

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

Présenté par : MOKHTARI Roza

SUJET

**Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II) et de Ni(II)
avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série
d'acides aminés et des bases azotées**

Soutenu publiquement, devant le jury d'examen composé de :

| | | |
|---------------------|--------------------------------------|------------|
| Mr. KADRI Abdelaziz | Professeur ; UMMTO | Président |
| Mr. ADKHIS Ahmed | Maitre de Conférences A ; UMMTO | Rapporteur |
| Mr. SAHMOUNE Amar | Professeur ; UMMTO | Examineur |
| Mr. ALIOUAT Mohamed | Professeur ; Université de Boumerdes | Examineur |
| Mme. KLALECHE Lynda | Maitre de Conférences B ; UMMTO | Examineur |

Soutenu le 02/01/ 2012

Liste des abréviations et symboles

Ade : adénine

A : ampère

°C : Degrés Celsius

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: chlorure de cuivre (II) dihydraté

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: nitrate de cuivre (II) trihydraté

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: sulfate de cuivre (II) pentahydraté

DMSO : diméthylsulfoxyde

en : éthylènediamine

ECS : Electrode au calomel saturé

g : gramme

Glu : acide glutamique

Gua : guanine

h : heure

H_2dmg : diméthylglyoxime

His : histidine

IR : Infra-Rouge

L M : ligand-métal

Lys : lysine

M : mole par litre

Met : méthionine

ml : Millilitre

mmol : millimole(s)

NaOH : Hydroxyde de sodium

NaClO_4 : perchlorate de sodium.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: nitrate de nickel (II) hexahydraté

nm : nanomètre

Ox : oxydant

Ω : ohm

P.F : point de fusion

pHi : pH isoélectrique

Red : reducteur

R : rendement

S : siemens

T : température

Thr : thréonine

Trp : tryptophane

Tyr : tyrosine

UV : ultra-violet

Λ_M : conductivité molaire

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Chimie de Coordination de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur ADKHIS Ahmed Maître de Conférences de l'Université de Tizi ouzou, de m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour avoir suivi avec intérêt et enthousiasme l'avancement de mes travaux, pour m'avoir aidée, soutenue tout au long de ces deux années.

J'exprime ma profonde gratitude à monsieur KADRI Abdelaziz, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur SAHMOUNE Amar, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, et Monsieur ALIOUAT Mohamed, Professeur à l'Université de Boumerdes, pour avoir accepté de juger ce travail. Leur présence à ce jury est un honneur et je leur en suis très reconnaissante.

Je remercie vivement Madame KLALECHE Lynda, Maître de Conférences de l'Université de Tizi ouzou pour l'honneur qu'elle me fait d'examiner ce travail.

Que les membres du laboratoire d'électrochimie et corrosion, et ceux de l'équipe du prof. SAHMOUNE Amar, laboratoire d'analyse élémentaire et chimie appliquée, trouvent dans cet espace mes sincères remerciements pour avoir été toujours serviable à mon égard.

Merci enfin à toutes les personnes que j'ai rencontrées au laboratoire et à toutes les personnes extérieures du laboratoire qui m'ont aidé directement et indirectement.

Dieu, je te remercie...

A mes parents

A mes frères et ma sœur

A mes amis

SOMMAIRE

| | |
|-----------------------------------|----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
|-----------------------------------|----------|

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|---|----|
| I.1. Ligands formant les complexes du nickel(II) et du cuivre(II)..... | 3 |
| I.1.1. Acides aminés..... | 3 |
| A. Généralités..... | 3 |
| B. Classification des acides aminés selon les caractéristiques de leur chaîne latérale..... | 3 |
| C. Propriétés physico-chimiques des acides aminés..... | 7 |
| D. Solubilité et point de fusion des acides aminés..... | 8 |
| E. Domaine d'utilisation des acides aminés..... | 9 |
| I.1.2. Bases azotées..... | 9 |
| I.1.3. Diméthylglyoxime..... | 11 |
| I.1.4. Éthylènediamine..... | 11 |
| I.2. Caractéristiques des éléments cuivre (II) et nickel (II)..... | 12 |
| I.3. Complexes de cuivre(II) et de nickel(II)..... | 14 |

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

| | |
|---|----|
| II.1. Dispositif de synthèse des complexes..... | 16 |
| II.2. Techniques de caractérisation..... | 17 |
| II.2. A. Spectrométrie d'absorption atomique..... | 17 |
| II.2.B. Analyse élémentaire..... | 18 |
| II.3.C. Conductimétrie..... | 18 |
| II.2.D. Spectrométrie infrarouge(FTIR)..... | 19 |
| II.2.E. La spectrophotométrie UV-Visible..... | 19 |
| II.3. Point de fusion..... | 19 |
| II.4. Voltampérométrie cyclique..... | 19 |

CHAPITRE III

SYNTHESE, CARACTERISATION ET COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES DU CUIVRE (II)

| | |
|---|----|
| III.1. Synthèses des complexes..... | 23 |
| III.2. Propriétés physique et analytique des complexes..... | 25 |
| III.3. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques..... | 27 |
| III.3.1. Spectrométrie Infrarouge..... | 27 |
| III.3.2. La spectrophotométrie UV-Visible..... | 37 |
| III.4. Comportement électrochimique des complexes..... | 43 |

CHAPITRE IV

SYNTHESE, CARACTERISATION ET COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES DU NICKEL (II)

| | |
|--|----|
| IV.1. Synthèses des complexes..... | 49 |
| IV.2. Propriétés physique et analytique des complexes..... | 48 |
| IV.3. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques..... | 52 |
| IV.3.1. Spectrométrie Infrarouge..... | 52 |
| IV.3.2. La spectrophotométrie UV-Visible..... | 59 |
| IV.4. Comportement électrochimique des complexes..... | 62 |

| | |
|--------------------------|----|
| CONCLUSION GENERALE..... | 69 |
|--------------------------|----|

| | |
|----------------------------------|----|
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 71 |
|----------------------------------|----|

| | |
|-------------|----|
| ANNEXE..... | 76 |
|-------------|----|

Introduction générale

Les complexes de métaux de transition ont été largement étudiés dans le passé. Durant les quatre dernières décennies les chimistes ont commencé à se rendre compte que beaucoup de molécules biochimiques sont des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques coordonnés à des groupements organiques parfois volumineux et complexes.

Les acides aminés, qui représentent l'unité des protéines saisissent l'attention parce qu'ils peuvent se lier à des cations métalliques comme d'autres ligands organiques riches en sites de coordination (un ou deux groupes carboxyles, groupe aminé), en plus, leur mode de coordination est flexible (ligands monodentate, bidentate ou tridentate) [1]. Les complexes métalliques d'acides aminés jouent un rôle important dans le domaine de la chimie bio-inorganique. La coordination de métaux avec des acides aminés a fait l'objet d'un grand nombre d'études car ce sont des systèmes simples pouvant servir de modèle des systèmes métalloprotéiniques. Leurs propriétés physiques (structures cristallines, propriétés optiques, structure électronique et propriétés magnétiques) ont été largement décrites. L'étude de leurs propriétés thermodynamiques en solution aqueuse a fait également l'objet d'un grand nombre de travaux [2].

Les acides aminés forment des molécules protéiques. Les protéines remplissent des fonctions d'importance vitale dans les organismes vivants végétaux ou animaux.

Les ions métalliques jouent un rôle essentiel à un certain stade de l'expression génétique (réplication, transcription ; traduction). Ils favorisent l'interaction des protéines avec des acides nucléiques par la formation des complexes ternaires. Les ions métalliques ont également un effet important sur la stabilité conformationnelle des acides nucléiques en solution. En leur absence, les liaisons hydrogène dans les acides nucléiques sont perturbées ce qui provoque une déstabilisation de leur structure [3]. Des complexes ternaires de métaux de transition avec des bases et des acides nucléiques et d'autres ligands comme 1,10-phénanthroline , 2,2-dipyridyl, acides aminés, acide sulfosalicyclique, *N, N'*-tétraméthylène éthylènediamine ont été aussi synthétisés et caractérisés[4].

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 [5]. L'éthylènediamine est le plus simple des polyamines, il se comporte comme un ligand bidentate qui peut former deux

liaisons de coordination avec un atome de métal par les deux doublets d'électrons libres des deux atomes d'azotes [6].

Les ligands dioxime réagissent avec plusieurs ions métalliques du tableau périodique. Ils sont connus grâce au rôle important qu'ils jouent en chimie analytique. Ils forment également des complexes solides neutres et stœchiométriques [7].

Les ions métalliques comme le cuivre et le nickel sont parmi les éléments essentiels présents dans beaucoup d'espèces, en l'occurrence les protéines. Cependant, un excès de ces ions dans l'organisme humain peut nuire gravement à la santé. Le cuivre(II) et le nickel(II) sont capables de réagir avec des ligands mono-, bi- et polydentés pour former des composés complexes avec diverses applications (environnementale, biologique et médecine).

Dans la littérature, beaucoup de travaux ont été effectués sur les complexes de métaux de transition avec des acides aminés, l'éthylènediamine et des bases puriques et pyrimidiques, comme ligands.

Cependant, dans notre recherche bibliographique, nous avons constaté que très peu de travaux ont été réalisés sur la synthèse de complexes mixtes, en particulier de cuivre et de nickel coordonnés à des acides aminés-éthylènediamine, ou acides aminés-base purique, ou pyrimidique ou encore éthylènediamine-base purique ou pyrimidique.

Nous nous sommes proposé d'effectuer la synthèse et la caractérisation des complexes solides de Cu (II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés, des bases puriques et des complexes solides de Ni (II) avec l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et d'adénine par une réaction d'addition.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres

Le premier est consacré à une recherche bibliographique visant à mieux comprendre le sujet.

Le deuxième chapitre comporte les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des complexes.

Le troisième chapitre renferme la synthèse, la caractérisation et l'étude électrochimique des complexes du cuivre (II).

En dernier, le quatrième chapitre comporte la synthèse, la caractérisation et l'étude électrochimique des complexes du nickel (II).

Étude bibliographique

I.1. Ligands formant les complexes du nickel(II) et du cuivre(II).

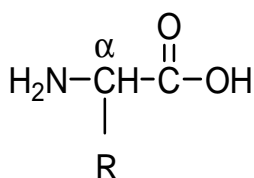
I.1.1. Acides aminés

A. Généralités

Les acides aminés sont considérés comme des principaux agents complexant dans les milieux tampons d'ions métalliques et sont utilisés comme agents chélateurs analytique [8]

Parmi toutes les structures possibles d'acides aminés, les acides α -aminés présentent un intérêt particulier : ils jouent un rôle fondamental dans la constitution des tissus et dans les processus chimiques du vivant [9].

Les acides aminés, dérivés d'une hydrolyse de protéines présentent tous une structure similaire. Ils sont constitués d'une fonction acide carboxylique et d'une fonction amine reliées entre elles par un carbone, appelé carbone *alpha* qui est un carbone asymétrique (à l'exception de la glycine). Les acides aminés sont donc des molécules chirales. Ce $C\alpha$ est substitué par un hydrogène et une chaîne que l'on appelle chaîne latérale qui donne son identité à chacun des acides aminés (Fig.1) [10].



Acide α -aminé

Fig. I.1. Structure générale des acides aminés. Le groupement R représente la chaîne latérale.

B. Classification des acides aminés selon les caractéristiques de leur chaîne latérale

Les α -amino acides à partir desquels toutes les protéines sont construites sont au nombre de vingt. Ils se différencient les uns des autres par la nature de leur chaîne latérale (R). Chaque acide aminé aura des propriétés chimiques particulières qui seront déterminées par les caractéristiques de sa chaîne latérale [11].

