesilel O.Z., Olmez H., Arici C., 2007, Polyhedron, 26, 3669.
- [27] : Seve M., 2010/2011, cours pédagogique Université Joseph Fourier de Grenoble, France.
- [28] : Alphonse M. et al. 2004. Cours de microbiologie général ; 2<sup>ème</sup> ed, Doire. Paris.
- [29] : Kessous C., 2007, Biochimie structural : Protéines, Glucide, Lipides, Acides Nucléiques, 9<sup>ème</sup> édition, office des publications Universitaire, Alger.
- [30] : Moussard C., Biochimie structurale et métabolique. 3<sup>ème</sup> édition, Rue des Minimes 39, 13- 1000 Bruxelles.

- [31] : Faliah H.A, Thaera A.M et Noori-Jassim O.M. 2013. Synthesis and caractérisation of some essentiel aminoacide metal complexes having biological activity.
- [32] : Nath M., Pokharia S., Yadar R. 2001. Coordination Chem., Rev., 215,99.
- [33] : Rabinda P. Reddy, Radhika M. et Manjula P. 2005. J. Chem. Scie. 117, 239-246.
- [34] : Spectrochimie. 2008. Acta Part., A69, 230-238.
- [35] : Agwara M.O., Foba-Tendo JN., Amalr C., Yufanyi D.M., Ndosiri N.B.2012. Thermogravimétrie and Antimicrobial properties of some Divalent metal complexe of HMTA, Research J. of Pharmaceutical Biological and Chemical Science, 3, 3, 95.
- [36] : Agwara O.M., Ndifon P.T., Yufanyi D.M., Foba N.J., Atambe M.A., Paboudam A.G., Galinda A. et Alvarez E., 2010, Synthesis , Characterisation and Crystal structure of three dimensional Network af an H-Bonded Ni(II), Hexamethylenetetramine complex. Vol.3, 2, 207-213.
- [37] : Ahuja I.S., Raghuvir S., Yadava C.L., 1981. Hexamethylenetetramine complexe with manganese (II), Cobalt (II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) and Cadmium (II) Thiocyanato, Spectrochemica Acta. Vol. 37, 6, 407-414.
- [38] : Ahuja I.S., Yadava C.L.. 1982. Structural information on manganese (II), Cobalt (II), Nickel ( II) and Cadmium (II) sulphate complexes with HMTA (A potentially tetradentate ligand ) from their magnetic moments electronic and infrared spectra.
- [39] : Blazenic N., Kolbah D., Belin B., Sunjic V. et Kajfez F.1979. Georg thiems Publishers.
- [40] : Agwara M.O., Yufanyi M.D., Foba-Tendo J.N., Atamba M.A. et Ndinteh D. 2011. Synthesis, caractérisation and biological activities of Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of HMTA , J. Chemical and pharmaceutical Research, 3(3) : 196-204.
- [41] : Tabong Ch., Yufanyi D., Awawou G., Katia Nchimi N., Donatus B., et Agwara M. O., 2016.Synthesis, Crystal Structure, and Antimicrobial Properties of [Diaquabis(hexamethylenetetramine)diisothiocyanato-kN]nickel(II) Complex. J. Hindawi Advance in chemistry. Article ID 5049718,8
- [42] : Wei-Li S., Yani B., Cheo-Zhong M. et Zhi-Min Li. 2008. Aqua (HMTA-kN) bis(méthanol-kO) bis (Thiocyanato-kN) Cobalt(II), metal organic compounds structure reports online 64, 1184-1185.

- [43] : Peter T., Agwara M.O., Paboudam A.G., Yufanyi D.M., Ngoune J., Galindo A., Ivarez E.A., Mahamadou A. 2009. Synthesis, characterisation and crystal structure of a cobalt (II). HMTA coordination polymer. *Transition Met. Chem.* 34, 1-750.
- [44] : Afanasiev P., Chouzier S., Zeri T., Pilet G. Roy M., Vriant M. 2008. Nickel and Cobalt complexes  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . New molecular precursors for the preparation of Metal Dispersions, *J. Inorg. Chem.*, Vol 47, 2303-2311.
- [45] : Larionov S.V, Kokina T.E, Glinskaya L.A. et Klevtsova R.F. 2002. Nickel (II) Diisobutyldithiophosphinate complexes with HMTA and triethylendiamine : Synthesis and properties Crystal and Molecular structure of  $[\text{Ni}_2 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4) \{(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2 \text{PS}_2\}_4]$ , *Russian Journal of coordinaton Chemistry*, vol.28, 8, 560-564.
- [46] : Agwara M.O., Ndifou P.T. and Ndikontar M.K., 2004, Physico chemical studies of some HMTA metal (II) complexes. *J. Chemical Society of Ethiopia.* 18(2). 143-148.
- [47] : Awawou G., Gérard C., Mohammadou A., Agwara M.O., Mariam A. et P.T. Ndifon. 2014. Solution studies on Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of HMTA in aqueous and non aqueous solvents, *J. Hindawi publishing coroption.*

***CHAPITRE II :***  
***TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES***

## II. Techniques de synthèse et de caractérisations des complexes

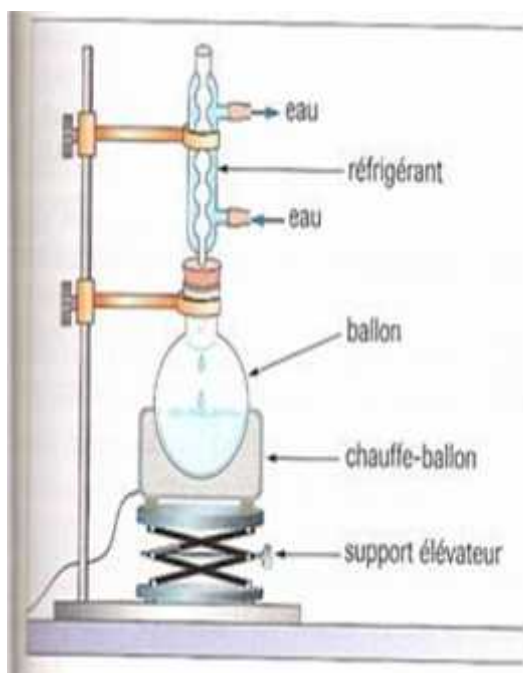
### II.1. Méthode de synthèse des complexes :

Ce travail a pour objectif de synthétiser des complexes mixtes de métaux de transition suivants Cu(II), Ni(II) ; Pour cela nous avons synthétisé des complexes en utilisant un même procédé.

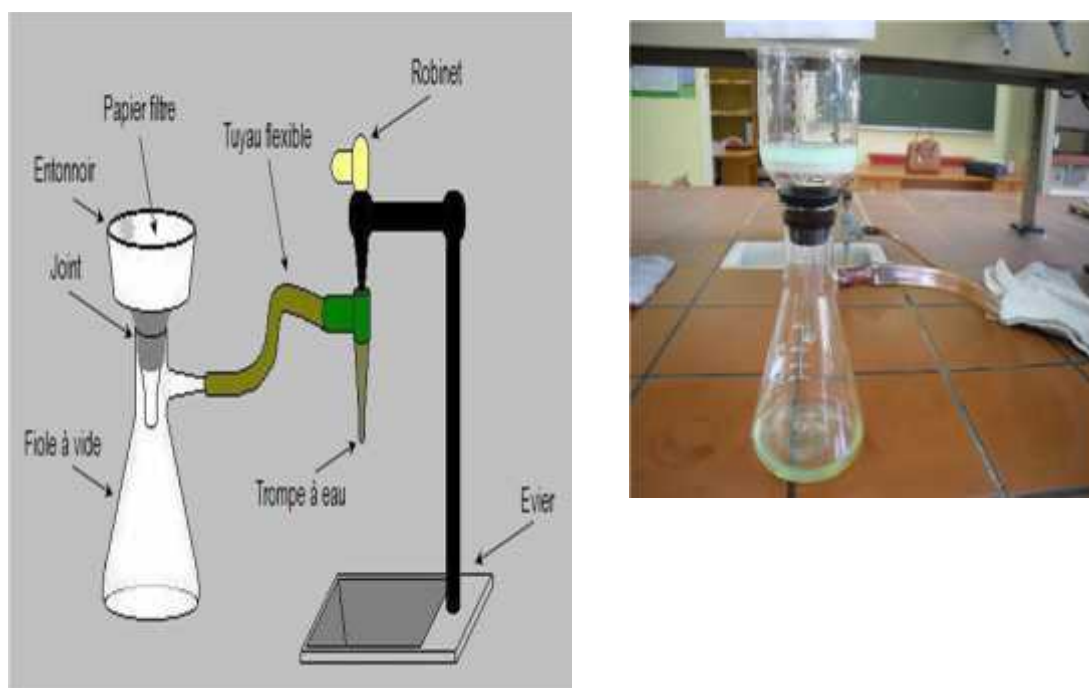
#### II.1.1. Dispositif de synthèse de complexes

Le matériel utilisé pour la synthèse est :

- Un ballon
- Chauffe-ballon avec agitation magnétique
- Réfrigérant
- Source d'eau



**Figure II.1** : Dispositif de synthèse des complexes



**Figure II.2** : Dispositif expérimental de la filtration des complexes

### II.1.2. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont décrits dans le tableau suivant.

**Tableau II** : Réactifs utilisés lors de la synthèse.

Formules	Noms	Masse Molaires (g/mol)	Formes	Couleurs
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de cuivre trihydraté	187,55	Cristaux	Bleu
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de nickel hexahydraté	290,81	Cristaux	Vert
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6$	Hexaméthylèntétramine	140,19	Cristaux	Incolore
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Tyrosine	181,19	Poudre	Blanc
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$	Cystéine	121,16	Cristaux	Blanc
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$	Méthionine	149,21	poudre	Blanc
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Éthanol	46,07	Liquide	Incolore

### II.1.3. Méthode de synthèse

On obtient les différents complexes métalliques par un même procédé pendant la préparation :

Une solution de sel métallique dans un solvant (éthanol 96% /eau) est chauffée, La solution est maintenue sous agitation à une température constante cette dernière est comprise entre [50 et 60]°C. Le dispositif est porté à reflux pendant 2 à 3h, on lui ajoute une solution d'acide aminé, Le précipité formé est filtré à chaud dans un filtre en verre fritté (Figure 8), il est ensuite lavé plusieurs fois avec le solvant et séché à l'air libre.

Tous les complexes préparés sont insolubles dans la plus part des solvants, ils sont solubles plus ou moins dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).

### II.1.4. Chauffage à reflux

- Principe de la technique

Lors du chauffage du milieu réactionnel, le solvant (et éventuellement les composés dissous) s'évaporent. Donc le ballon est surmonté d'un réfrigérant à eau qui est une pièce de verrerie ouverte dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau continue. Les vapeurs s'y condensent et le liquide retombe goutte à goutte dans le milieu réactionnel : il s'agit d'un chauffage à reflux [1].

### II.1.5. Synthèse des complexes

#### Complexes avec les acides aminés

#### Complexes à la Tyrosine [Cu(Tyr)<sub>2</sub>] et [Ni(Tyr)<sub>2</sub>]

- Ces complexes sont obtenus par addition de 10 ml de solution contenant 1 mmol (0,73g) de nitrate de cuivre trihydraté ou nitrate de nickel hexahydraté à 15ml de solution aqueuse de Tyrosine 1 mmol (0,48g), le mélange est porté à reflux pendant 4h. Le pH du mélange est ajusté par l'ajout de NaOH à pH =8. Les précipités obtenus ont été filtrés, lavés puis séchés à l'air libre

Rendement de [Cu(Tyr)<sub>2</sub>] : 46,47%

Rendement de [Ni(Tyr)<sub>2</sub>] : 20,83%

**Complexe à la Cystéine [Cu(Cys)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]**

○ Nous avons mélangé 2 mmol (0,48g) de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O dissout dans 10ml d'eau-éthanol 96% ensuite nous avons additionné un mélange de 3 mmol (0,36g) de Cystéine dissout dans 15 ml de mélange eau-éthanol 96%, Le pH est ajusté au 8 par l'ajout de solution de NaOH. Après 2h, un précipité vert foncé est formé il est filtré, lavé et séché à l'air libre

Rendement de la réaction : 22,58%

**Complexe à la méthionine [Cu(Met)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O**

○ Dans un ballon à fond rond de 250 ml, nous avons dissout 2 mmol (0,48g) de Nitrate de Cuivre trihydraté dans 10ml du mélange eau- éthanol 96%. À la solution obtenue, nous avons ajouté 3 mmol (0,45g) de méthionine. Au bout de 30 min d'agitation et de chauffage à 50°C nous avons ajusté le pH du mélange à 8,80.

Au bout de 2 h de réaction, il s'est formé un précipité de couleur violette (Lilas). Ce dernier est filtré, lavé et laissé sécher à l'air libre.