Dans le répertoire des α -amino acides, selon la nature de la chaîne latérale [11,12], on distingue trois groupes :

❖ Les chaînes latérales des α -amino acides apolaires

Elles sont de nature *aliphatique* : glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, méthionine et proline, ou *aromatique* : phénylalanine et tryptophane ; elles sont donc très *hydrophobes*. Les chaînes latérales de l'*alanine*, de la *valine*, de la *leucine* et de l'*isoleucine* sont de plus en plus volumineuses, ce qui s'accompagne d'un caractère hydrophobe croissant. La *méthionine* possède un atome de soufre nucléophile. Ce dernier possède des propriétés chimiques supplémentaires en raison de ses doublets électroniques capables de se lier à des métaux.

La *proline* diffère des 19 autres α -amino acides par le fait que sa chaîne latérale est liée au carbone α mais aussi à l'azote du groupe α -amine, il en résulte la formation d'un hétérocycle pyrrolidine. La proline est donc un α -imino acide puisqu'elle possède un groupe amine secondaire et non plus primaire.

La *phénylalanine* par son groupe benzyle et le *tryptophane* par son double cycle indole peuvent s'associer par recouvrement de leur nuage électronique π à d'autres composés possédant comme eux un cycle aromatique.

❖ Les chaînes latérales des α -amino acides polaires non ionisables

Elles présentent des groupes fonctionnels *hydroxyle*, *sulfhydryle* ou *amide*. Les hydroxyles de la *sérine* et de la *thréonine*, comme ceux des alcools primaires ou secondaires, sont polaires et très peu ionisables. La thréonine, comme l'isoleucine a deux centres de chiralité. L'hydroxyle phénolique de la *tyrosine* est plus ionisable ($pK_a=10.5$) que les hydroxyles primaire ou secondaire de la sérine ou de la thréonine et rend la tyrosine moins hydrophobe que la phénylalanine. Bien que la chaîne latérale de la *cystéine* soit assez hydrophobe, son sulfhydryle qui est légèrement ionisable ($pK_a=8.4$) lui confère une grande réactivité. Elle peut former des liaisons hydrogène avec des atomes d'oxygène ou d'azote ; elle peut aussi perdre son proton et devenir un ion thiolate chargé négativement.

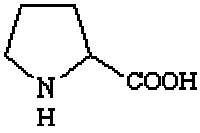
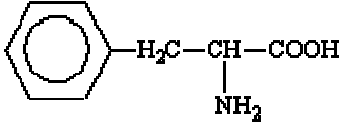
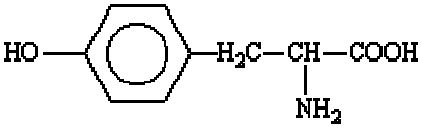
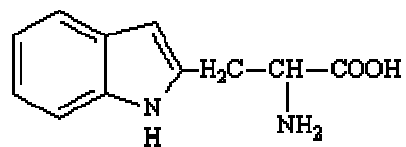
L'*asparagine* et la *glutamine* sont les amides des acides aspartique et glutamique. Le groupe amide ne se s'ionise pas ; il est peu réactif, mais il est polaire et peut jouer le rôle d'accepteur ou de donneur dans des liaisons hydrogène.

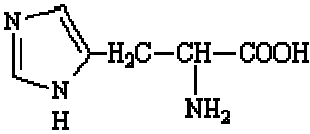
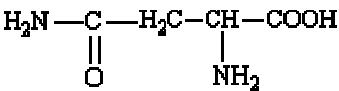
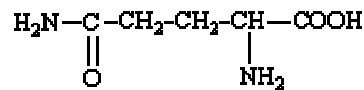
❖ Les chaînes latérales des α -amino acides polaires ionisables

Elles possèdent des groupes fonctionnels dont la charge en milieu aqueux est fonction du pH. Elles sont aussi très hydrophiles. Les chaînes latérales de l'acide *aspartique* et de l'acide *glutamique* se terminent respectivement par un groupe β - ou γ -carboxyle. Les chaînes latérales de la *lysine*, de l'*arginine* et de l'*histidine* se terminent par des groupes azotés basiques. Celle de la lysine possède un groupe ϵ -amine primaire, celle de l'arginine un groupe guanidine et celle de l'histidine un hétérocycle imidazole. La chaîne latérale imidazole est un catalyseur nucléophile extrêmement efficace. Dans sa forme non ionisée, l'azote portant l'hydrogène est un électrophile et un donneur de proton dans une liaison hydrogène tandis que l'autre azote est un nucléophile et un accepteur de proton dans une liaison hydrogène.

Tableau I.1. Tableau regroupant les vingt acides aminés naturels les plus courants

| Acides α -aminés | Nom | Code | Masse molaire (g .mol ⁻¹) | pHi | pKa (COOH) | pKa (NH ₃ ⁺) |
|--|------------|------|---------------------------------------|------|------------|-------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | glycine | Gly | 75.07 | 6.06 | 2.35 | 9.78 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Alanine | Ala | 89.09 | 6.01 | 2.35 | 9.87 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | Valine | Val | 117.15 | 6.00 | 2.39 | 9.74 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | Leucine | Leu | 131.17 | 6.06 | 2.33 | 9.74 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | Isoleucine | Ile | 131.17 | 6.05 | 2.32 | 9.76 |

| | | | | | | |
|--|---------------------|-----|--------|------|------|-------|
| $\begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Sérine | Sér | 105.09 | 5.68 | 2.19 | 9.21 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | Thréonine | Thr | 119.12 | 5,60 | 2.09 | 9.10 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Méthionine | Met | 149.21 | 5.74 | 2.13 | 9.28 |
| $\begin{array}{c} \text{HS}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Cystéine | Cys | 121.16 | 5.05 | 1.92 | 10.70 |
|  | Proline | Pro | 115.13 | 6.30 | 1.95 | 10.64 |
|  | Phénylalanine | Phé | 165.19 | 5.49 | 2.20 | 9.31 |
|  | Tyrosine | Tyr | 181.19 | 5.64 | 2.20 | 9.21 |
|  | Tryptophane | Trp | 204.23 | 5.89 | 2.46 | 9.41 |
| $\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | acide Aspartique | Asp | 133.10 | 2.85 | 1.99 | 9.90 |
| $\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | acide Glutamique | Glu | 147.13 | 3,15 | 2.10 | 9.47 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-(\text{H}_2\text{C})_4-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Lysine | Lys | 146.19 | 9,60 | 2.16 | 9.06 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{HN}-(\text{H}_2\text{C})_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | Arginine | Arg | 174.20 | 11.2 | 1.82 | 8.99 |

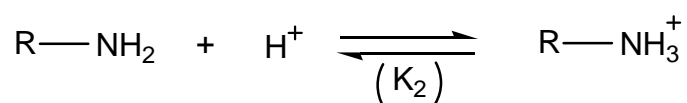
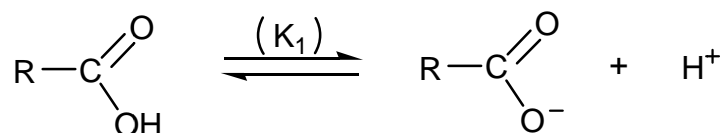
| | | | | | | |
|---|------------|-----|--------|------|------|------|
|  | Histidine | His | 155.16 | 7.60 | 1.80 | 9.33 |
|  | Asparagine | Asn | 132.12 | 5.41 | 2.14 | 8.72 |
|  | Glutamine | Gln | 146.15 | 5.65 | 2.17 | 9.13 |

C. Propriétés physico-chimiques des acides aminés

1. Propriétés ioniques

Tous les acides α -aminés ont deux groupements ionisables, un groupement carboxyle et un groupement amine primaire liés au $C\alpha$; ce sont des composés amphotères.

Selon le pH de la solution, le groupement carboxyle peut céder un proton et le groupement amine peut en fixer un :



K_1 et K_2 sont les constantes de dissociation correspondantes aux deux équilibres :

$$K_1 = \frac{[\text{R-COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{R-COOH}]} \qquad K_2 = \frac{[\text{R-NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{R-NH}_3^+]}$$

2. Propriétés acido-basiques

En solution aqueuse les α -aminoacides se trouvent sous forme d'un ion dipolaire, résultant d'un transfert de H^+ entre deux fonctions, c'est-à-dire d'une sorte de neutralisation « interne ». On appelle cet ion bipolaire « *zwitter-ion* » ou « *sel interne* » [9].

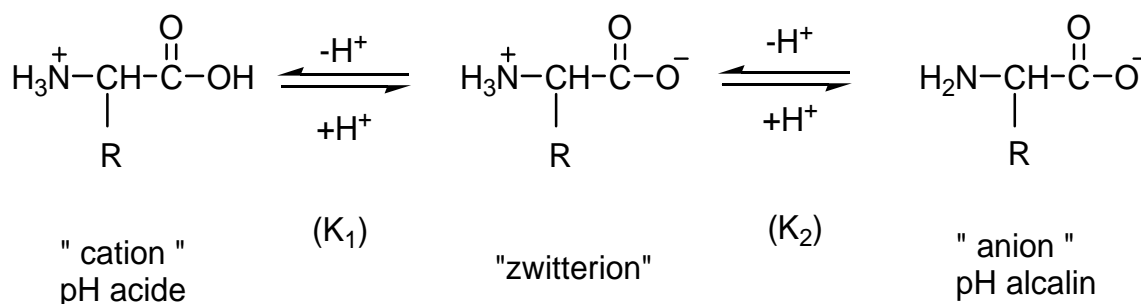
À $\text{pH} < \text{pK}_{\text{aCOOH}}$, le carboxyle et la fonction amine sont protonés pour donner $-\text{COOH}$ et $-\text{NH}_3^+$, respectivement et l'acide aminé porte une charge positive.

À $\text{pK}_{\text{aCOOH}} < \text{pH} < \text{pK}_{\text{aNH}_2}$, l'acide aminé a une égale quantité de charge positive et de charge négative et se présente sous la forme dipolaire $\text{NH}_3^+-\text{CHR}-\text{COO}^-$ dont la charge globale est zéro ; cette valeur du pH est appelée pH isoélectrique (pHi) qui correspond, si le groupement latéral R ne contient pas de fonction acide, à la demi-somme des constante d'acidité des fonctions carboxylique et amine.

$$\text{pHi} = 1/2(\text{pK}_{\text{aCOOH}} + \text{pK}_{\text{aNH}_2})$$

À $\text{pH} > \text{pK}_{\text{aNH}_2}$, le carboxyle et la fonction amine sont déprotonés pour donner $-\text{COO}^-$ et $-\text{NH}_2$, respectivement et l'acide aminé porte une charge négative.

Pour une solution d'un acide aminé, en passant d'un pH acide à un pH alcalin, on obtient les transformations suivantes :



D. Solubilité et point de fusion des acides aminés

Etant donné que de nombreux groupes chargés sont présents sur les acides aminés, ceux-ci sont facilement solvatés par des solvants polaires et sont donc très solubles, par exemple dans l'eau et dans l'éthanol, mais insoluble dans les solvants non polaires, comme le benzène, l'hexane ou l'éther. Leurs points de fusion élevés ($>200^\circ$) reflètent la haute énergie nécessaire pour détruire les forces ioniques qui stabilisent le réseau cristallin. Il est important de retenir que cette solubilité est largement dépendante des propriétés de la chaîne latérale : la solubilité diminue avec le nombre d'atomes de carbone du radical, mais inversement augmente si ce radical R est porteur de fonctions polaires (NH_2 , COOH) ou hydrophiles (OH).

E. 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 ingrédients dans les infusions comme traitement post opératoire. Le tryptophane peut servir d'indicateur de sommeil, et d'antidépresseur. L'arginine est souvent prescrit lors des traitements des désordres hépatiques.

Ils sont d'importants constituants de nombreuses denrées alimentaires. La L-lysine et le tryptophane sont les principaux acides aminés ajoutés aux aliments de bétail. L-cystéine agit comme un antioxydant dans les jus de fruit.

I.1.2. Bases azotées

Les bases azotées sont des hétérocycliques dérivées de la purine ou de la pyrimidine. Cinq bases majeures entrent dans la composition des nucléotides et de leurs polymères. Elles vont conférer aux composés biologiques dont elles font partie des propriétés capitales. On distingue les bases puriques et les bases pyrimidiques [12].

Les bases puriques : Ces bases contiennent deux cycles: (pyrimidine + imidazole)

- L'adénine : 6-aminopurine (ou 1,6-dihydro-6-iminopurine)
- La guanine : 2-amino-6-oxopurine

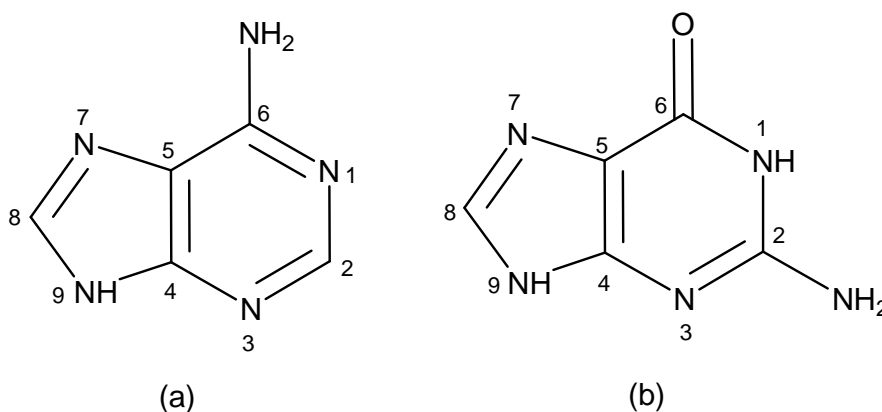


Fig. I.2. Structure de l'adénine (a) et de la guanine(b)

Les bases pyrimidiques : 6C dont deux sont remplacées par N

- La cytosine : 4-amino-2-oxopyrimidine
- La thymine : 5-méthyl-2,4-dioxypyrimidine
- L'uracile : 2,4-dioxypyrimidine

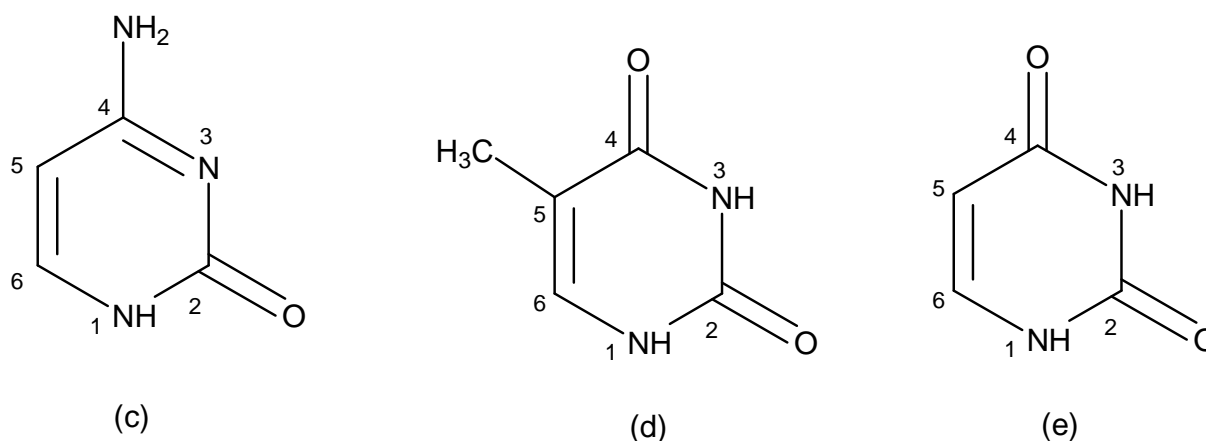


Fig. I.3. Structure de la cytosine(c), de la thymine(d) et de l'uracile(e)

Lorsqu'on enlève le groupe phosphate d'un nucléotide, on obtient un composé appelé nucléoside. Les nucléosides pouvant être obtenus de l'ADN, comprennent toujours le 2-désoxy-D-ribose comme composant glucidique et une des quatre bases hétérocycliques illustrées ci-dessus, soit l'adénine, la guanine, la cytosine ou la thymine.

Les nucléosides obtenus de l'ARN contiennent toujours le D-ribose comme monosaccharide, alors que leur base hétérocyclique est constituée d'adénine, de guanine, de cytosine ou d'uracile [11].

L'adénine est un nucléobase de la purine qui est assez soluble dans l'eau et par conséquent a été étudiée largement dans les deux états en solution et dans l'état solide. L'Adénine réagit probablement dans sa forme neutre ; elle est protonée à N1 et N9 (H_2Ad^+), par deux constantes de dissociation $pka_1=4.22$, $pka_2=9.80$, dans l'eau et $pka_1=3.54$, $pka_2=10.65$ dans 50% v/v dioxane/ eau [13]. La molécule neutre correspond au tautomère $H(N9)Ade$ alors que ses formes cationique peuvent être écrites comme des ions $H_2(N1,N9)Ade^+$ et $H_3(N1,N7,N9)Ade^{2+}$. Sur cette base, en généralise que l'ordre de la basicité décroissante des atomes N dans $HAde$ libre est $N9 > N1 > N7 > N3 \gg N6$

(exocyclique). L'anion d'adéninate représente la perte du proton due à la tautomerisation de l'adénine neutre [14].

La guanine est une purine très importante comme nucléobase, H(N9) Gua peut être protonée en formant des ions cationiques $H_2(N7,N9)Gua^+$ et $H_3(N3,N7,N9)Gua^{2+}$. Les atomes N de l'hétérocyclique et de l'exocyclique de la guanine sont considérés parmi des bases de Pearson tandis que l'atome O6 est un donneur fort [15].

I.1.3. Diméthylglyoxime

La Diméthylglyoxime est un ligand chélatant avec une bonne capacité à former des complexes mono-, bi- ou trinucéaires [16].

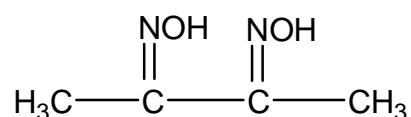


Fig. I.4. Structure de diméthylglyoxime(H_2dmg)

La diméthylglyoxime ou plus généralement le mono anion de la diméthylglyoxime $Hdmg$, avec les deux azotes de la fonction oxime peut chélater les cations métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+}) dans la stœchiométrie 2 :1 pour former des complexes carrés-plans ou octaédriques dont la structure est stabilisée par des liaisons hydrogène [17].

Le groupe oxime ($>C=N-OH$) qui est considéré comme dérivé d'oxy-imine est amphotère avec l'azote légèrement basique et les groupes de l'hydroxyle légèrement acides [18].

I.1.4. Éthylènediamine

Parmi les différents types des ligands bidentates, l'éthylènediamine (en) est un ligand très courant pour la complexation des ions de métaux de transition. Pendant la complexation avec l'ion métallique central, l'éthylènediamine, avec ses paires d'électrons libres des deux atomes d'azote des groupements amine constitue un excellent ligand bidentate [19].

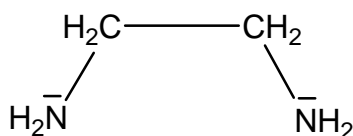


Fig. I.5. Structure de l'éthylènediamine(en)

Généralement les cations de métaux de transition présentent une grande affinité à l'éthylènediamine en comparaison avec les métaux alcalins et métaux alcalino-terreux [20]. L'Ethylènediamine est une base plus forte que l'ammoniac ($K_d = 8.5 \times 10^{-5}$) bien qu'il ait des propriétés physicochimiques comparables à celles de ce dernier, tel que le moment dipolaire, la constante diélectrique [21]. Ce ligand peut être partiellement ou complètement protoné, il dépend du pH du milieu. L'éthylènediamine avec une grande valeur de $pK_s = 15.3$ à 25°C fait que sa réaction d'autoprotolyse $2\text{en} \leftrightarrow (\text{en})\text{H}^+ + (\text{en}-\text{H})^-$ a lieu dans une solution qui n'est pas trop diluée [22]. Dans les solutions aqueuses, l'éthylènediamine réagit fortement avec les molécules d'eau en formant des liaisons d'hydrogène. Il a été trouvé que le groupe non-polaire $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ne présente pas un effet hydrophobe notable [23].

I.2. Caractéristiques des éléments cuivre (II) et nickel (II)

Parmi les métaux de la première série de transition, le cuivre est un élément essentiel pour la plupart des formes de vie. Il existe dans les plantes et les animaux et joue un rôle important dans le métabolisme humain [24,25]. Il constitue notamment le cofacteur des enzymes impliquées dans plusieurs processus tels que la respiration (cytochrome oxydase) ou la suppression des espèces réactives de l'oxygène (superoxyde dismutase) [26].

Beaucoup d'études ont montré que les ions Cu(II) et Ni(II) sont capable de déprotoner l'atome d'azote de l'amide en formant une espèce chélate stable [27]. De plus, ces éléments sont impliqués dans plusieurs processus biologiques. Les complexes de Ni(II) et Cu(II) avec les ligands du dipeptide sont les plus étudiés parmi tous les complexes avec les métaux de transition de la première série. Le Cuivre(II) est impliqué dans le métabolisme de dioxygène (transport, stockage et activation) [28]. Il joue un rôle essentiel dans la désactivation du superoxyde et dans la chaîne respiratoire [29]. De plus, le cuivre se trouve relativement à concentrations élevées dans le cerveau sous forme labile, il est généralement complexé par les acides aminés ou les peptides [30]. Le nickel est essentiellement présent

dans quatre espèces différentes d'enzymes (uréase, hydrogénase, déhydrogénase et méthyle coenzyme M réductase).

Ces deux cations cuivre(II) et nickel(II) ont montré une grande affinité pour le dipeptide proline-thréonine et les complexes qu'ils forment sont stables [27].

Le cuivre (Z=29) est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent. Il fait partie de la première série des métaux de transition. Ses composés sont caractérisés par la présence de niveaux électroniques 3d incomplets. Ce métal a quatre états d'oxydation : Cu(0), Cu(I), Cu(II) et Cu(III) (plus rare) [31].

En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : +1 et +2.

Le Cu(II) est paramagnétique il a une configuration électronique (d^9), à l'état coordiné il adopte généralement une géométrie carrée-plane. Cependant, on découvre de plus en plus des complexes de Cu(II) ayant une coordinence cinq. Cette dernière correspond plus à une pyramide à base carrée. Le Cu(II) forme aussi des complexes octaédrique et tétraédrique.

Cependant, il a été démontré théoriquement que la géométrie octaédrique n'est pas la plus stable pour le Cu(II) et que la distorsion de cet octaèdre conduit à un gain énergétique considérable. Cette distorsion se traduit par une levée de la dégénérescence, c'est l'effet Jahn-Teller : le Cu(II) a neuf électrons dans sa sous-couche d et la configuration électronique du complexe qu'il forme est $(t_{2g})^6 (eg)^3$. Si l'octaèdre est régulier, les orbitales eg sont dégénérées, pour stabiliser le complexe l'octaèdre va se déformer avec une levée de dégénérescence entraînant ainsi la formation d'une configuration plus stable. On observe, de ce fait, un allongement des liaisons axiales Cu-L et le gain énergétique ΔE est obtenu par abaissement de la symétrie (d'une symétrie octaédrique vers une symétrie quadratique) [31].