Rendement de la réaction : 27,86%

**Complexe à l'hexaméthylènetétramine [Ni(HMTA)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>).H<sub>2</sub>O**

○ Nous avons introduit 1 mmol (0,29g) de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dans 10 ml du mélange eau- éthanol 96%. A cette solution nous avons additionné 6 mmol (0,84g) de HMTA dissout dans 10 ml du mélange eau- éthanol 96%. Après une demi-heure de réaction nous avons ensuite ajusté le pH de 2,2 à 8,5.

Le mélange réactionnel est maintenu sous une agitation et chauffage constant à 50°C durant 3h à 50 °C. Vers la fin. Un précipité de couleur vert clair est obtenu, il est filtré, séché.

Rendement de la réaction : 20,83%

## II.2. Techniques de caractérisation des complexes

Ces techniques de caractérisation sont utilisés dans le but d'identifier et de déterminer les propriétés analytiques des complexes synthétisés à savoir s'il y a formation de liaisons de coordination entre les réactif utilisés et le cation métallique.

### III.2.1.Spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la première fois par Walsh (1955) [02], c'est une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est parmi les méthodes les plus utilisées pour déduire le pourcentage massique du métal dans les complexes synthétisées.

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser les Métaux en solution. Cette méthode d'analyse impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degré pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites.

L'SAA est basé sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbital atomique à un autre :

$$\Delta E = h\nu$$

Avec

$h$  : la constante de Planck

$\nu$ : la fréquence du photon absorbé.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atome de l'élément absorbant. L'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser c'est-à-dire les concentrations doivent être à l'échelle de traces (ppm) afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.C.l$$

Où ;



c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide. Il s'agit d'une propriété caractéristique de la matière, peut être utilisé également pour définir une substance, les points de fusion des composés synthétisés ont été évalués à l'aide d'un appareil du type Melting point SMP30.

Ces mesures ont été réalisées au laboratoire pédagogique de chimie pharmaceutique

Protocole :

Introduire la poudre des complexes dans un tube capillaire sec de façon à former une colonne. Chauffer l'appareil et introduire le tube capillaire contenant la substance dans l'enceinte chauffée et noter ensuite la température à laquelle la poudre commence à fondre.

#### II.2.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [03], largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plus part des molécules existantes, ainsi un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative de nombreuses espèces moléculaires [04].

L'infrarouge de poudre solide pure et des espèces adsorbée sur les solides remontent aux années 1960 [05] mais vers 1980 la spectroscopie a été profondément renouvelée par l'introduction de la transformée de Fourier [06], qui a augmenté considérablement la sensibilité de la technique et la qualité des spectres, et a donnée naissance à la spectroscopie par transformation de Fourier (FTIR)

Principe :

Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [07], il représente le plus grand intérêt pour les chimistes

Pour obtenir un spectre IR. Une petite quantité d'échantillon d'un composé est placé dans un appareil muni d'une source de radiation infrarouge

Le spectre photomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquence où ; les molécules absorbent l'énergie de radiation en modifiant leurs énergies de vibrations. [08]

Un graphique du pourcentage de radiation transmise en fonction de nombres d'ondes dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous la forme de bandes (courbes orientés vers le bas) dans le spectre.

Les informations tirées des spectres IR sont de 02 sortes :

Information qualitative et information quantitative (rarement) [09]

Information qualitative : Les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe la radiation sont caractéristique des groupes fonctionnels présent dans les matériaux analysé.

### II.2.5. Spectroscopie d'absorption (UV-visible)

L'histoire de la spectroscopie commence avec la théorie des couleurs proposés par Newton 1672. En 1860 le physicien Gustav Robert Kirchhoff et le chimiste Robert Wilhelm Bunsen énoncèrent le principe d'analyse chimique fondée sur l'observation du spectre.

Le porte échantillon est doté de cellule en quartz de 1cm d'épaisseur

Son principe est fondé sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, elle s'accompagne automatiquement d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur [11].

Domaine spectral :

Visible : 800nm – 400nm.

Proche UV : 400nm – 200 nm.

UV –lointain : 200nm – 10nm.

Préparation par spectrométrie UV-visible :

Les bandes d'absorption des complexes dans le domaine du visible sont obtenus à partir des solutions de  $10^{-3}$  M

Les bandes d'absorptions des complexes dans le domaine Ultra-Violet sont obtenues à partir des solutions de  $10^{-5}$  M.

Les spectres d'absorption dans le visible et l'ultraviolet ont été enregistré en solution dans le DMSO avec un spectromètre d'absorption de type Thermo Scientific Evolution 220 UV/vis spectrophotomètre. Dans des solvants adéquats à des longueurs d'ondes allant de 200 à 900 nm [10].

Nous avons solubilisé la masse  $m$  du complexe à analyser dans 25 ml de solvant adéquat. Nous avons versé 4ml dans une cuve que nous avons mis dans le porte échantillon de l'appareil pour l'analyser.

Dans un premier temps nous prenons le spectre de référence celui de solvant adéquat. De ce fait nous pouvons l'enregistrer comme étalon et la machine calcul alors le spectre du composé analysé.

✓ Identification des types de transition :

Par le calcul du coefficient d'absorption  $\epsilon$  par la loi de Beer-Lambert la longueur de la cuve  $l=1\text{cm}$

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Avec

- A : Absorbance de la lumière.
- $\epsilon$ : Coefficient d'absorption moléculaire
- C : Concentration molaire ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
- l : La longueur de la cuve (cm)

### II.2.6. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électro-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [12].

#### Principe

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules ; Ces particules sont analysées par différents détecteur qui permettent de reconstruire une image en trois dimension de la surface dont la résolution se situe entre [0,4 – 20nm] [13].

L'image obtenue à partir du MEB est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises.

Etudier la microscopie de matériaux aussi que leur surface de manière à mieux comprendre certaines propriété physique et mécaniques.

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

### Référence bibliographique

- [01] : BERNARD A.S. et all. (2012), Technique expérimentales en chimie : Réussir les TP aux concours, DUNODQ, Paris.
- [02] : ELHAJI A., Technique spectroscopique, Chapitre I, Um5a-fsr, Filière, SMC, Module 14, E2.
- [03] : Wolf S.P., Deam R.T., J.Bioch, (1986), 234-399.
- [04] : DoulgasA.Skoog, F.JamesHoller, TinothyA.Nieman, 2003, Principe d'analyses instrumentales, 404-405, édition de Bock.
- [05] : Thibault-Starzyk F., 2004, les matériaux méco et méso poreux, Caractérisation : Groupe français des zéolithes, 51, édition EDP, Science.
- [06] : Lynch J., 2001, Analyse physico-chimique de catalyseurs industriels, manuels pratique de caractérisation, 244, Edition Technique, Paris.
- [07] : Fleisah T., 2004, La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, Université de Montréal Présentation dans le cadre de cours Phys., 6560.
- [08] : Browing D.R., 2000, Méthode spectroscopique, Edition Masson, Paris.
- [09] : Ben Daikha M., 2013, Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition : Les analogues de bleu de Prusse, Magistère, Université M<sup>ed</sup> KHIDER (Biskra).
- [10] : Palomba C. Blame. S. 1999, Chimie Moléculaire ; COMPLEXES DE WARNER.
- [11] : Benbelkacem N., 2012, Synthèse et caractérisation de complexes mixte de Cobalt (III) avec l'éthylèndiamine, une série d'acide aminés et des bases azotées, Magistère , Chimie de l'environnement : Université Mouloud Mammeri (TiziOuzou).
- [12]: Wolff P.W., 1968, J.Appl. , Cryst., 1,108.
- [13]: Smith G.S., R.L. Synder, 1979, J.appl.Cryst. , 12, 60-61.

***CHAPITRE III :***  
***RÉSULTAS ET DISCUSSION***

**III.1. Propriétés physiques et analytiques des complexes.**

Les complexes synthétisés sont obtenus à l'état de poudre, ils sont stables à l'air et à température ambiante. Leurs températures de fusion est supérieur à 190 °C.

Des testes de solubilité sur l'ensemble des complexes de Cu(II) et Ni(II) révèlent qu'ils sont plus ou moins solubles dans DMSO, mais insolubles dans les solvants usuels.

Nous avons obtenu des poudres de différentes couleurs ; on constate donc que l'aspect (couleur, point de fusion) d'un complexe dépend de son environnement.

Les propriétés physiques et analytiques des complexes sont regroupées dans le tableau III.1.

**III.2. Analyses conductimétrique et absorption atomiques des complexes synthétisés.**

Les conductivités molaires des complexes sont déterminées dans des solutions aqueuses à des concentrations de  $10^{-3}$  M. Les résultats montrent que les complexes sont des non électrolytes.

Les différentes caractérisations ont permis d'attribuer des formules aux complexes synthétisés.

Tableau III.1 : Propriétés physiques et analytiques des complexes de Cu<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>

Complexes	Couleur	Rendement (%)	Solubilité	Point de fusion (°C)	Conductivité ] 19h <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Pourcentage du métal	
						Théorique (%)	Expérimentale (%)
[Cu(Tyr) <sub>2</sub> ]	Vert foncé	46,47	DMSO	197	80,7	14 ,93	16,51
[Cu(Cys)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	Verte	22,58	DMSO	217	19,08	24,00	24,07
[Cu(Met)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)]H <sub>2</sub> O	Violette	27,86	DMSO	198	8,39	20,45	20,71
[Ni(Tyr) <sub>2</sub> ]	Vert clair	20,83	DMSO	277	7,66	13,94	14,59
[Ni(HMTA) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ).H <sub>2</sub> O	Vert clair brillant	21,53	DMSO	222	69,8	--	--

### III.3. Caractérisations des complexes par les méthodes spectroscopiques

#### III.3.1. Spectre IR des ligands

L'excitation des molécules par un rayonnement IR induit des mouvements de vibration qui sont traduits par des spectres comportant des bandes d'absorptions. Des spectres des ligands (Voir l'annexe) et de certains complexes (Figures III.1 à III.5).

La comparaison de chaque spectre de complexe aux spectres de ses ligands et aux spectres de référence trouvés dans les littératures nous permet d'interpréter les spectres obtenus.

Les bandes caractéristiques des ligands sont déplacés, des nouvelles bandes apparaissent [1,2], nous avons rassemblé ces différentes valeurs des nombres d'ondes. Les principales vibrations de chaque ligand et de chaque complexe synthétisé sont regroupées dans les tableaux (III.2 et III.3) respectivement.

##### III.3.1.1. Etudes des spectres IR des ligands

###### a/ Etude des spectres IR des acides aminés

Les spectres IR des acides aminés montrent des bandes localisées dans la région [2915-3199]  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation  $\nu(\text{NH}_3^+)$  [3], dans l'intervalle [1508-1539]  $\text{cm}^{-1}$  se trouvent les bandes correspondant à la vibration de déformation  $\delta(\text{NH}_3^+)$ .

Les bandes observée dans la région [1352-1451]  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibration d'élongation symétrique de la fonction carboxylique  $\nu(\text{COO}^-)$ .

Les bandes qui apparaissent dans la région [1561-1584]  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongations asymétrique de la fonction carboxylique  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  [4].

###### b/ / Etude des spectres IR d'hexaméthylènetétramine

Le spectre IR d'HMTA montre une bande localisée à 1238  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation  $\nu(\text{C-N})$  [5,6].

Les bandes correspondant aux vibrations d'élongation  $\nu(\text{CH}_2)$  sont localisées dans la région [2872-2953]  $\text{cm}^{-1}$ , la bande associée à la vibration de déformation hors du plan est située à 810  $\text{cm}^{-1}$  [7,8].

### III.3.1.2. Etude des spectres IR des complexes

L'examen des spectres IR des complexes a permis de relever les points suivants :

Dans le spectre IR de la molécule de HMTA la bande de  $\nu(\text{C-N})$  est légèrement décalé vers  $1230 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui permet de penser que l'HMTA est coordonnée au métal, de plus un déplacement de la fréquence de la bande  $\rho(\text{CH}_2)$  est localisé vers la région entre  $[794-810] \text{ cm}^{-1}$  [6.9]

#### ➤ Complexes avec la tyrosine

Dans les spectres des complexes  $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$ ,  $[(\text{Ni}(\text{Tyr})_2)]$  (Figures III.1 et III.4), les bandes  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  correspondant à la tyrosine sont localisées dans le complexe à  $1613 \text{ cm}^{-1}$  et  $1388 \text{ cm}^{-1}$  ce qui atteste que la tyrosine est coordonnée au métal par le groupement  $(\text{COO}^-)$  [10].

La bande relative à la fréquence de d'élongation  $\nu(\text{NH}_2)$  dans les complexes formés avec la tyrosine est déplacée vers  $3283 \text{ cm}^{-1}$  et  $3352 \text{ cm}^{-1}$  pour le complexe I et V respectivement, ce qui confirme la présence de  $\text{NH}_2$  dans le complexe formé [11].