La stabilité relative de cuivre(II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant [32,33].

L'étude de la chimie de coordination du nickel a suscité un intérêt considérable ces dernières années [34]. Depuis, l'ion Ni(II) joue un rôle important dans les processus biologique et géochimique. L'ion Ni(II) de configuration d^8 a tendance à former des complexes de géométrie carrée-plane et octaédrique d'une grande stabilité.

Dans la chimie de nickel, le Ni(II) est en état d'oxydation le plus important soit dans une solution aqueuse ou non-aqueuse. Le Ni(II) forme des sels avec presque tous les anions en solution aqueuse et en absence d'un ligand complexant fort, il existe sous forme d'un ion vert $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [35].

I.3.Complexes de cuivre(II) et de nickel(II)

La chimie de coordination moderne est fondée sur les travaux d'Alfred Werner, la théorie de se dernier se rapporte à la stéréochimie des complexes des métaux de transition. Depuis, les complexes métalliques ont été énormément étudiés [36].

Plusieurs chercheurs ont fait des études sur les complexes de Ni(II) et de Cu(II) avec l'éthylènediamine, N-alkyl-éthylènediamine, N,N-dialkyléthylènediamine, et éthylènediamine C-Substitué [6]. L'addition d'un ligand comportant l'atome donneur azoté tel que l'éthylènediamine (en) à la solution du nickel conduit à la substitution progressive des molécules d'eau coordonnées avec la formation de composés de formule générale $[\text{Ni}(\text{en})_n]^{2+}$ ($n = 1-3$). D'après Watkins et Vigeo [37], les complexes de $[\text{Ni}(\text{en})_n]^{2+}$ sont essentiellement non-dissociant même en présence de solvants polaires tel que le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Il est bien connu que les complexes de Cu avec l'éthylènediamine comme ligand créent un environnement flexible autour du métal. Ils adoptent ainsi une semi-coordination avec distorsion tétragonale. Dans le complexe (ion) $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ [38], les 4 atomes N des deux molécules d'éthylènediamine se trouvant dans le plan équatorial autour de l'atome de Cu forment une légère distorsion de la structure. Cette distorsion de l'octaèdre est due à l'effet Jahn-Teller. Les deux atomes d'oxygène des deux molécules d'eau se situent en position axiale.

Les caractéristiques générales des structures de complexes dioximes de métaux de transition ont été mentionnées dans les travaux de chakravorty [39]. Les complexes dioximes sont caractérisés par de fortes liaisons hydrogène H-O...H entre les fonctions oximes des ligands arrangées de façon symétrique. La nature des interactions aux niveaux des liaisons à été révélée dans de nombreuses études précédentes [40,41] sur des complexes de Cu et de Ni avec la diméthylglyoxime comme ligand principal.

La synthèse et l'étude structurale de certains complexes de Cu(II) et de Ni(II) comme atome central avec les bases puriques et pyrimidiques comme ligands ont été largement élucidées [42]. La complexation de ces ions métalliques avec l'adénine a fait l'objet de beaucoup d'investigation. Les sites de coordination de cette dernière sont aussi élucidés [43]. Un cation métallique est capable de se lier avec beaucoup de sites différents d'acides nucléiques. En général, les sites favoris sont le groupe phosphate chargé négativement et les atomes riche en électron N et O. Un ordre a été établie sur les sites préférentiels pour les ions

du métal de transition à pH neutre: N7/O6 de guanine(G) > N3 de cytosine (C) > N7 d'adénine(A) > N1(A) > N3 (A, G) [44].

Dans l'adénine N(9) est le plus basique d'où une perte du proton rend le site de coordination le plus préféré du métal. Par exemple le Crystal de structure $\{[\text{Cu}(\text{tren})(\text{adeninato})]\text{ClO}_4^-\}$ ou le N(9) est lié au Cu en position axial, (tren=tris(2-aminoéthyl)amine). De la même manière dans le cation $[\text{Cu}(\text{adenineH})_2 \text{Cl}_2]^{2+}$ l'adénine est lié au Cu par le N(9) [45].

Les complexes métalliques avec des acides aminés comme ligands ont reçu beaucoup d'attention parce qu'ils sont connus pour être des agents antibactériens. Ils sont utilisés comme médicaments [46]. Les complexes de Ni(II), Co(II), et Cu(II) avec l'acide aspartique et l'acide glutamique sont rapportés et caractérisés [8]. Les ions métalliques se coordinent avec les acides aminés par les atomes donneurs N, O, S qu'ils contiennent dans leur chaîne latérale [47]. Il est reporté dans la littérature [48] que les ions Cu(II) et Ni(II) forme avec la méthionine(Met) des complexes insoluble dans l'eau de la forme $[\text{M}(\text{Met})_2]$.

Ces dernières décennies, beaucoup de travaux ont été menés sur la chimie de coordination des composés ayant une activité biologique [49]. Dans ces nombreuses études, des complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec différents acides aminés ont été synthétisés et caractérisés [8].

Partie expérimentale

II.1. Dispositif de synthèse des complexes

Les éléments essentiels du montage expérimental sont :

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

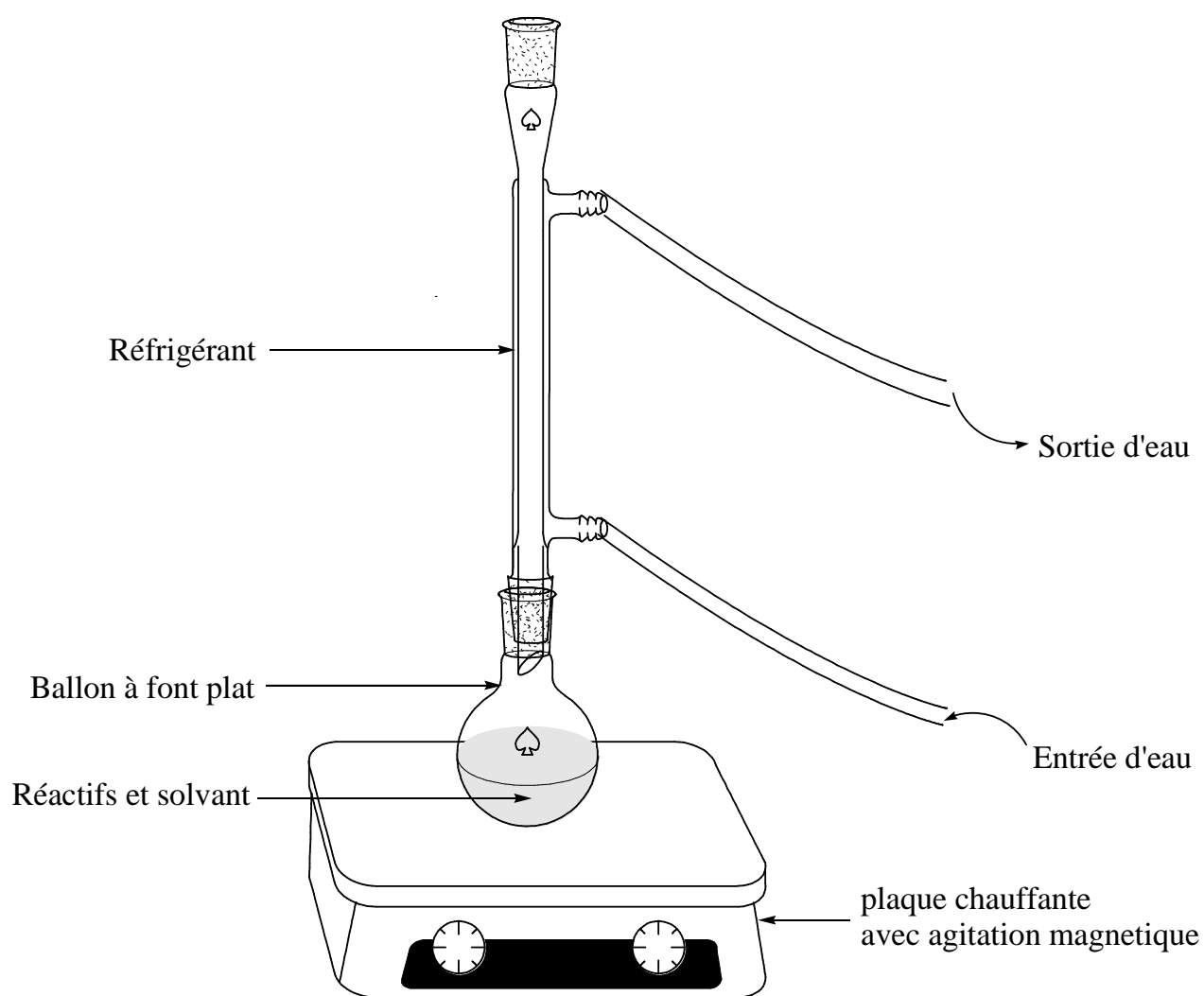


Fig. II.1. Dispositif de synthèse des complexes

II.2. Techniques de caractérisation

II.2.A. Spectrométrie d'absorption atomique

Le pourcentage massique des ions métalliques Cu(II) et Ni(II) contenus dans les complexes synthétisés a été déterminé par spectrométrie d'absorption atomique à flamme, à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU 6800.

- **Principe**

L'élément à doser présent en solution sous forme de composé chimique est vaporisé dans une flamme. Celle-ci est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air). Les gouttelettes arrivent au niveau du dard de la flamme où l'énergie libérée par combustion les vaporise et dissocie le composé contenant l'élément.

Le principe de l'analyse par absorption atomique est basé sur l'absorption d'une radiation par les atomes présents dans la flamme. Cette radiation est caractéristique de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau.

L'énergie d'un faisceau électromagnétique traversant la flamme est en partie absorbée par les atomes libres. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau électromagnétique transmis. L'absorbance est liée à la concentration de l'espèce dans la solution selon la loi de BEER-LAMBERT :

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

I_0 : l'intensité de la radiation incidente.

I : l'intensité de la radiation transmise

ϵ : coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c : concentration de l'élément considéré ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

l : longueur du brûleur (cm)

Les conditions du dosage de cuivre et de nickel sont présentées dans ce tableau suivant :

| Elément | Type de flamme | Longueur d'onde λ (nm) | Gamme de l'inéarité ($\mu\text{g/ml}$) |
|-----------|----------------|--------------------------------|--|
| Cuivre Cu | Air-acétylène | 324.8 | 0.5-2 |
| Nickel Ni | Air-acétylène | 232.0 | 0.5-2 |

Tableau II.1. Conditions standard d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique.

II.2.B. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de connaître la composition en éléments chimiques de la matière. L'analyse élémentaire du carbone, de l'azote et de l'hydrogène a été effectuée au Service d'Analyse Élémentaire de la faculté de St Jérôme (Marseille). Les analyses sont réalisées sur un analyseur élémentaire Thermo Finnigan EA 1112, équipé d'un passeur automatique de 32 échantillons. Le système est géré par le logiciel Eager 300.

II.2.C. Conductimétrie

La conductivité molaire des espèces solides dans des solvants à température ambiante évaluée par conductimétrie nous permet de déterminer la nature des complexes ionique ou neutre.

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type CONSORT C3030 préalablement étalonné par une solution étalon. La concentration des complexes dissous dans l'eau distillée et dans le DMSO est prise égale à 10^{-3} M.

Le passage de la conductivité spécifique σ (mesure affichée sur le conductimètre) exprimée en S cm^{-1} à la conductivité molaire Λ_M , exprimée en $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ est réalisé au moyen de la formule suivante :

$$\Lambda_M = \frac{\sigma}{C_M}$$

C_M représente la concentration molaire exprimée en mole par cm^3 .

Donc la relation précédente devient :

$$\Lambda_M = \frac{\sigma}{10^{-6}}$$

II.2.D. Spectrométrie infra rouge(FTIR)

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

Les spectres IRTF des complexes ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de fourrier modèle SHIMADZU dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

Les complexes sont échantillonnés sous forme de pastilles de KBr($\cong 5\%$). Le bromure de potassium ne présente aucun pic dans le domaine exploité, toutes les bandes de vibrations enregistrées sont donc propres aux complexes.

II.2.E. La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible nous renseigne sur l'environnement de l'ion métallique dans les complexes.

Les spectres UV-visible des complexes ont été enregistrés en solution dans le DMSO ou dans l'eau à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-160PC. Le compartiment échantillon est doté de cellules en quartz de 1cm d'épaisseur.

II.3. Point de fusion

Les points de fusion des composés étudiés ont été déterminés en utilisant des tubes capillaires à l'aide d'un appareil a point de fusion-série MPM-H2.

II.4. Voltampérométrie cyclique

II.3.A. Principe

La voltampérométrie cyclique permet de connaître le comportement redox d'un système, en particulier dans le cas des composés de coordination. Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites E_i (potentiel initial) et E_f (potentiel final). Avec une vitesse de balayage v , nous avons dans le cas de l'oxydation $E(t)=E_i +vt$ (balayage aller) et

$E(t)=E_i-vt$ (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction. D'après le voltampérogramme obtenu dans le cas d'un système réversible (Figure 6), on déduit les paramètres i_{pc} et i_{pa} correspondant respectivement au courant de pic cathodique et au courant de pic anodique ainsi que les deux potentiels associés E_{pc} et E_{pa} .

Le rapport $[Ox]/[Red]$ à la surface de l'électrode obéit à tout moment à l'équation de Nernst :



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)}$$

avec R constante des gaz parfaits, F le Faraday (96485 Coulomb), T la température absolue et E^0 le potentiel standard, (Ox) et (Red) sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice.

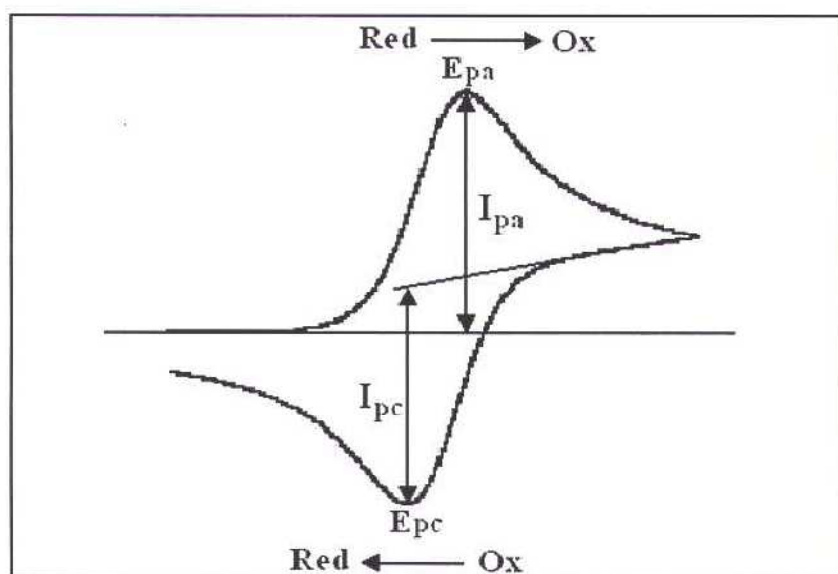


Fig. II.2. Voltampérogramme cyclique pour un couple Ox-Red réversible.

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de

Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion Red → Ox se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

La comparaison de l'allure des courbes cathodique et anodique permet de déterminer si l'échange électronique à l'électrode correspond à un processus réversible ou non. Ainsi, lorsque l'échange électronique à l'électrode de travail est suffisamment rapide et que les coefficients de diffusion des formes oxydante et réductrice sont voisins, le couple est électrochimiquement réversible. Dans ce cas, le potentiel standard apparent E'_0 est égal à $(E_{pa} + E_{pc})/2$. La séparation entre les deux pics permet de déterminer le nombre n d'électrons échangés au cours de la réaction. En effet, lors de balayages en potentiels successifs, i_{pc} décroît et i_{pa} croît jusqu'à l'obtention d'un régime stationnaire. Dans ces conditions, à 25 °C, nous avons : $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n$. De plus, si les produits et réactifs sont stables, on doit avoir $i_{pa}/i_{pc} = 1$.

Dans le cas d'un système irréversible, ΔE_p est supérieure à $0,059/n$ et le rapport i_{pa}/i_{pc} est différent de 1. En effet, d'autres facteurs sont responsables de l'augmentation de ΔE_p tels que la vitesse de balayage, le potentiel d'inversion et la chute ohmique qui n'est pas toujours négligeable dans les milieux non aqueux. Néanmoins, la valeur $(E_{pa} + E_{pc})/2$ permet de donner une valeur approximative réaliste du potentiel du système redox étudié [50] permettant de montrer l'influence des différents substituant et la nature des atomes coordonnés sur le pouvoir oxydo-réducteur de ces composés.

II.3.B. Instrumentation et conditions expérimentales

Les études voltampérométriques ont été réalisées avec un dispositif qui comporte une cellule électrochimique en verre à trois électrodes, munie d'une double paroi permettant une circulation d'eau, reliée à un Potentiostat/Galvanostat de type PAR-273A de marque EGG qui est piloté par un microordinateur à travers une interface IEEE. L'acquisition des données est assurée grâce au logiciel M270.

Les électrodes utilisées sont reliées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre.

- L'électrode de travail : C'est une électrode à disque tournant en carbone vitreux de 2 mm de diamètre polie avec de l'alumine avant chaque mesure.
- L'électrode auxiliaire (contre électrode) : elle est constituée d'une plaque de platine de 1cm² de surface.
- L'électrode de référence : le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS). Elle est séparée de la solution électrolytique par une allonge terminée par un verre fritté. Cette dernière est remplie d'électrolyte support de la solution utilisée de manière à éviter la contamination de l'électrode de référence.

Les solutions des complexes de Cu(II) et de Ni(II) obtenues ont été préparées à des concentrations de 10⁻³ mol.L⁻¹ dans le DMSO et l'eau en utilisant le perchlorate de sodium (NaClO₄) 0.1 mol.L⁻¹ comme électrolyte.

Synthèse, caractérisation et comportement électrochimique des complexes du cuivre (II)

III.1. Synthèses des complexes

- Complexe $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$

Ce complexe est préparé sous agitation à 40°C, en versant goutte à goutte 0.33 ml (5 mmoles) d'éthylènediamine à 0.43g (2.5 mmoles) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 20 ml d'eau distillée. Du NaOH 0.1M est additionné jusqu'à pH=8. Le mélange est porté à la température de reflux durant 2 h. La solution est laissée à température ambiante pour recristallisation durant plusieurs jours. Après une évaporation lente, des monocristaux bleus ont été formés.

Rendement : 31%

- Complexe $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$

Le complexe est préparé suivant la procédure suivante : à 0.90g (5 mmoles) de tyrosine dissoute dans 20 ml d'éthanol chaud sont ajoutés 0.60g (2.5 mmoles) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Pour déprotoner l'acide aminés, 0.20g (5 mmoles) de NaOH sont ajoutés au mélange réactionnel. Ce dernier est chauffé sous agitation magnétique à reflux pendant 2 h. Un précipité de couleur bleu s'est formé. Le produit est filtré et lavé avec de l'éthanol puis séché dans l'étuve.

Rendement : 68%

- Complexes $[\text{Cu}(\text{Gua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]\text{H}_2\text{O}$

Ces complexes sont obtenus par addition de 10 ml de solution contenant 0.62 g (2.5 mmoles) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 20 ml de solution aqueuse de guanine (0.75g, 5 mmoles) ou d'adénine (0.67g, 5 mmoles) dans un rapport stœchiométrique 1 : 2. Le mélange est porté à reflux pendant 8 h environ. Le pH de la solution est maintenu à 6.5. Les précipités obtenus ont été filtrés, lavés avec de l'eau puis avec l'éthanol. Les produits sont ensuite séchés dans l'étuve.

Rendement de $[\text{Cu}(\text{Gua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: 69%

Rendement de $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]\text{H}_2\text{O}$: 65%

- Complexe $[\text{Cu}(\text{Glu})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$

Ce complexe est préparé par addition lente de 20 ml d'une solution aqueuse d'acide glutamique 0.73g (5 mmoles) à 10 ml d'une solution aqueuse de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.25 g, 5 mmoles) dans le rapport molaire 1 : 1.

Une solution de NaOH 0.1M est additionné au mélange obtenu jusqu'à pH=8, ensuite 0.33 ml (5 mmoles) d'éthylènediamine sont ajoutées au mélange. La solution est portée à reflux, sous agitation durant 8 h environ. On obtient un précipité bleu. On le lave à l'éthanol puis à l'éther afin d'éliminer les excès de sel métallique ou de ligand et on le sèche dans l'étuve.

Rendement : 47%

- Complexes $[\text{Cu}(\text{Met})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}(\text{Trp})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$

Ces complexes sont obtenus par addition de (0.74g, 5 mmoles) de methionine ou de (1.02g, 5 mmoles) de tryptophane dissous chacun au préalable dans un mélange eau-éthanol (V/V) à 8 ml d'une solution aqueuse de (0.62g, 2.5 mmoles) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Le rapport stoechiométrique ligand-métal est de 2 : 1. A la solution obtenue sont ajoutées 0.17 ml (2.5 mmoles) d'éthylènediamine et 0.20g (5 mmoles) de soude.

Le mélange est laissé sous agitation à reflux pendant 8 h environ, le précipité formé est filtré et lavée avec l'éthanol puis avec l'éther. Le produit est ensuite séché dans l'étuve.

Rendement de $[\text{Cu}(\text{Met})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$: 35%

Rendement de $[\text{Cu}(\text{Trp})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$: 53%

- Complexe $[\text{Cu}(\text{Lys.Cl})_2(\text{H}_2\text{dmg})]2\text{H}_2\text{O}$

A 10 ml d'une solution aqueuse comportant 1.21g (5 mmoles) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sont ajoutés 1.82g (10 mmoles) de Lys.HCl et 0.40g (10 mmoles) de NaOH dissous dans 15 ml d'eau. La solution obtenue est placée sous agitation magnétique à reflux pendant 20 minutes. Elle a changée de couleur et devenue bleu foncé. A la solution bleue est ajoutée 0.58g (5 mmoles) de solution éthanolique de diméthylglyoxime. Après 6 h, il se forme un précipité marron. Ce précipité est filtré, lavé avec de l'éthanol ensuite avec de l'éther puis séché dans l'étuve.

Rendement : 20%

- [Cu(Tyr)(H₂dmg)(H₂O)Br]

Ce complexe est préparé par dissolution dans 30 ml d'un mélange eau-ethanol(50%-50%) de Cu(NO₃)₂.3H₂O (1.21g ; 5 mmoles). A cette solution sont additionnés 0.58g (5 mmoles) de diméthylglyoxime, 0.51g (5 mmoles) de NaBr et 0.20g (5 mmoles) de NaOH.

Le mélange est laissé sous agitation à reflux pendant 6 h. Il se forme un précipité de couleur marron. Il est filtré et lavé avec de l'éthanol puis avec de l'éther. Le produit est ensuite séché dans l'étuve.

Rendement : 18%

III.2. Propriétés physique et analytique des complexes

Tous les complexes synthétisés sont solides et stables à l'air et à température ambiante. Leurs points de fusion sont supérieurs à 225°C.