Un nouveau pic localisé à  $682 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à la liaison cuivre-oxygène [7], les pics apparus à  $539 \text{ cm}^{-1}$  et  $531 \text{ cm}^{-1}$  pour le complexe I et V respectivement confirment la coordination cuivre-tyrosine par le groupement amine.

#### ➤ Complexe avec Cystéine $[(\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O})]$

La bande assignée au groupement  $\text{NH}_3^+$  localisée à  $3167 \text{ cm}^{-1}$  de la cystéine a subi un déplacement vers de grande nombre d'onde sur le spectre de son complexe (Figure III.2) c'est-à-dire à  $3137 \text{ cm}^{-1}$ .

Les deux bandes attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de groupement  $\text{COO}^-$  de la cystéine qui sont respectivement  $1575 \text{ cm}^{-1}$  et  $1420 \text{ cm}^{-1}$  ont subi des déplacements, la première à  $1613 \text{ cm}^{-1}$  et la seconde à  $1388 \text{ cm}^{-1}$  ce qui indique que la cystéine est coordonnée au métal  $\text{Cu}^{2+}$  par les atomes N et O [12,13].

L'apparition de pic à  $1367 \text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation  $\nu(\text{NO}_3^-)$ . La bande apparue dans la région  $859 \text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de déformation  $\delta(\text{NO}_3^-)$ . L'observation de cette vibration atteste ainsi de la présence de l'ion nitrate dans le complexe [7].

Le spectre IR de ce complexe révèle la présence d'une bande vers  $3304\text{ cm}^{-1}$ , cette bande pourrait être attribuée à la coordination des molécules d'eau

La bande de vibration  $\nu(\text{M-O})$  dans le complexe à la cystéine est observée à  $647\text{ cm}^{-1}$  ce qui montre que la cystéine est coordonnée au métal par la fonction carboxylique [13].

➤ **Complexe avec la méthionine  $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$**

Le spectre du complexe  $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$  (Figure III.3), montre un déplacement des vibrations  $\nu(\text{NH}_2)$  et  $\delta(\text{NH}_2)$  de la méthionine respectivement situées à  $3298\text{ cm}^{-1}$  et  $1566\text{ cm}^{-1}$ . les bandes  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  de la fonction carboxylique sont localisées dans le complexe à  $1452\text{ cm}^{-1}$  et  $1397\text{ cm}^{-1}$  ce qui atteste que la méthionine est coordonnée au métal par le groupement  $(\text{COO}^-)$  [10].

La bande de vibration  $\nu(\text{M-O})$  dans le complexe à la méthionine est observée à  $639\text{ cm}^{-1}$  ce qui montre que la méthionine est coordonnée au métal par la fonction carboxylique [13].

La bande due à la liaison métal-azote est observé  $577\text{ cm}^{-1}$  ce qui confirme la coordination de la méthionine par La fonction amine.

L'apparition de pic à  $1397\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation  $\nu(\text{NO}_3^-)$ . L'observation de cette vibration atteste ainsi de la présence de l'ion nitrate dans le complexe [7].

La bande de vibration  $\nu(\text{OH})$  dans le complexe est observé à  $3543\text{ cm}^{-1}$  correspond à la coordination des molécules d'eau au cation métallique.

➤ **Complexes avec l'hexaméthylènetétramine**

**$[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3).\text{H}_2\text{O}$**

Le spectre du complexe  $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2]$  (Figure III.5) exhibe une bande à  $1230\text{ cm}^{-1}$  qui est assignée aux vibrations  $\nu(\text{C-N})$  d'hexaméthylènetétramine [7]. Les fréquences d'élongations et de déformations hors du plan  $\nu(\text{CH}_2)$  et  $\rho(\text{CH}_2)$  sont observées à  $2977\text{ cm}^{-1}$ ,  $2874\text{ cm}^{-1}$  et  $812\text{ cm}^{-1}$  [6,7].

L'apparition de pic à  $508\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du complexe qui n'existe pas sur le spectre de l'HMTA atteste la coordination de HMTA à l'ion central par l'atome d'azote Cu-N. Le pic apparaissant à  $671\text{ cm}^{-1}$  correspond à la coordination d'ion nitrate par

l'oxygène (Cu-O). Le spectre IR révèle une bande vers  $3644\text{ cm}^{-1}$  cette bande est attribuée aux molécules d'eau  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  Cu-H<sub>2</sub>O.

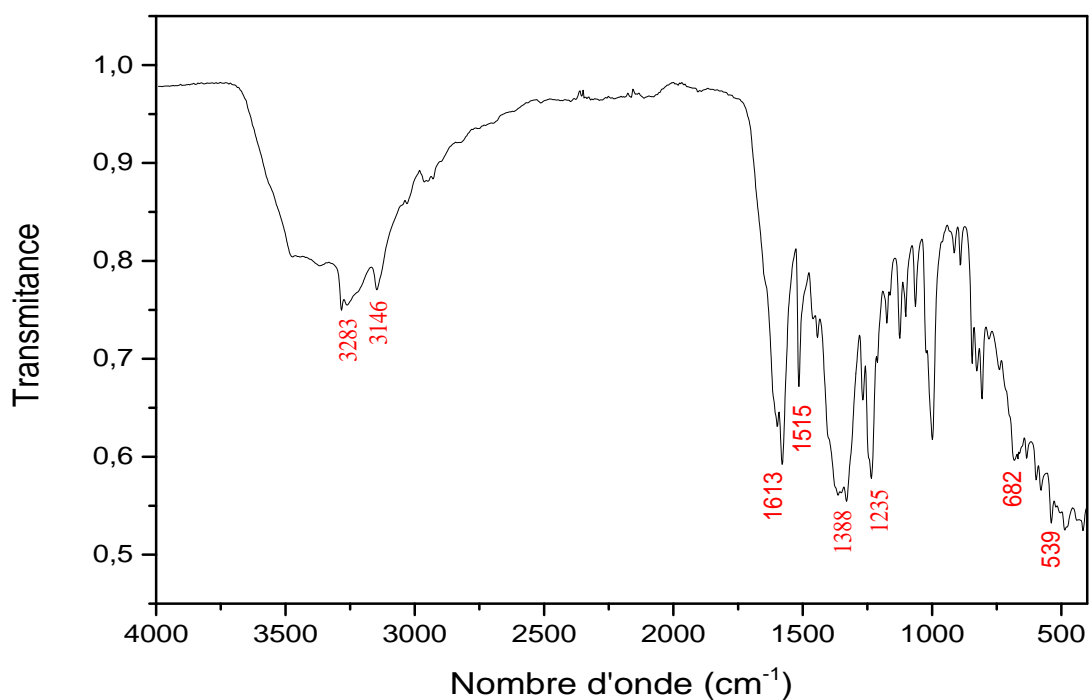


Figure III.1 : Spectre IR du complexe  $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$

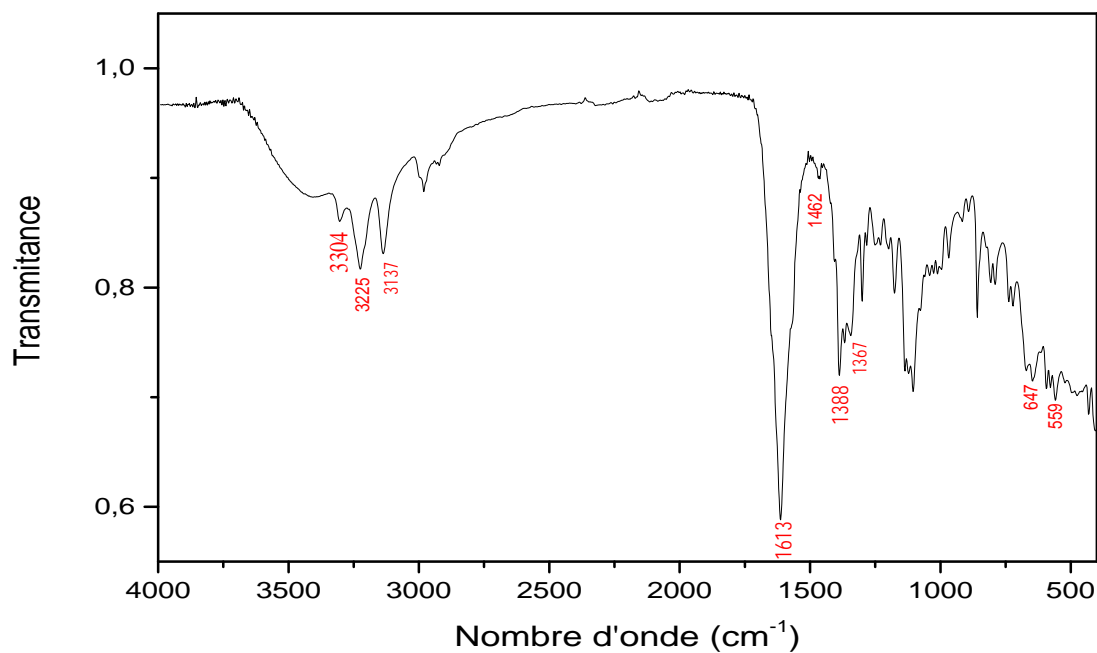
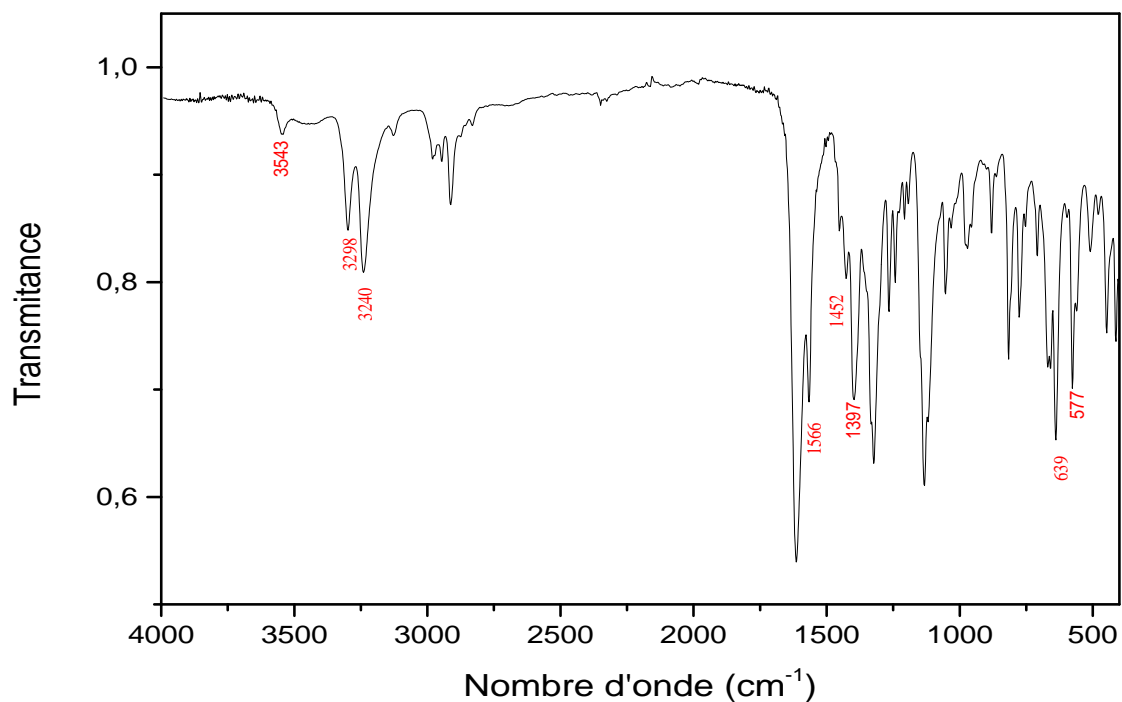
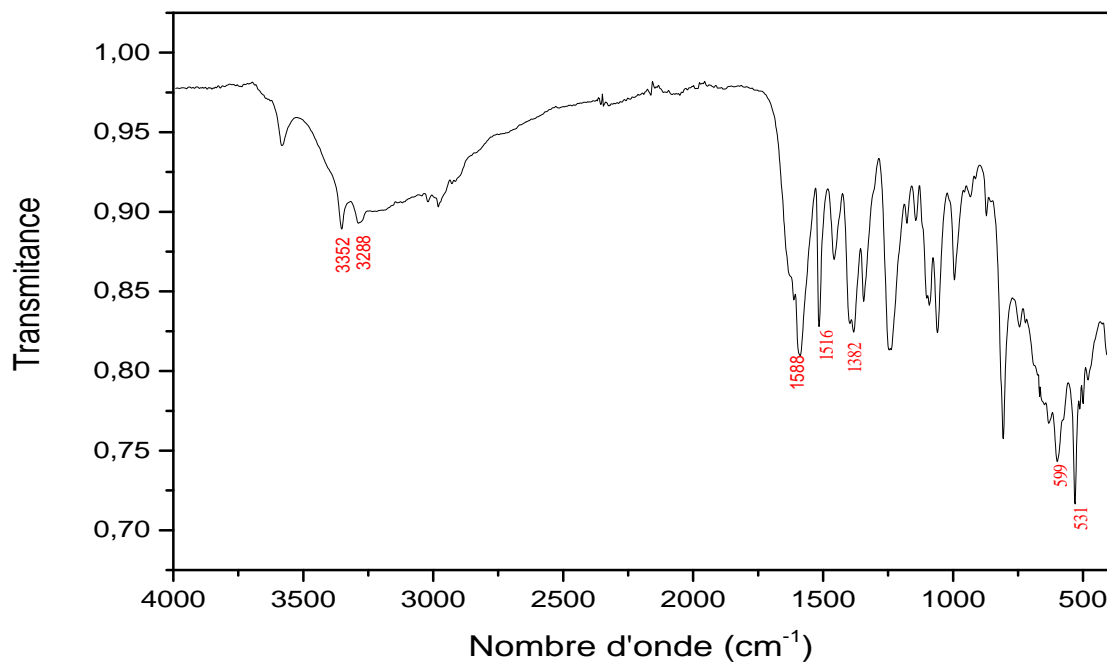


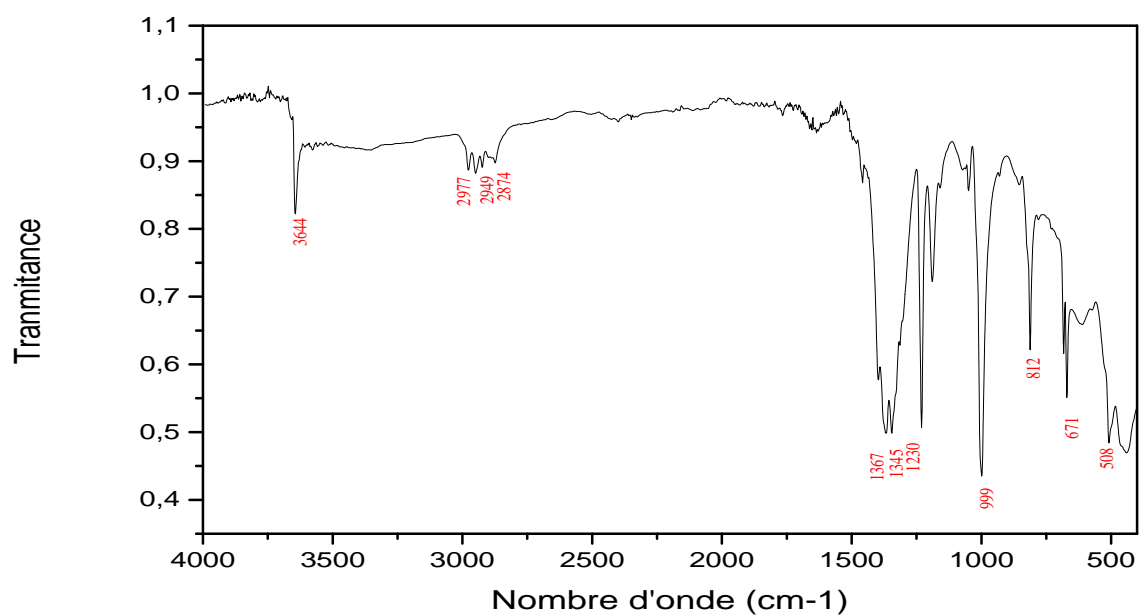
Figure III.2 : Spectre IR du complexe  $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}]$



**Figure III.3** : Spectre IR du complexe  $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$



**Figure III.4** : Spectre IR du complexe  $[\text{Ni}(\text{Tyr})_2]$



**Figure III.5** : Spectre IR du complexe  $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tableau III.2 : Principales bandes d'absorption IR en  $\text{cm}^{-1}$  des ligands

Ligands	...(CH <sub>2</sub> )	€(CH <sub>2</sub> )	€(C-N)	€(NH <sub>2</sub> )	u (NH <sub>2</sub> )	€ <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> )	€ <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> )	€(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	u(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
<b>HMTA</b>	810	2953 2921 2872	1238	--	--	--	--	--	--
<b>Tyrosine</b>	--	--	--	--	--	1584	1451	3199	1510
<b>Cystéine</b>	--	--	--	--	--	1575	1420	3167	1539
<b>Méthionine</b>	--	--	--	--	--	1561	1447	2915	1508

Tableau III.3 : Des bandes principales d'absorption IR des complexes de Cu(II) et Ni(II) en  $\text{cm}^{-1}$ 

Complexes	...( $\text{CH}_2$ )	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{as}(\text{COO}^-))$	$\nu(\text{s}(\text{COO}^-))$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NO}_3^-)$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
[Cu(Tyr) <sub>2</sub> ]	--	--	--	--	1613	1388	3283 3146	1515	--	539	682
[Cu(Cys)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)]	--	--	--	3304	1613	1388	3225 3137	1462	1367	559	647
[Cu(Met)(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)].H <sub>2</sub> O	--	--	--	3543	1452	1397	3298 3240	1566	1323 1397	577	639
[Ni(Tyr) <sub>2</sub> ]	--	--	--	--	1588	1382	3352 3288	1516	--	531	599
[Ni(HMTA) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] (NO <sub>3</sub> ).H <sub>2</sub> O	812	2977 2874	1230	3644	--	--	--	--	1345 1367	508	671

### III.3.2. L'analyse UV-Visible

Les spectres électroniques d'absorption des complexes de Cu (II), Ni (II) et ceux des ligands ont été enregistrés dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm) et dans le visible (400-800 nm)

Les solutions ont été préparées dans le DMSO à des concentrations  $10^{-3}$  M et  $10^{-5}$  M.

Les résultats observés sur les spectres électroniques d'absorption des ligands (Voir l'annexe) et des complexes sont représentés dans les tableaux III.4 et III.5

#### Etudes des spectres électroniques des complexes

##### Complexes de Cu (II)

Les spectres UV-Visible des acides aminés libres (Tyr, Cys et Met) (Annexe 8, 6, 7) montrent des bandes d'absorption à 288, 300 et 275 nm respectivement. Ces bandes dues aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ , sont déplacées dans les spectres des complexes vers de faibles nombre d'onde (effet hypsochrome), ceci atteste de la coordination des acides aminés au cation métallique.

Le spectre du complexe à la Cystéine affiche également une bande à 443 nm. Cette bande est attribuée à une bande de transfert de charge ligand-métal (TCLM).

Le spectre du complexe à la Tyrosine  $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$  (Figure III.6) exhibe deux bandes d'absorption dans le visible. Ces bandes situées à 559 et 647 nm correspondent à des transitions électroniques d-d.

La connaissance du moment magnétique du complexe serait déterminante.

Pour la caractérisation de la géométrie de ce complexe, elle correspond probablement à une géométrie tétraédrique [14].

Les spectres électroniques des complexes à la Cystéine  $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  (Figure III.7) et à la Méthionine  $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$  (Figure III.8) exhibent une seule bande, respectivement à 758 et 589 nm. La présence de ces bandes pourrait être assignée au chevauchement des transitions  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ ,  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$  et  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ . Ces transitions sont caractéristiques d'une géométrie carrée plane des complexes [15].

### Complexes au nickel Ni(II)

Les spectres électroniques des ligands libres (Tyr et HMTA) affichent des bandes d'absorptions respectivement à 288 et 314 nm, ces bandes sont assignées aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \sigma^*$  respectivement.

Dans les spectres des complexes, ces bandes sont décalées vers de grands nombres d'onde (effet bathochrome), ceci indique que les ligands sont coordonnés à l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ .

Le spectre électronique du complexe à l'hexaméthylènetétramine montre une bande à 435 nm qui correspond à une bande de transfère de charge ligand-métal, et trois bandes à 507, 650 et 776 nm assignées aux transitions  ${}^2A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}$  et  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{1g}(P)$ .

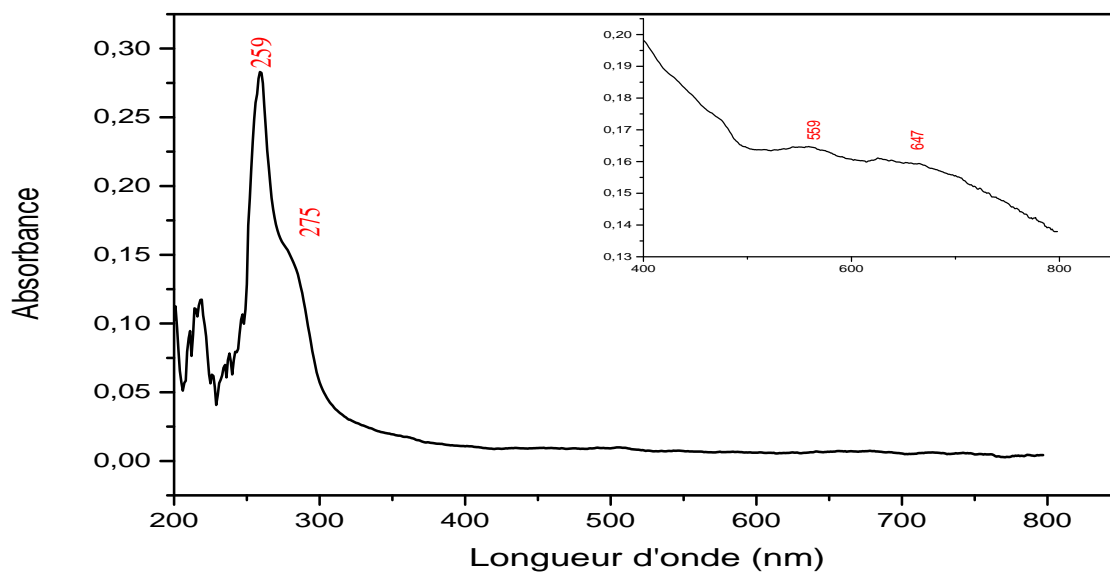
Ces bandes sont caractéristiques d'une configuration  $d^8$ . La géométrie proposée au complexe de Ni (II) est octaédrique [16].

Sur le spectre de la Tyr, on observe dans l'ultraviolet une bande à 288 nm, cette bande est caractéristique de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

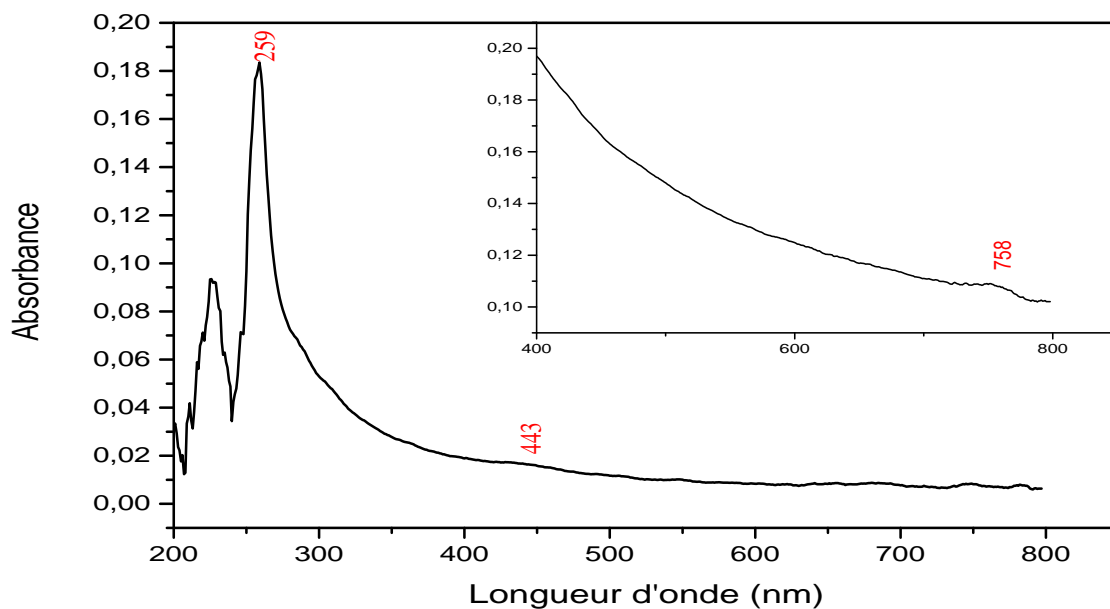
Sur le spectre du complexe, cette bande est localisée à 280 nm ce qui indique la présence de la Tyr dans le complexe.

Une autre bande, dans le visible est située à 611 nm ; Cette bande correspond à la transition d-d.