Des tests de solubilité sur l'ensemble des complexes révèlent que les complexes [Cu(en)₂]Cl₂, [Cu(Tyr)₂], [Cu(Glu)(en)(H₂O)₂]3H₂O et [Cu(Met)₂(en)]3H₂O sont solubles dans l'eau et dans le DMSO, mais ils sont insolubles dans le méthanol, dans l'éthanol et dans l'acétone. Les conductivités molaires des complexes déterminées dans des solutions aqueuses à des concentrations 10⁻³M, indiquent qu'ils sont des non électrolytes à l'exception de [Cu(en)₂]Cl₂.

Les complexes [Cu(Gua)₂(H₂O)₂], [Cu(Ade)₂(H₂O)₂(SO₄)](H₂O), [Cu(Trp)₂(en)]3H₂O, [Cu(Lys.Cl)₂(H₂dmg)]2H₂O et [Cu(Tyr)(H₂dmg)(H₂O)Br] sont solubles dans le DMSO, mais insolubles dans l'eau, l'éthanol, le méthanol et l'acétone. Les conductivités molaires des complexes déterminées dans le DMSO à des concentrations 10⁻³M indiquent qu'ils sont des non électrolytes.

Les propriétés analytique et physique des complexes synthétisés sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Propriétés analytique et physique des complexes de Cu(II)

| Complexes | Couleur M (g/mole) | P.F (C°) | R(%) | %C | | %H | | %N | | %Métal | | Λ_M ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$) |
|--|-----------------------|-------------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|--------|--------|---|
| | | | | Cal | Exp | Cal | Exp | Cal | Exp | Cal | Exp | |
| [Cu(en) ₂]Cl ₂ | Bleu 254.53 | 225 | 31 | 18.85 | 18.46 | 6.28 | 6.71 | 22.00 | 21.92 | 24.96 | 25.43 | 326 |
| [Cu(Tyr) ₂] | Bleu 423.93 | 288 | 68 | 50.99 | 51.27 | 4.75 | 4.82 | 6.60 | 6.71 | 14.99 | 13.18 | 4.87 |
| [Cu(Glu)(en)(H ₂ O) ₂]3H ₂ O | Bleu 358.72 | 256 | 47 | - | - | - | - | - | - | 17.71 | 17.18 | 21.8 |
| [Cu(Met) ₂ (en)]3H ₂ O | Bleu 474.01 | 295 | 35 | - | - | - | - | - | - | 13.40 | 13.255 | 11.46 |
| [Cu(Gua) ₂ (H ₂ O) ₂] | Vert 399.81 | >360 | 69 | - | - | - | - | - | - | 16.61 | 15.89 | 5 |
| [Cu(Ade) ₂ (H ₂ O) ₂ (SO ₄)] H ₂ O | Vert 483.86 | >360 | 65 | - | - | - | - | - | - | 13.13 | 12.95 | 2.83 |
| [Cu(Trp) ₂ (en)]3H ₂ O | Bleu 584.05 | 286 | 53 | - | - | - | - | - | - | 10.55 | 10.45 | 4.18 |
| [Cu(Lys.Cl) ₂ (H ₂ dmg)]2H ₂ O | Marron 576.55 | 313 | 20 | - | - | - | - | - | - | 11.02 | 10.94 | 9.18 |
| [Cu(Tyr)(H ₂ dmg)(H ₂ O)Br] | Marron 457.64 | 260 | 18 | - | - | - | - | - | - | 14.03 | 13.88 | 4.9 |

III.3. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques

III.3.1. Spectrométrie Infrarouge

Les principales bandes d'absorption IR(en cm^{-1}) des ligands sont représentées dans le tableau III.2 et celles des complexes de cuivre dans le tableau III.3.

L'examen des spectres IR des complexes en comparaison avec ceux des ligands correspondants a permis de relever les points suivants :

Le spectre de l'éthylènediamine affiche des vibrations d'élongation de NH_2 asymétrique et symétrique, CH_2 asymétrique et symétrique respectivement à 3368 cm^{-1} , 3284 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} . Une vibration de déformation $\delta(\text{NH}_2)$ est observée à 1597 cm^{-1} et les fréquences dans la région $1170\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ reviennent aux vibrations de $\nu(\text{C-N})$ et $\nu(\text{C-C})$ [51].

Dans le cas du complexe $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, son spectre IR (Fig.1 de l'annexe) présente des pics de grande intensité à 3299 cm^{-1} , 3232 cm^{-1} qui sont attribués à des vibrations d'élongation de NH_2 asymétrique et symétrique et des bandes d'intensité moyenne de 2959 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} qui sont attribuées à des vibrations d'élongation de CH_2 asymétrique et symétrique. Le pic observé à 1628 cm^{-1} est du à la vibration de déformation $\delta(\text{NH}_2)$. La coordination est confirmée par l'apparition d'une nouvelle bande à 467 cm^{-1} qui est relative à la liaison (Cu-N).

Les spectres IR des acides aminés présentent des bandes localisées dans la région $2934\text{-}3037 \text{ cm}^{-1}$ attribuées aux vibrations d'élongation $\nu(\text{NH}_3^+)$ [52]. Dans l'intervalle $1506\text{-}1591 \text{ cm}^{-1}$ apparaissent les bandes se rapportant aux vibrations de déformation $\delta(\text{NH}_3^+)$ [53]. Ces valeurs attestent que les acides aminés libres se trouvent sous forme de zwitterions.

Les nombres d'ondes dans les domaines $1393\text{-}1415 \text{ cm}^{-1}$ et $1583\text{-}1664 \text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques impliquant le groupement carboxylique COO^- [52,53].

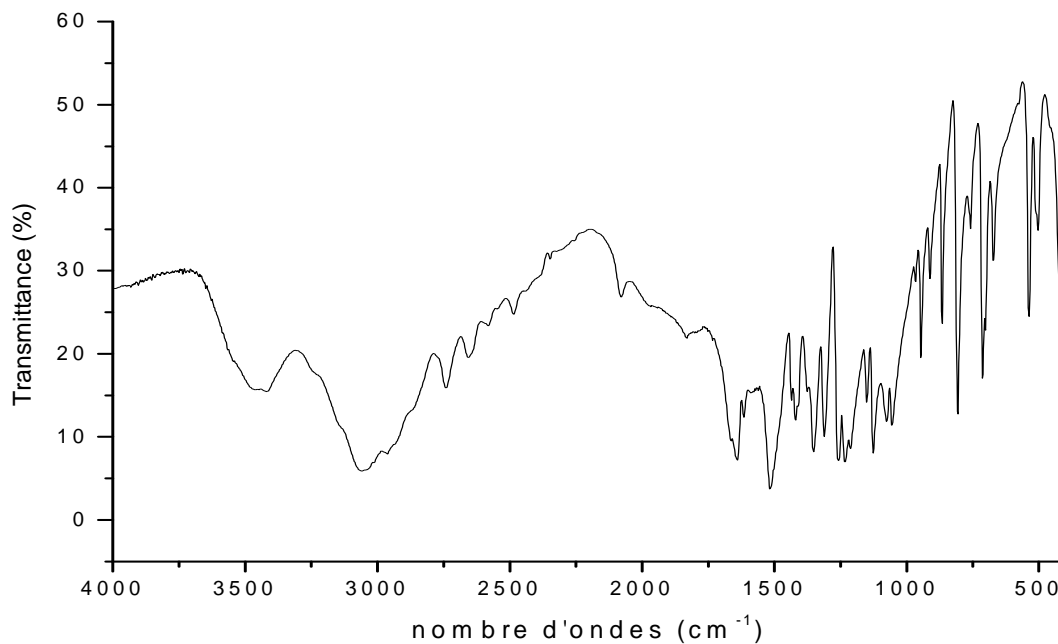


Fig.III.1. Spectre IR du l'acide Glutamique en pastille de KBr

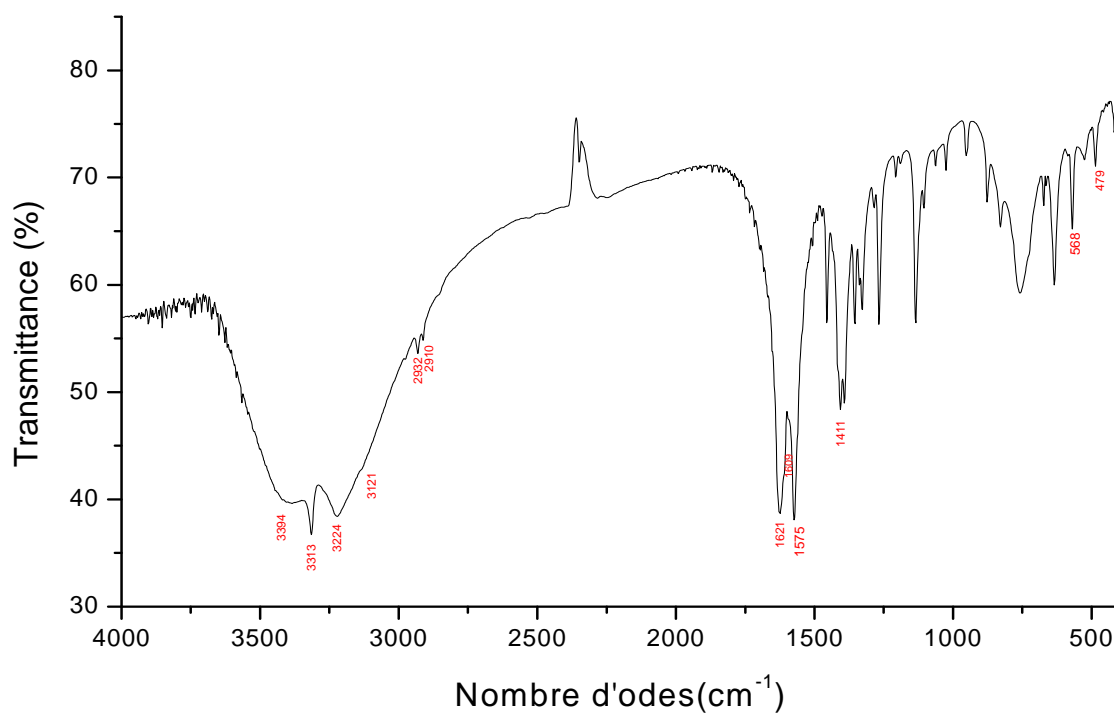


Fig.III.2. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Glu})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en pastille de KBr

Les fréquences comprises entre 2130 et 2076 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-N et les bandes de faible intensité dues aux vibrations de la liaison C-H dans les groupements CH, CH₂, et CH₃ apparaissent dans la région 2563-2634 cm^{-1} [54,55].

Dans les spectres des différents complexes, les fréquences de vibration et de déformation du groupe NH₃⁺ des acides aminés libres sont remplacées par celles de la fonction NH₂ après coordination.

Dans le complexe formé avec la tyrosine [Cu(Tyr)₂] (Fig.2 de l'annexe) la bande de la fonction NH₂ est déplacée vers 3158 cm^{-1} ce qui prouve que la liaison du groupement -NH₂ dans le complexes est formée [56]. La tyrosine complexée montre une bande à 1596 cm^{-1} qui est due à la vibration de déformation $\delta(\text{NH}_2)$. Dans les acides aminés, deux absorptions se rapportant aux deux modes de vibrations asymétrique et symétrique sont caractéristiques de l'ion carboxyle COO⁻[57]. Dans le complexe de la tyrosine la bande de vibration $\nu(\text{COO}^-)$ asymétrique se déplace légèrement vers les grandes énergies de 13 cm^{-1} et la bande de vibration $\nu(\text{COO}^-)$ symétrique se déplace de 1364 à 1396 cm^{-1} . Le glissement de la position des bandes $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ dans les complexes par rapport aux ligands permet de penser que la tyrosine est coordonnée au cuivre par le groupement COO⁻.

Une bande de faible intensité observée aux alentours de 2975 cm^{-1} correspond à la fréquence de vibration du groupe -CH de la tyrosine [57].

Deux autres bandes apparaissent à des énergies plus basses ; la première à 534 cm^{-1} attribuée à la liaison (Cu-N) et la seconde de faible intensité située à 483 cm^{-1} caractérise la liaison (Cu-O) [58].

les spectres IR des complexes [Cu(Glu)(en)(H₂O)₂] 3H₂O , [Cu(Met)₂(en)]3H₂O et [Cu(Trp)₂(en)]3H₂O (Fig.III.2, Fig.III.3 et Fig.3 de l'annexe) révèlent la présence d'une large bande vers 3505-3490 cm^{-1} , cette bande pourrait être attribuée aux molécules d'eau d'hydratation. Le spectre du complexe contenant l'acide glutamique révèle la présence d'une bande à 3330-3250 cm^{-1} se rapportant aux molécules d'eau coordonnées. L'étude des spectres IR de ces complexes indique la présence caractéristique de la fonction NH₂ d'éthylènediamine avec un abaissement des valeurs des nombres d'onde de 33 à 65 cm^{-1} , ceci montre que l'éthylènediamine est lié au cuivre par les deux atomes N de NH₂ [59].

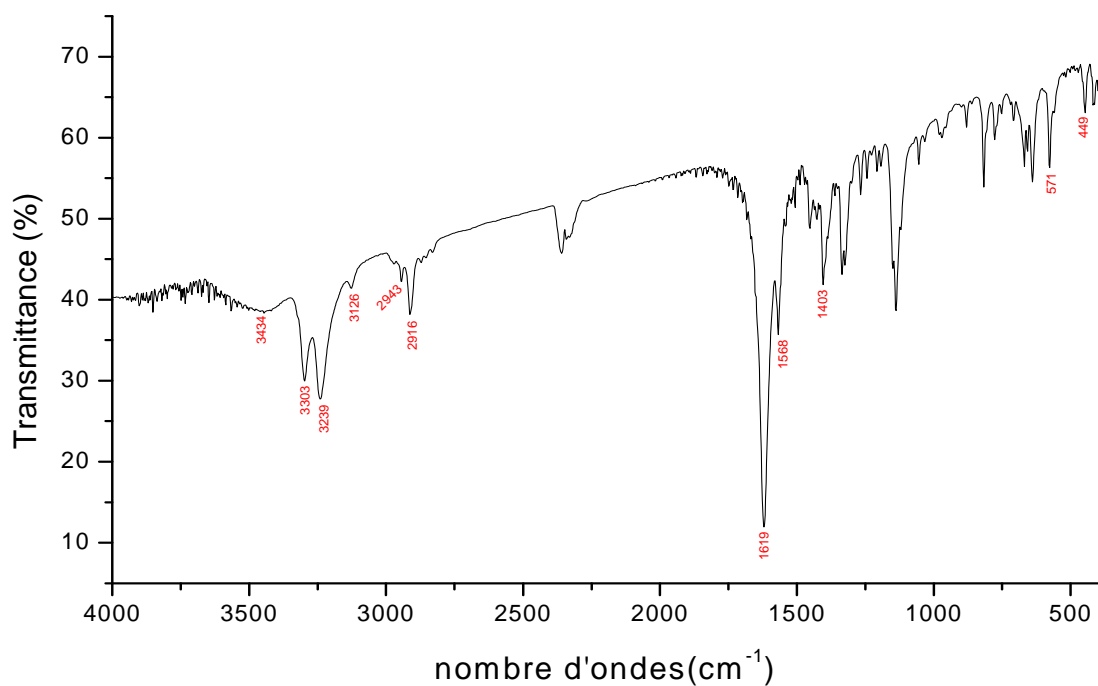


Fig.III.3. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Met})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$ en pastille de KBr

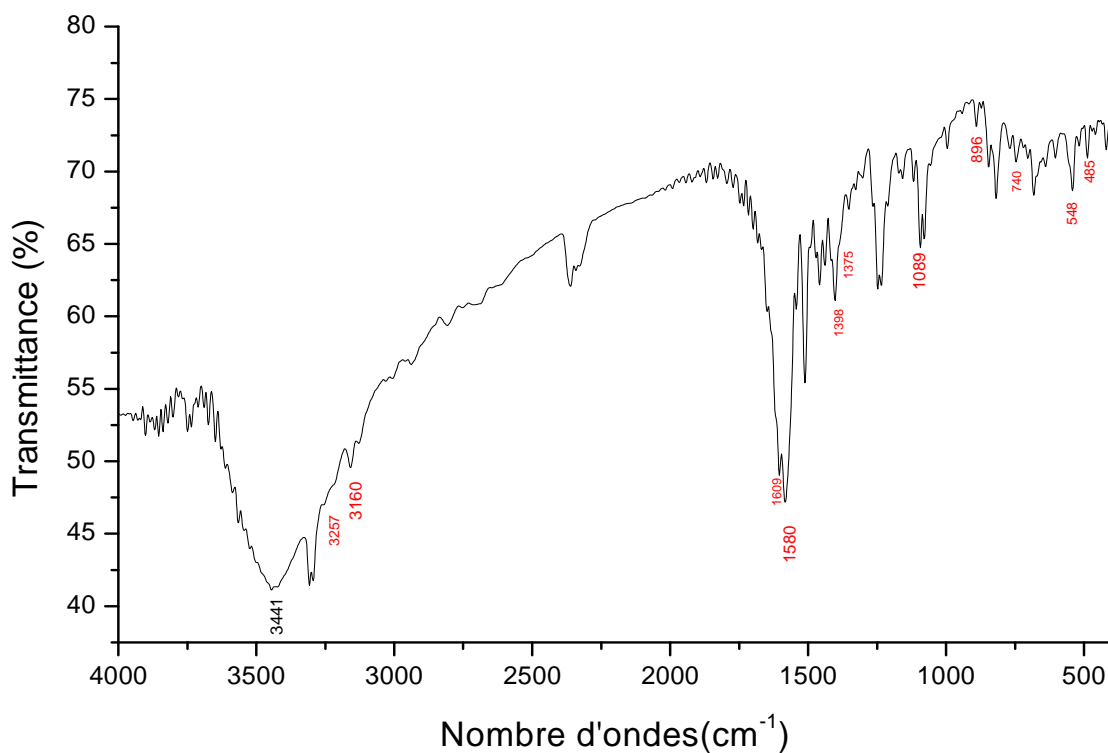


Fig.III.4. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{dmg})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]$ en pastille de KBr

Une large bande apparaît dans les spectres dans le domaine $3129-3069\text{ cm}^{-1}$ est assigné à la vibration du groupement NH_2 des acides aminés coordonnés à l'ion Cu^{2+} .

Les bandes symétriques du groupe carboxylate apparaissant dans la région ($1411-1386$) cm^{-1} suggèrent que le groupement carboxyle d'acides aminés (acide glutamique, méthionine, tryptophane) sont coordonnés au cuivre par l'atome d'oxygène. De plus l'absence de bande dans la région ($1750-1700$) cm^{-1} des spectres des complexes est considéré comme une preuve de la participation du groupement carboxylate dans la formation du complexe [8].

La coordination des ligands au cuivre par les atomes N et O est caractérisée par l'apparition de nouvelles bandes dans les zones $493-571$ et $416-479\text{ cm}^{-1}$ dues à la formation des liaisons Cu-N et Cu-O [60].

La guanine exhibe des bandes à 3320 , 1630 , 780 , 735 et 500 cm^{-1} due aux différentes modes de vibration, ν , δ , ρ de NH, ce ligand donne un fort dédoublement à 1695 , 1670 cm^{-1} correspondant à la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ d'amide [61].

Dans le spectre du complexe $[\text{Cu}(\text{Gua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Fig.4 de l'annexe), la même bande dédoublée du groupe C=O a subi un déplacement vers de plus petits nombres d'onde. Elle est par ailleurs observée à 1688 et 1660 cm^{-1} , ce qui indique que la guanine est liée au métal par le groupe carbonyle [61]. La bande observée dans le spectre de la guanine à 1415 cm^{-1} relative à $\nu(\text{C}-\text{N})$ amide est déplacée vers 1409 cm^{-1} , ce qui implique que N de C-N⁷ de la guanine est intervenu dans la complexation. Cela indique que N(7) est un donneur plus que N(3), à cause de la stabilisation de la résonance de N(7).

Les bandes caractéristique de l'adénine sont ; $\nu(\text{NH}_2)$: 3286 et 3114 cm^{-1} , $\delta(\text{NH}_2)$: 1668 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1502 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1601 cm^{-1} et vibrations du cycle : 1446 cm^{-1} [61].

Les bandes correspondant à $\nu(\text{NH}_2)$ et $\delta(\text{NH}_2)$ dont les valeurs sont respectivement à 3286 , 3114 cm^{-1} et 1668 cm^{-1} de l'adénine sont déplacées dans le complexe vers de grands nombres d'onde pour les deux première et vers de plus petits pour la troisième, ce qui montre bien que l'adénine est coordonnée au métal par la fonction NH_2 .

Dans le spectre du complexe $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]\text{H}_2\text{O}$ (Fig.5 de l'annexe) apparaît une bande à 950 cm^{-1} , cette dernière est absente sur le spectre de l'adénine, elle pourrait être attribuée au groupement sulfate.