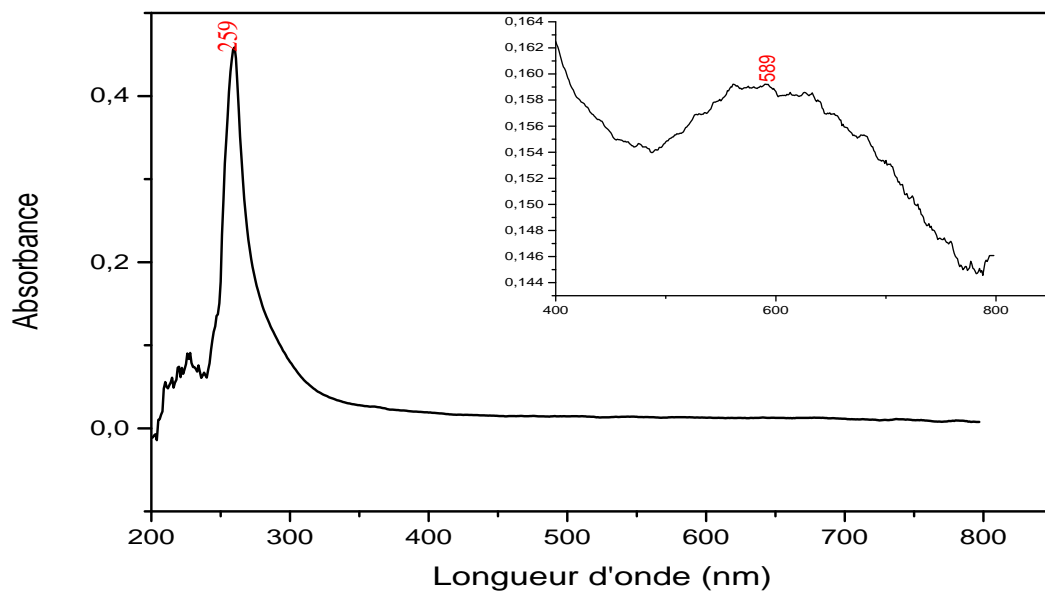
La valeur élevée de cette bande nous permet de proposer une géométrie tétraédrique pour le complexe.



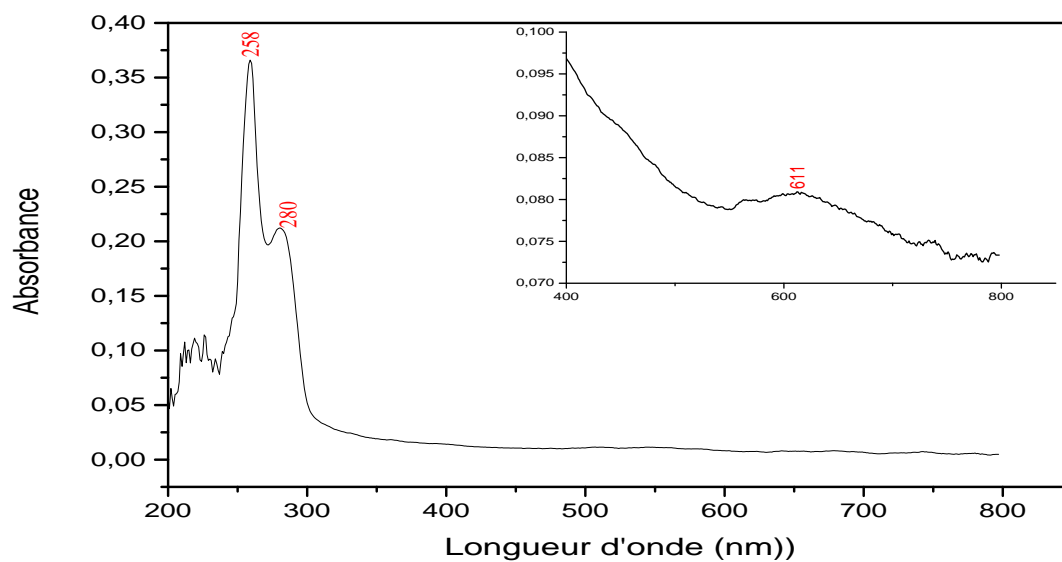
**Figure III.6 :** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$   $C=10^{-5}$  M



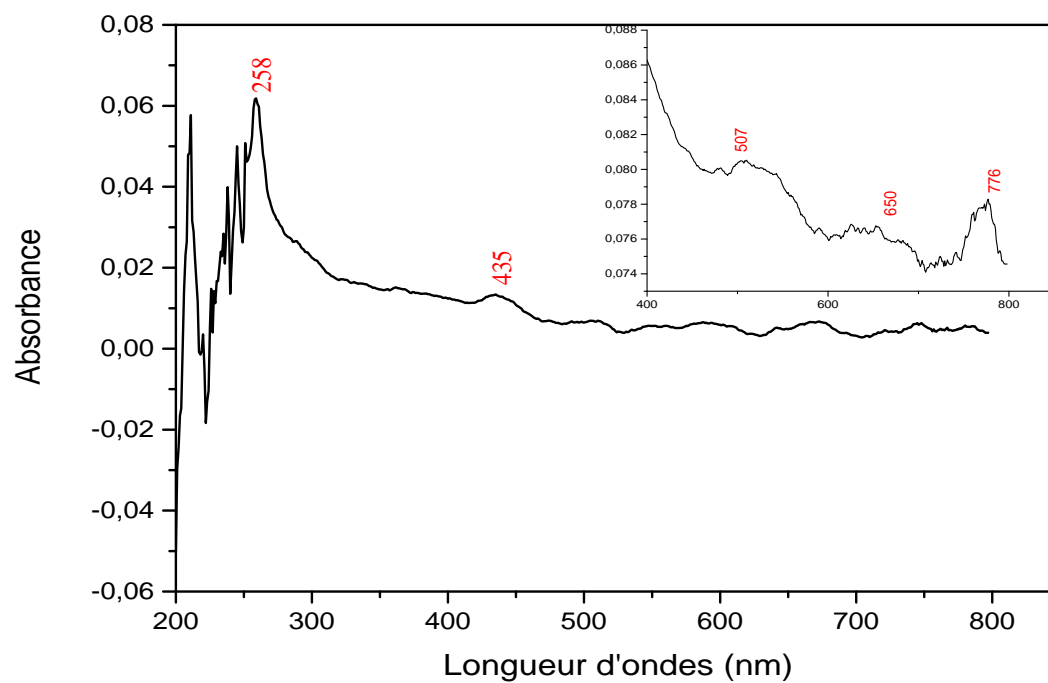
**Figure III.7 :** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$   
 $C=10^{-5}$  M



**Figure III.8** : Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 $C=10^{-5}$  M



**Figure III.9** : Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Ni}(\text{Tyr})_2]$   $C=10^{-5}$  M



**Figure III.10** : Spectre électronique d'absorption du complexe

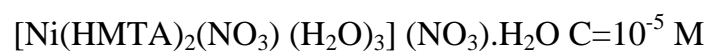


Tableau III.4 : Principales bandes d'absorption électriques des ligands

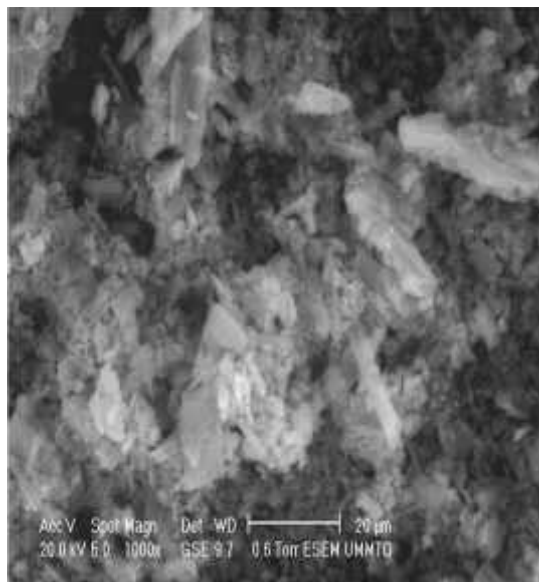
Ligands	Longueur d'onde (nm)	Transition électronique
Tyrosine	288	$\pi \rightarrow \pi^*$
Cystéine	300	$\pi \rightarrow \pi^*$
Méthionine	275	$\pi \rightarrow \pi^*$
Hexaméthylènetétramine	314	$n \rightarrow \sigma^*$

Tableau III.5 : Résultats des spectres d'absorption électroniques des complexes :

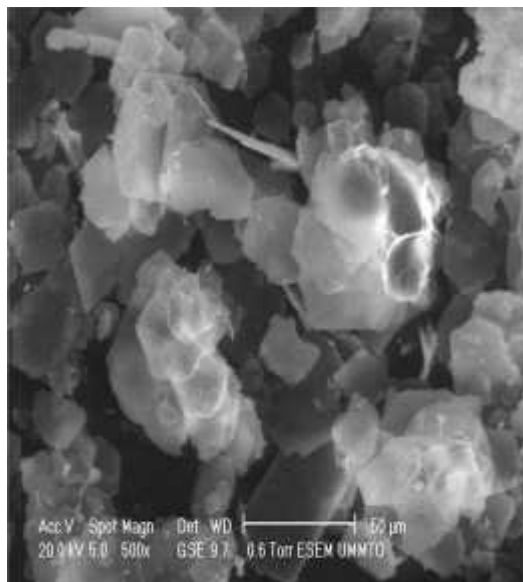
Ligand	Longueur d'onde (nm)	$\nu(\text{L. mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\epsilon(\text{cm}^{-1})$	Transition électronique
<b>[Cu(Tyr)<sub>2</sub>]</b>	259	23000	38610	$\pi \rightarrow \pi^*$
	275	15200	36364	$\pi \rightarrow \pi^*$
	559	16500	17889	Transition d-d
	647	15900	15456	Transition d-d
<b>[Cu(Cys)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]</b>	259	18200	38610	$\pi \rightarrow \pi^*$
	443	1600	22573	T.C
	758	10900	13193	Transition d-d Transition d-d
<b>[Cu(Met)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O</b>	259	45400	38610	$\pi \rightarrow \pi^*$
	589	16000	16978	Transition d-d
<b>[Ni(Tyr)<sub>2</sub>]</b>	258	36000	36000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	280	21100	21000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	611	8100	16367	Transition d-d
<b>Ni(HMTA)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>).H<sub>2</sub>O</b>	258	6100	38760	$n \rightarrow \sigma^*$
	435	1300	22989	T.C
	507	8000	19724	Transition d-d
	650, 776	(7700, 7800)	(15385, 12887)	Transition d-d

### III.3.3. L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB)

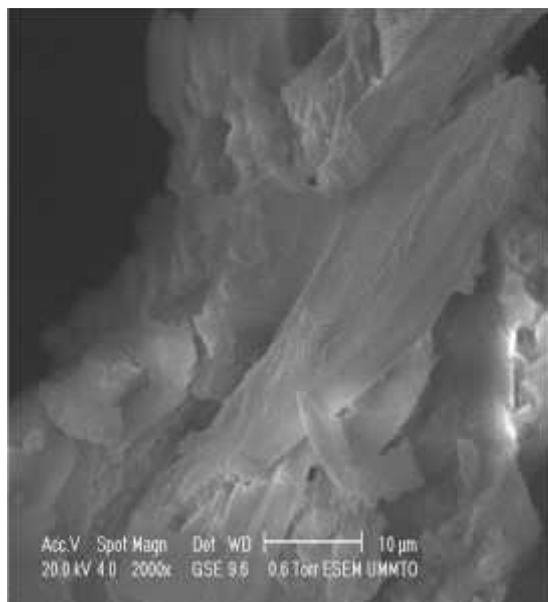
L'étude du MEB, nous a permis de révéler que les complexes synthétisés sont amorphes



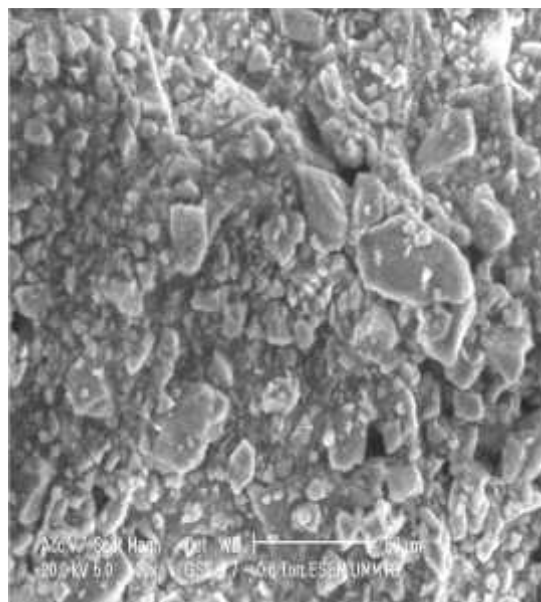
**Figure III.11** : Morphologie du Complexe  $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$



**Figure III.12** : Morphologie du Complexe  $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$



**Figure III.13** : Morphologie du complexe  $[\text{Ni}(\text{Tyr})_2]$



**Figure III.14** : Morphologie du complexe  $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

### Références bibliographiques

- [1] : Mansury D. Battoni. 1999. P. Bioinorganique catalysis. J. Bouwaman, E-, Eds ; MarcelDekker, Inc. : New York, U.S.A., 323-354.
- [2] : Bellamy L. J. 1996. The Infrared Spectra of complexes Molecules. 3<sup>th</sup> Ed. Wiley New York.
- [3] : Saxena V. K., Srivastava M. N., 1996. Synt. React. Inorg. Met. Org. Chem. 25. 166.
- [4] : Masoud M. S., Soayed A. A., Ali A. E., 2004. Spectrochemica , Acta. Part A, 60 1907-1915.
- [5] : Tabong Che D., Yufanyi D. M.,Paboudam A. G., Nchimi wono K., Bekindaka Eni D. et Agwara M. O. 2016. Synthesis, cristal structure and microbacterial properties of [Diaquabis (hexamethylenetetramine) diisothiocyanato-kN]nickel (II) complex, J.Hindawi, ID 5049781, 8,8, p.8.
- [6] : Agwara M. O., Yufanyi M. D., Foba-Tendo J. N., Atamba M. A. et Ndintah D. T. 2011. Synthesis, caracterisation and biological activities of Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexe of hexamethylenetetramine.
- [7] : Agwara M. O., Foba-Tendo J. N., Amah C., Yufany D.M., Ndosiri N. B. 2012. Thermogravimetri and antimicrobial properties of some divalent metal complexes of hexamethylenetetramine. J. Research pharmaceutical, Biological and chemical Sciences,3, 3, 95.
- [8] : Ndifon T. P., Agwara M. O., Paboudam D. M., Yufani, Ngoune J., Galindo A., Alvarez E., Mohamadou A.,2009. Sunthesis, caracterisation and crystal structure of a cobalt(II)-hexamethylenetetramine coordination polymer. Transition Met. Chem., 34,745-750.
- [9] : Aly H- ATTA, El-Ghamry A. M., Hamazaoui A. and Moamen S. 2015. Synthesis and spectroscopic investigation of ion oxid nano-particules for biomedical applications in the treatment of cancer celles. J. of Mol. Scien. 1086, 246-254.
- [10] : Ware D. C., Machie P. J. et Denny W. A. 1993. Polyhedron , 11,1371-1376.
- [11] : Mamdouh S., Mohamed F., Ramadan A. M., EL-Ashry G. M., 2008. Spectochemica Acta. Part A , 69, p 230.

## Références bibliographiques

---

- [12] : Failah H., Thaera A., AL-Shimiesawi M., et Omar Mohammed N. 2013. Synthesis and caracerisation of some essentielaminoacid metal complexes having biological activity. J. chemical and pharmaceutical Research, 5,10, 172-176.
- [13] : Gaggelli, E., D'amelio N., Gaggeli N., Valensin G., 2001, Chem. Biochem. 2, 524-529.
- [14] : Paen C., Tosi G., 1976, Acst. J. Chem. 29, 543.
- [15] : Tripathi P., Pal A., Tanick V., Pandry A.K., Singh J., Sigh N.K. 2007 J. Polyhedron 26, 2597-2602.
- [16] : Reddy P.R., Reddy M., 2000, Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci) vol. 12, 6, 593-600.

## ***CONCLUSION GÉNÉRALE***

### **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Dans ce manuscrit, nous avons effectué la synthèse et la caractérisation des complexes de Cu(II) et Ni(II) avec l'hexaméthylènetétramine et une série d'acides aminés.

La synthèse de ces complexes a été faite en milieu alcalin.

Les complexes synthétisés sont ensuite caractérisés par des techniques physico-chimiques et spectroscopiques.

Les complexes sont des solides stables à l'air et à température ambiante, leurs températures de fusion sont supérieures à 190 °C, ils ont des couleurs différentes (verte, bleue, violette).

Les mesures de la conductivité molaire indiquent que tous les complexes sont des non électrolytes.

L'étude des spectres IR des complexes a montré que le métal est coordonné aux acides aminés par le groupement carboxylique  $\text{COO}^-$  et/ou groupement amine  $\text{NH}_2$

La coordination de l'hexaméthylènetétramine s'est faite par l'atome d'azote (M-N)

L'étude des spectres UV-Visible des différents complexes a permis d'observer les différentes transitions dans l'ultraviolet et le visible, cette étude a permis aussi de comprendre l'environnement autour de l'ion central. Où la géométrie des complexes de Tyrosine  $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$   $[\text{Ni}(\text{Tyr})]$  sont probablement tétraédrique, une géométrie octaédrique est attribuée au complexe de l'HMTA  $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ . Les transitions apparues dans les spectres UV-visible  $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  et  $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$  sont caractéristiques d'une géométrie carrée plane

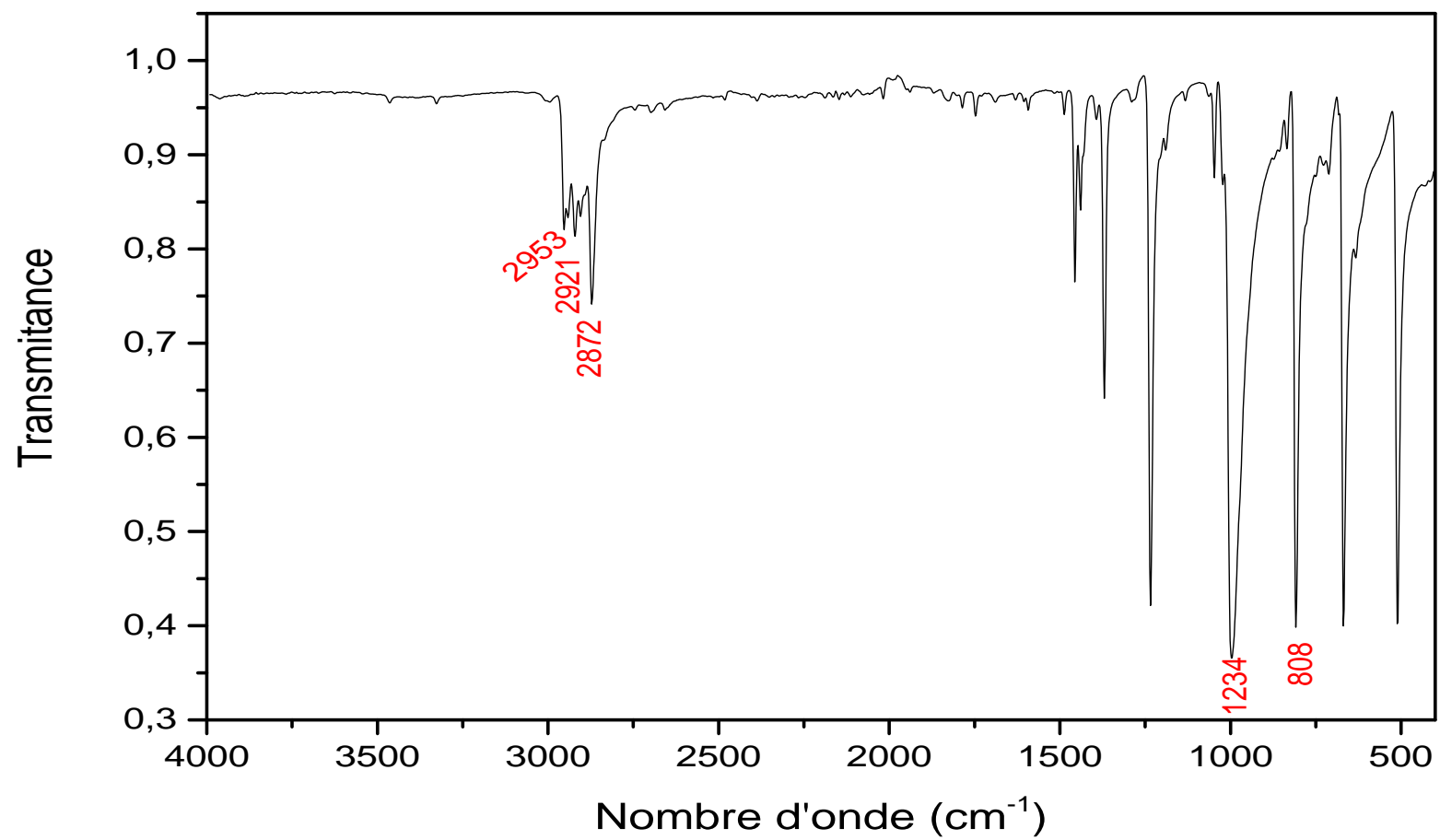
Le microscope électronique à balayage a permis de comprendre la morphologie qui est amorphe à l'ensemble des complexes synthétisés.

#### ***Perspective***

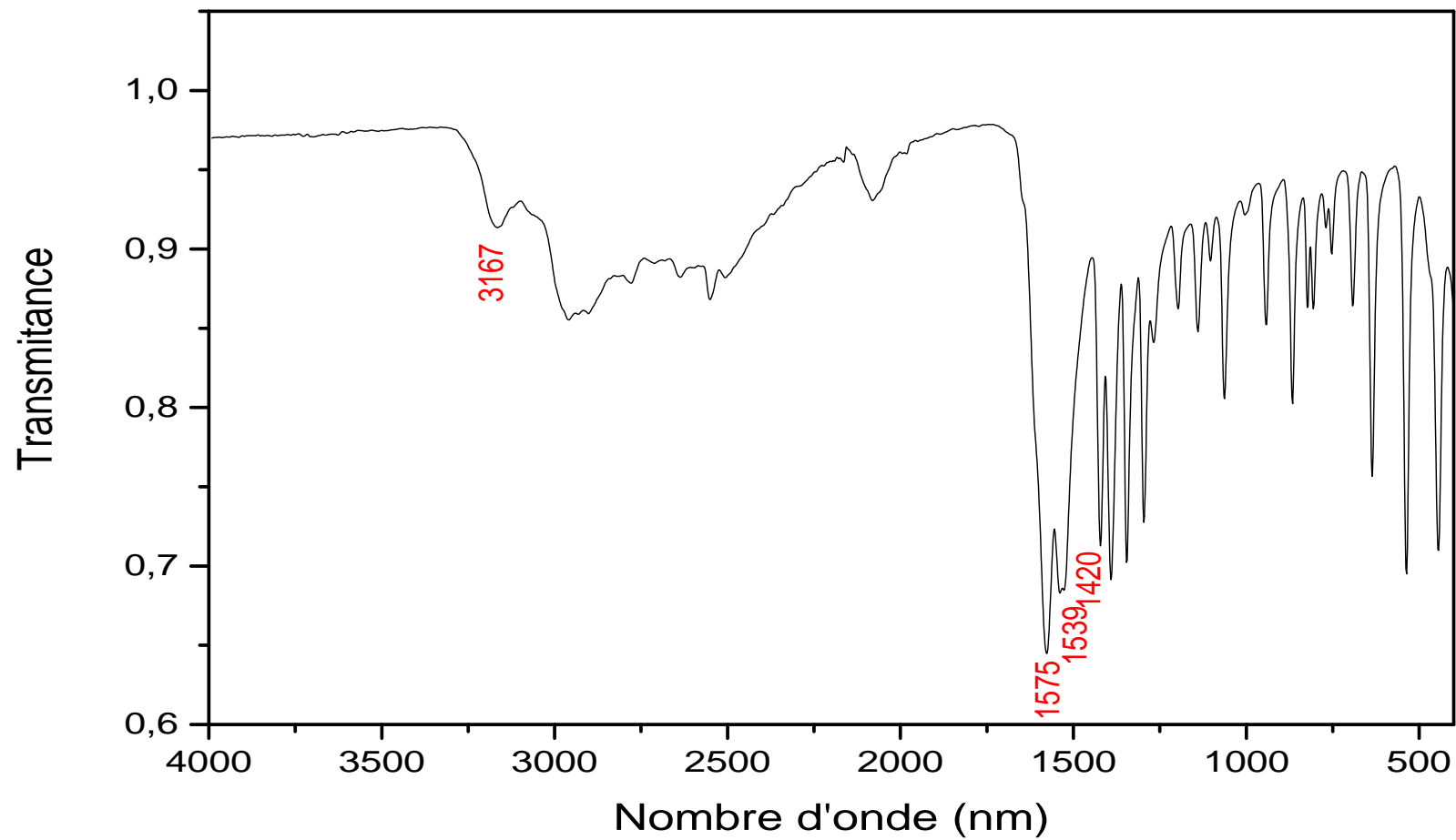
Comme perspectives à ce travail

Ces complexes méritent d'être étudiés de façon plus approfondie par des études électrochimiques et biologiques vu l'intérêt des acides aminés et de l'hexaméthylènetétramine.

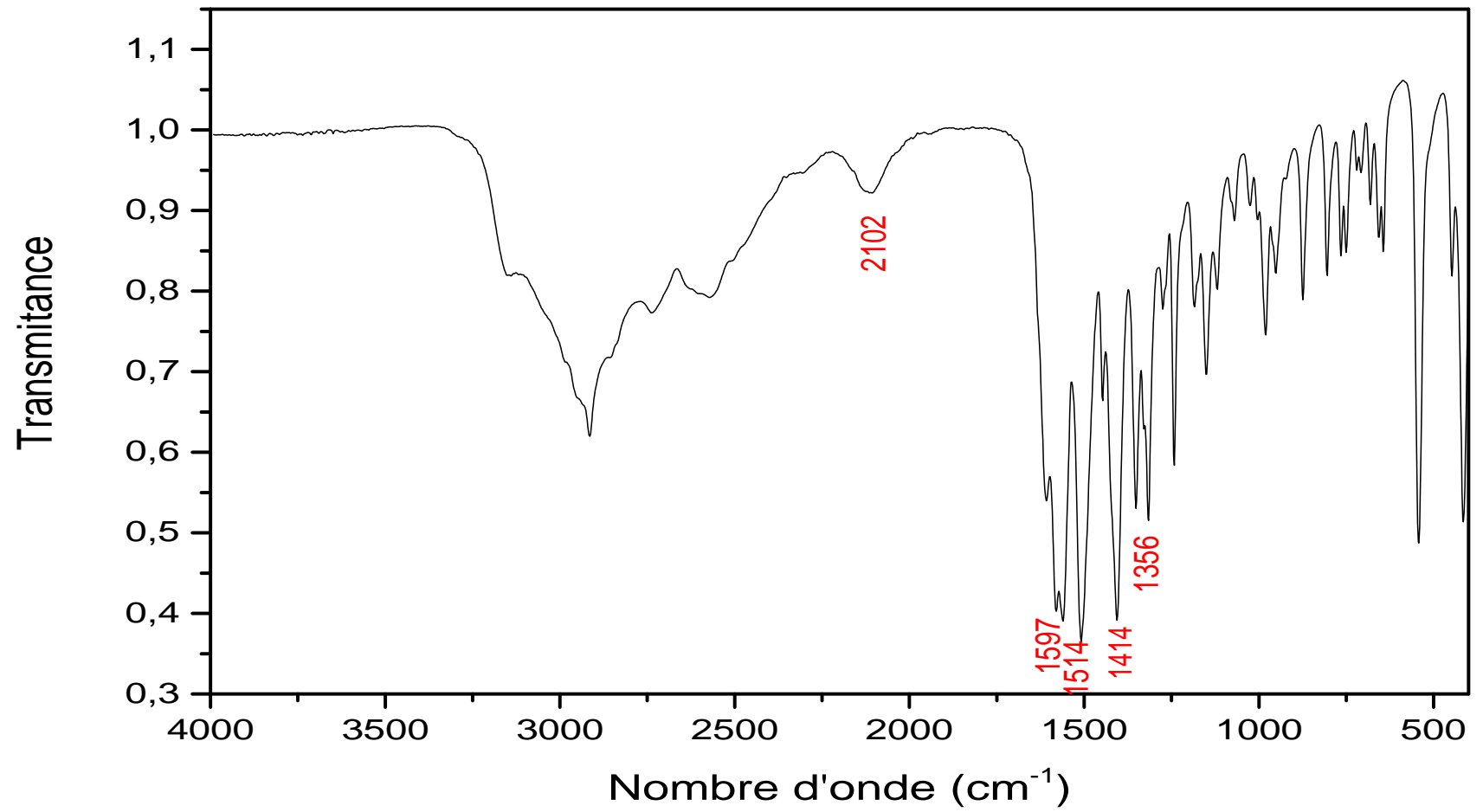
## ANNEXES



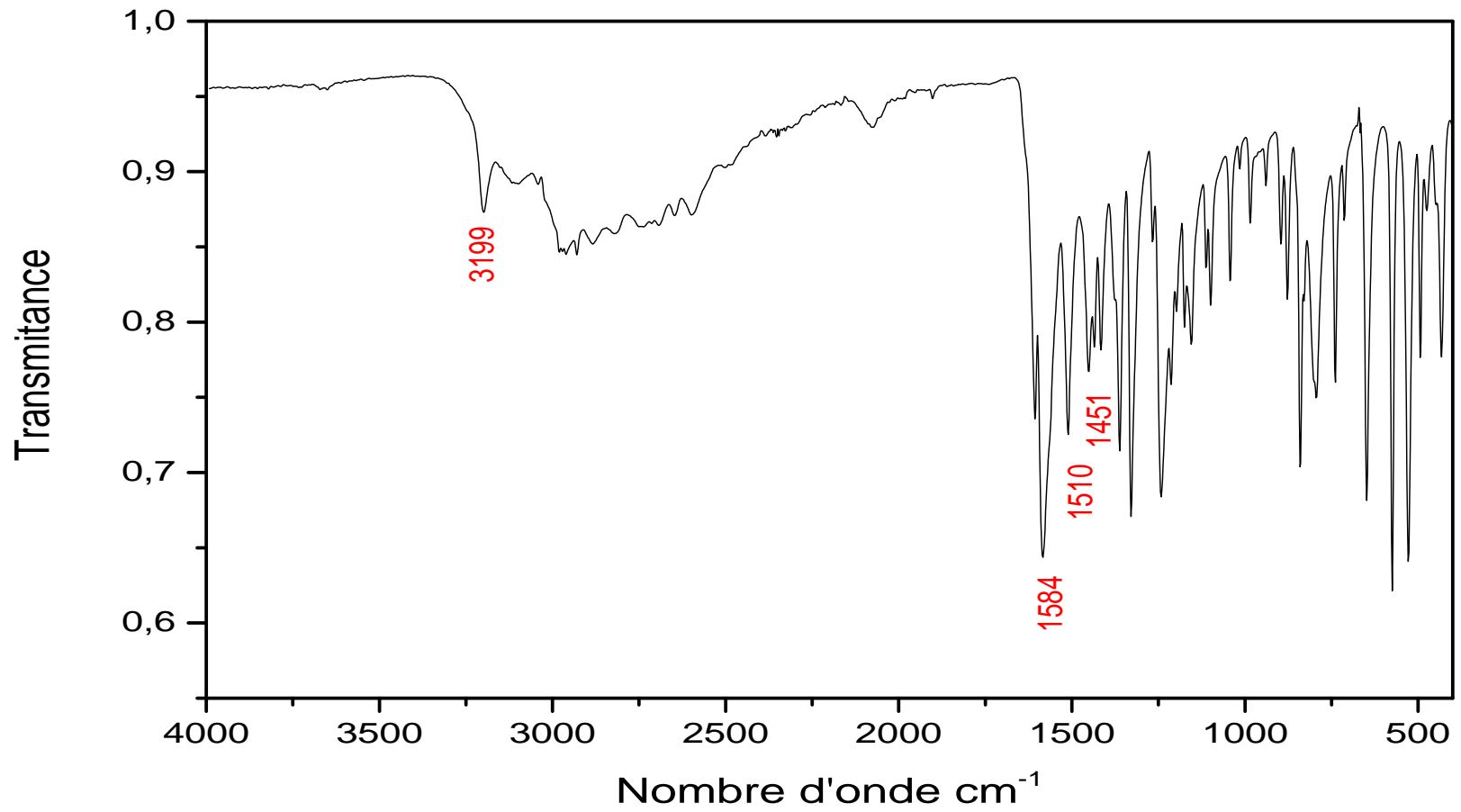
**Annexe 1** : Spectre IR du ligand Hexaméthylènetétramine



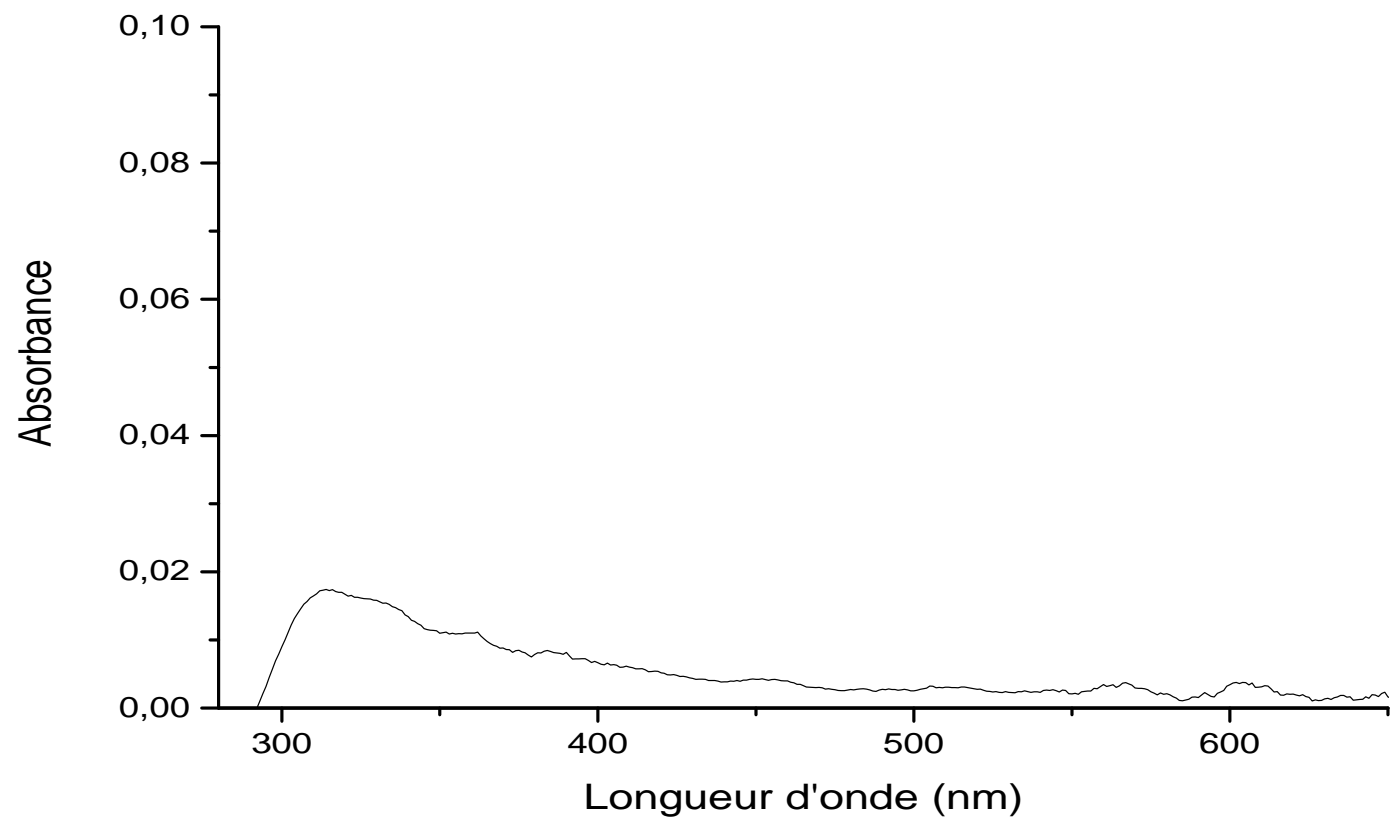
Annexe 2 : Spectre IR du ligand Cystéine



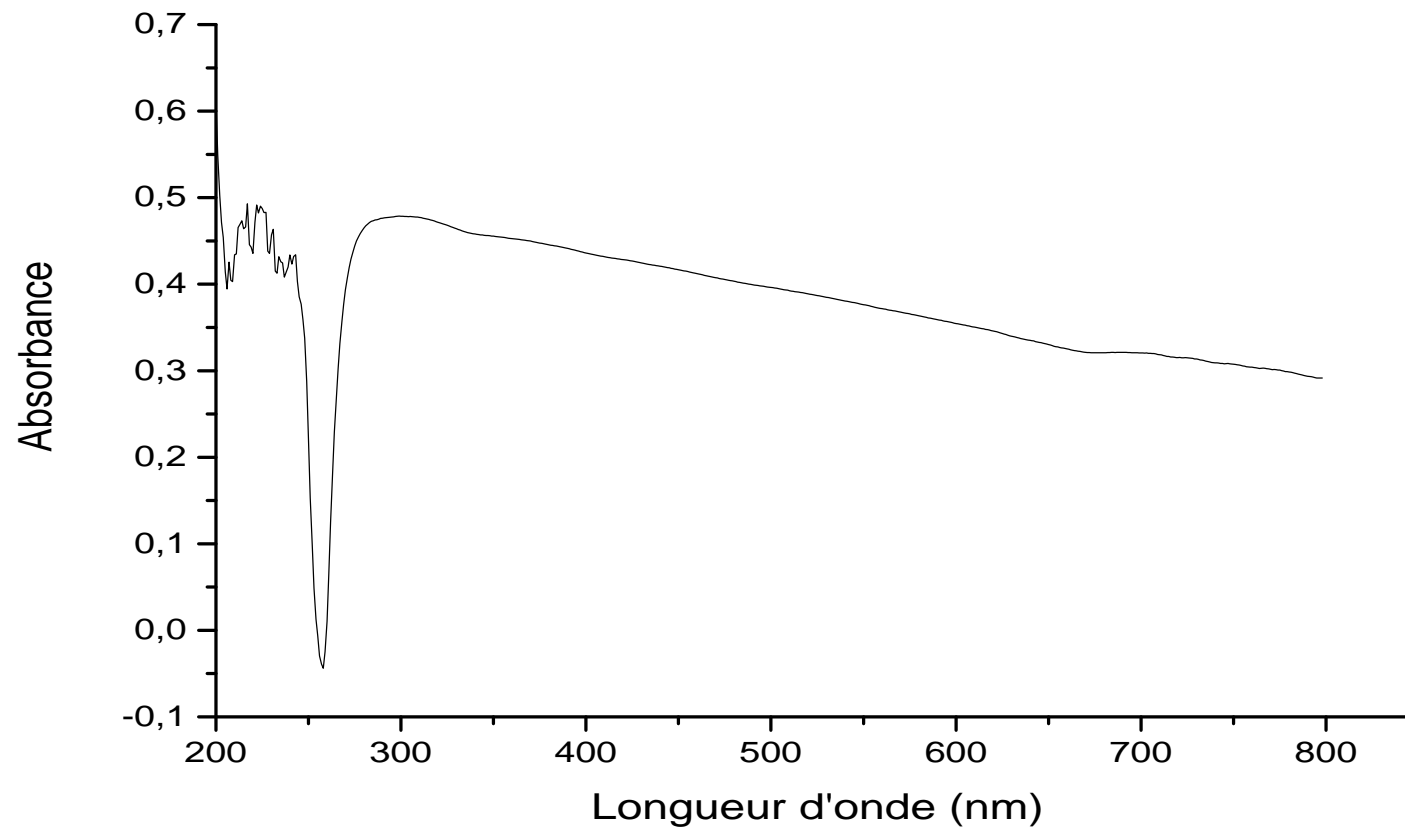
Annexe 3 : Spectre IR du ligand Méthionine



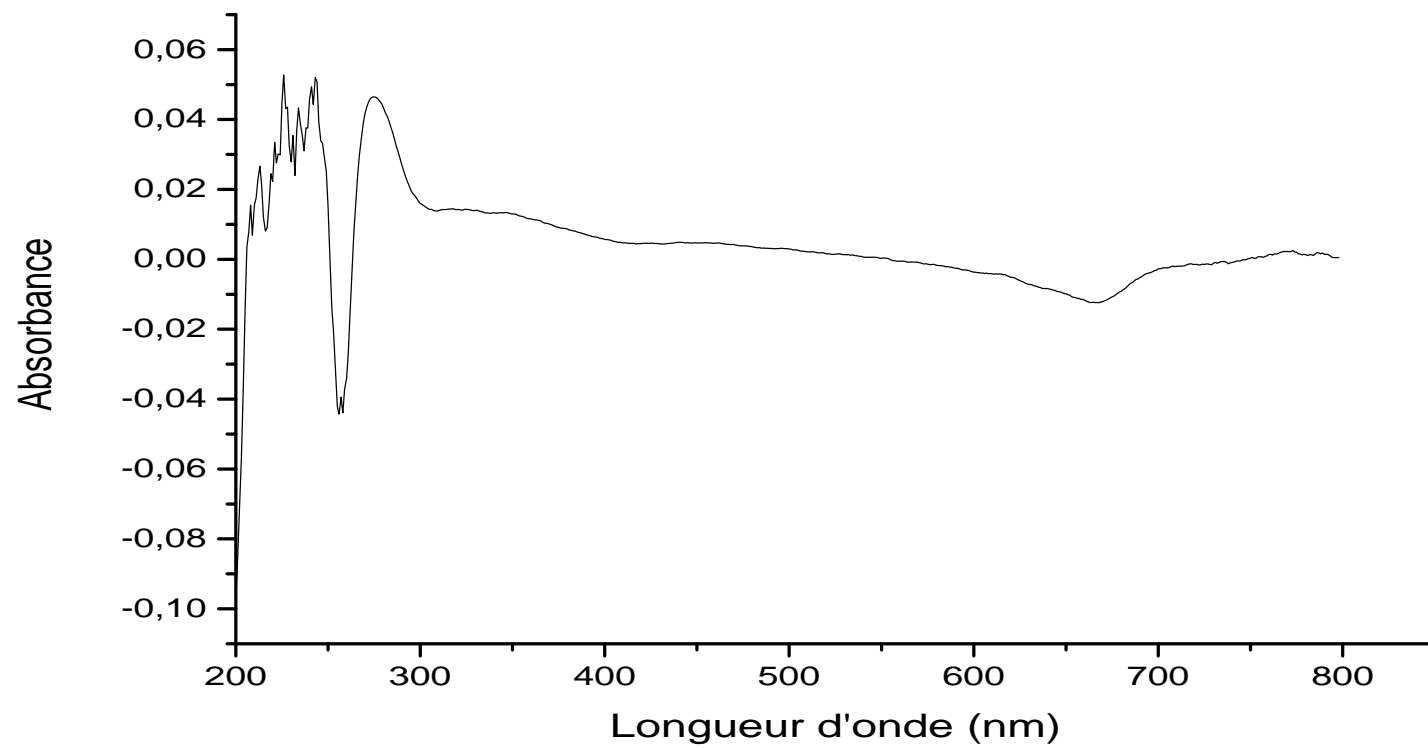
Annexe 4 : Spectre IR du ligand Tyrosine



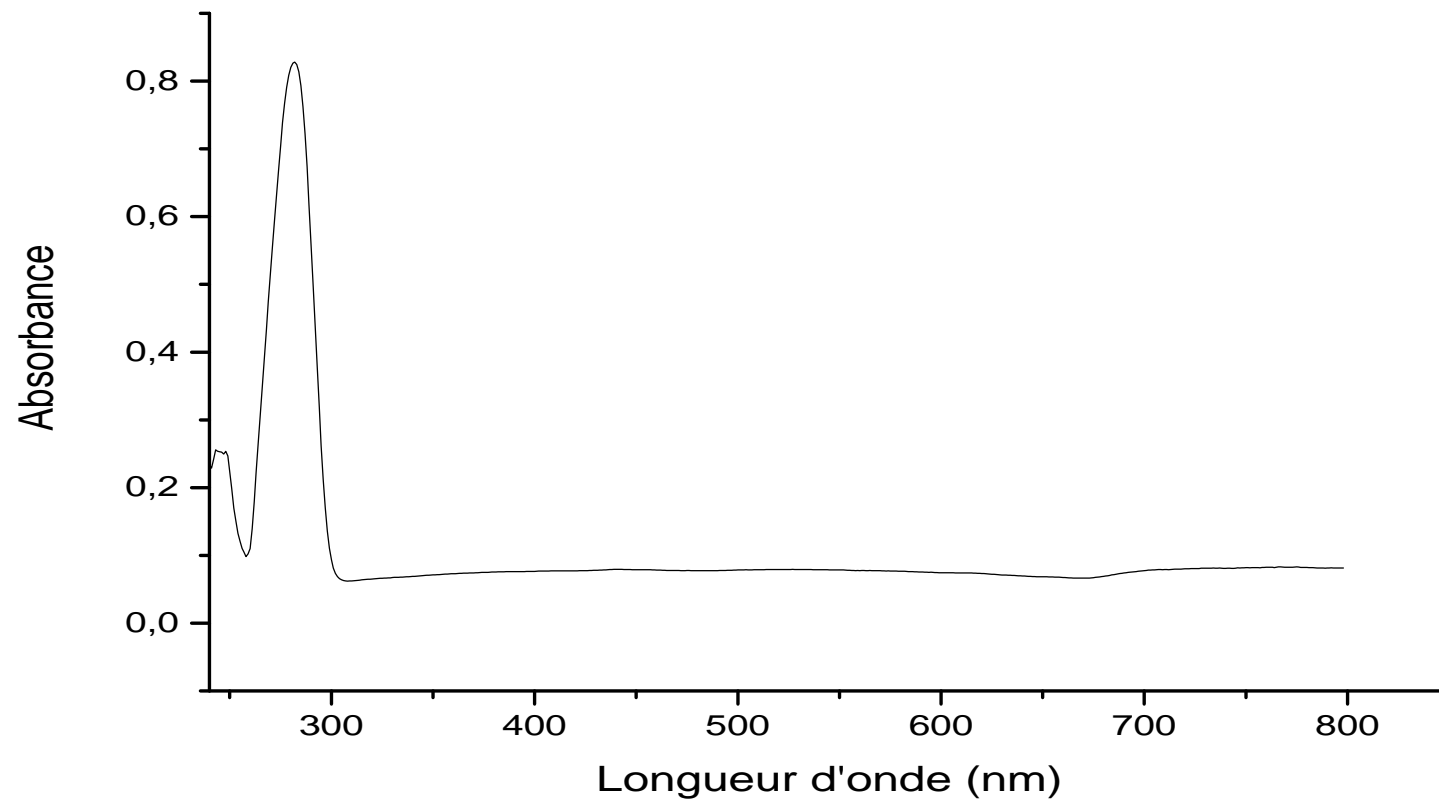
**Annexe 5** : Spectre UV-Visible du ligand Hexaméthylènetétramine dans le DMSO,  $10^{-3} \text{ M}$



**Annexe 6** : Spectre UV-Visible du ligand Cystéine dans le DMSO,  $10^{-3}$ M



**Annexe 7** : Spectre UV-Visible du ligand Méthionine dans le DMSO,  $10^{-3}M$



**Annexe 8** : Spectre UV-Visible du ligand Tyrosine dans le DMSO,  $10^{-3} M$

## Résumé

L'objet de cette étude est la synthèse et la caractérisation de complexes de Cu(II) et Ni(II) avec l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et une série d'acides aminés par précipitation. Ces complexes ont été synthétisés à l'aide d'un dispositif de chauffage à reflux. Ils ont été ensuite caractérisés par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques : Point de fusion, analyses conductimétrique et spectroscopique d'absorption atomique, IR, UV-visible et le MEB. Les complexes obtenus sont des poudres de couleurs différentes, très stables à température ambiante, leurs formules sont les suivantes :  $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{Tyr})_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ . Ces complexes sont aussi des non électrolytes. L'étude par spectroscopie IR a permis de mettre en évidence la coordination de l'hexaméthylènetétramine et des acides aminés utilisés. L'étude spectroscopique UV-visible a permis de proposer une géométrie octaédrique pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ , une géométrie carrée plane pour les complexes  $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  et  $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  et pour les complexes de tyrosine  $[\text{Ni}(\text{Tyr})_2]$   $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$  une géométrie tétraédrique. La spectroscopie MEB révèle que les complexes sont amorphes.

**Mots clés** : Cu (II), Ni (II), hexaméthylènetétramine, synthèse, méthode spectroscopique, Acides aminés.

## Abstract

The aim of this study is the synthesis and carcterisation of Cu(II) and Ni(II) complexes with hexamethylenetetramine (HMTA), Cysteine (Cys) and Tyrosine (Tyr). These last have been synthetised using a refluxing device. Then, they were characterised by differents methods of physicochemical analysis : melting point, solubility tests, pH, conductivity analysis and spectroscopic methods atomic ; absorption spectroscopic, infrared (IR), UV-visible and SEM. The complexes obtained are of different color powders, very stable at ambient temperature, they are of the following formulas :  $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ,  $[\text{Ni}(\text{Tyr})_2]$  and  $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ . The complexes obtained are no electrolytic. The IR studies helped to highlight the coordination of HMTA and amino acids useful. UV-visible study notes the octahedral geometry for the complex  $[\text{Ni}(\text{HMTA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ , square plane geometry for complexes  $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  and  $[\text{Cu}(\text{Met})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , finely tetrahedral geometry for the Tyrosine complexes  $[\text{Ni}(\text{Tyr})_2]$   $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$ . The SEM spectroscopic data showed that the complexes has an amorphous structure

**Keywords** : Cu(II), Nil(II), hexamethylenetetramine, synthesis, spectroscopic method, amino acid.