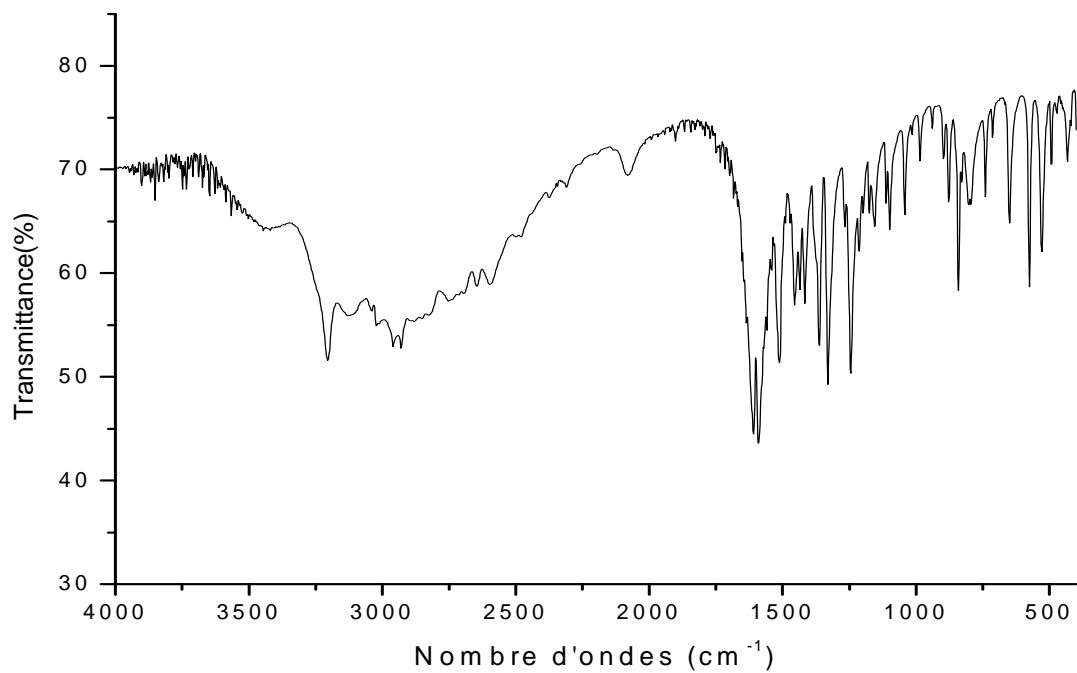


Fig.III.5. Spectre IR de la lysine.Cl en pastille de KBr

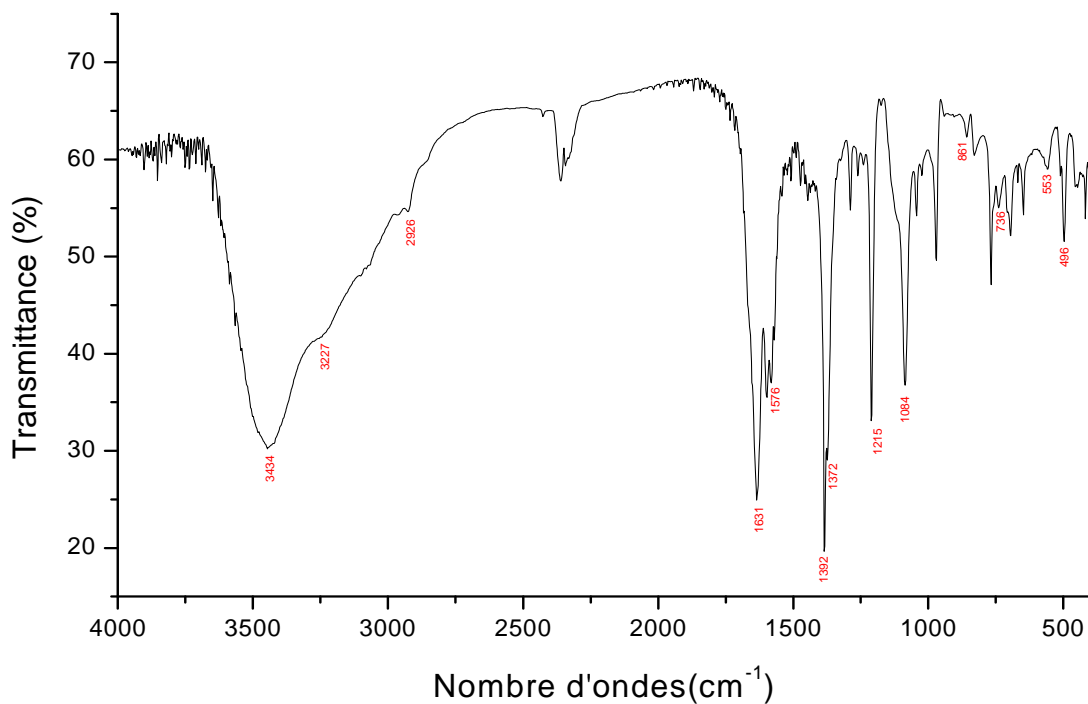


Fig.III.6. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Lys.Cl})_2(\text{H}_2\text{dmg})](\text{H}_2\text{O})_2$ en pastille de KBr

Deux autres bandes sont observées dans le spectre du complexe à 3440 et 3359 cm^{-1} . La première correspond à $\nu(\text{OH})$ de l'eau d'hydratation et la seconde à $\nu(\text{OH})$ de molécule d'eau coordonnée.

Le spectre de la diméthylglyoxime libre montre une bande localisée à 1442 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}=\text{N})$. La bande qui apparaît à 1143 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation $\nu(\text{N}-\text{O})$, la fréquence de déformation est observée à 750 cm^{-1} [62].

Pour les complexes $[\text{Cu}(\text{Lys}.\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{dmg})]2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{dmg})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]$, les pics apparaissant respectivement à 1084-1089 cm^{-1} et 736- 740 cm^{-1} sont dus aux vibrations, $\nu(\text{NO})$ et $\delta(\text{NO})$.

L'information structurelle supplémentaire vient de l'observation de la bande $\nu(\text{C}=\text{N})$. Il est mentionné dans la littérature que la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ des complexes $[\text{Cu}(\text{Hdmg})_2]$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dmg})]\text{Cl}_2$ est localisée à 1535 cm^{-1} dans le premier, par contre apparaît à 1395 cm^{-1} dans le second [41]. Dans les spectres des complexes synthétisés $[\text{Cu}(\text{Lys}.\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{dmg})](\text{H}_2\text{O})_2$ et $[\text{Cu}(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{dmg})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]$ (Fig.III.6 et Fig.III.4), les bandes de vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ s'exhibent à 1392 cm^{-1} et 1398 cm^{-1} , ce qui indique que le diméthylglyoxime présente dans ces complexes n'est pas déprotonée.

Il a été rapporté que dans les composés de coordination, lors de la liaison d'un groupement carboxylique (COO^-) d'un acide aminé à un ion métallique, les bandes de vibration d'élongation symétriques et asymétriques se situent à des positions bien distinctes sur les spectres des complexes formés [52]. Dans les complexes, les deux modes de vibration symétrique et asymétrique de (COO^-) se retrouvent respectivement dans le domaine 1372-1375 cm^{-1} et 1580-1576 cm^{-1} . Ce déplacement de la position de $\nu_s(\text{COO}^-)$ et $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ dans les complexes par rapport aux acides aminés libres permet de penser que ces derniers sont coordonnés aussi au cuivre par l'atome d'oxygène.

Dans les complexes synthétisés, les vibrations $\nu(\text{NH}_2)$ et $\delta(\text{NH}_2)$ apparaissent respectivement vers 2926-3160 cm^{-1} et 1631, 1609 cm^{-1} . L'apparition de ces nouvelles bandes indique la disparition du caractère zwitterionique des acides aminés après leur engagement dans la complexation [62].

Les bandes de vibration $\nu(\text{OH})$ de H_2dmg sont localisées vers 3227, et 3257 cm^{-1} et celles de déformation $\delta(\text{OH})$ vers 861, et 896 cm^{-1} . Les bandes se trouvant entre 3500 et 3200 cm^{-1} correspondent aux molécules d'eau d'hydratation et de coordination.

Les pics localisés entre 485 et 496 cm^{-1} sont attribués à la vibration de la liaison (Cu-N), ceux situés entre 553 et 548 cm^{-1} sont dus à la vibration de la liaison (Cu-O).

Tableau .III.2. Principales bandes IR (en cm^{-1}) des ligands.

| Ligands | $\nu(\text{NH}_3^+)$ | $\delta(\text{NH}_3^+)$ | $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ | $\nu(\text{C}=\text{N})$ | $\nu(\text{NO})$ | $\delta(\text{NO})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | $\delta(\text{NH}_2)$ |
|---|----------------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Éthylènediamine (en) | - | - | - | - | - | - | - | 3368 | 3284 | 2926 | 2854 | - | 1597 |
| Diméthylglyoxime (H_2dmg) | - | - | - | - | 1447 | 1144 | 1025 | - | - | - | - | - | - |
| Adénine | - | - | - | - | - | - | - | 3286 | 3114 | - | - | - | 1668 |
| Guanine | - | - | - | - | - | - | - | 3320 | - | - | - | 1695 ^(d) 1670 | - |
| Tyrosine | 3190 | 1611 | 1583 | 1364 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Acide Glutamique | 3156 | 1617 | 1580 | 1414 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Méthionine | 2966 | 1615 | 1583 | 1409 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Tryptophane | 3033 | 1590 | 1665 | 1410 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Lysine | 2934 | 1506 | 1585 | 1415 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Thréonine | 3030 | 1618 | 1625 | 1414 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Histidine | 3090 | 1638 | 1578 | 1417 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

(d) : doublet

Tableau III.3. Principales bandes d'absorption IR(en cm^{-1}) des complexes de Cu (II)

| Complexes | Acide aminé | | diméthylglyoxime | | Ethyènediamine | | Adénine | Guanine | | v(M-N) | v(M-O) |
|---|--|---|------------------|----------------|---|---|---|--|-----------------------------|--------|--------|
| | v(NH ₃ ⁺) δ(NH ₃ ⁺) | v _{as} (COO ⁻) v _s (COO ⁻) | v(C=N) | v(NO) δ(NO) | v _{as} (NH ₂) v _s (NH ₂) | v _{as} (CH ₂) v _s (CH ₂) | v _{as} (NH ₂) v _s (NH ₂) | v(NH ₂) v(C-N) _a | v(C=O) | | |
| [Cu(en) ₂]Cl ₂ | - | - | - | - | 3300 3232 | 2959 2925 | - | - | - | 467 | - |
| [Cu(Tyr) ₂] | 3158 1579 | 1596 1396 | - | - | - | - | - | - | - | 534 | 483 |
| [Cu(Glu)(en) (H ₂ O) ₂] 3H ₂ O | 3129 1621 | 1575 1411 | - | - | 3313 3224 | 2932 2910 | - | - | - | 568 | 479 |
| [Cu(Met) ₂ (en)]3H ₂ O | 3126 1619 | 1568 1403 | - | - | 3303 3239 | 2943 2916 | - | - | - | 571 | 449 |
| [Cu(Trp) ₂ (en)] 3H ₂ O | 3069 1625 | 1570 1386 | - | - | 3335 3274 | 2960 2914 | - | - | - | 493 | 416 |
| [Cu(Gua) ₂ (H ₂ O) ₂] | - | - | - | - | - | - | - | 3337 1415 | 1688 ^(d) 1660 | 496 | 539 |
| [Cu(Ade) ₂ (H ₂ O) ₂ (SO ₄)]H ₂ O | - | - | - | - | - | - | 3312 3188 | - | - | 418 | 536 |
| [Cu(Lys.Cl) ₂ (H ₂ dmg)]2H ₂ O | 2926 1631 | 1576 1372 | 1392 | 1084 736 | - | - | - | - | - | 496 | 553 |
| [Cu(Tyr)(H ₂ dmg)(H ₂ O)Br] | 3160 1609 | 1580 1375 | 1398 | 1089 740 | - | - | - | - | - | 485 | 548 |

a: amide

(d) : doublet

III.3.2. La spectrophotométrie UV-Visible

Les résultats des spectres électroniques d'absorption des composés du cuivre, dans le domaine de l'ultraviolet (200 à 400 nm) et dans le domaine du visible (400 à 800 nm) sont présentés dans le tableau III.4.

Les spectre d'absorption électroniques des complexes $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$, $[\text{Cu}(\text{Glu})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}(\text{Met})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$ ont été enregistrés dans l'eau, et ceux des complexes $[\text{Cu}(\text{Gua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{Trp})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{Lys.Cl})_2(\text{H}_2\text{dmg})](\text{H}_2\text{O})_2$ et $[\text{Cu}(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{dmg})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]$ ont été enregistrés dans le DMSO.

Les informations à propos de la symétrie locale de l'ion métallique sont obtenues par comparaison du spectre de ligand seul avec son spectre après complexation [56].

De manière générale, les spectres des composés de cuivre(II) ne présentent qu'une seule bande dans le domaine visible [63]. Les composés octaédriques présente une bande large est dissymétrique correspondant à la transition ${}^2\text{Eg} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$.

Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ (Fig.III.7) présente une large bande autour de 19340 cm^{-1} renfermant les transitions ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$, ${}^2\text{B}_{2g}$ et ${}^2\text{Eg}$. Ces transitions sont caractéristiques d'une géométrie carrée-plane. Les deux autres bandes de grandes énergies observées à 26315 et 38020 cm^{-1} peuvent être assignées à des transitions intra ligand et de transfert de charge [64].

La bande caractéristique de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est signalée dans l'ultraviolet à 287 nm pour la tyrosine. Dans le spectre du complexe $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$ (Fig.8 de l'annexe), elle est déplacée vers de plus hautes longueurs d'onde de 4 nm , ceci confirme la présence de ligand dans le complexe et que la liaison métal-ligand est de nature covalente [56].

Une bande de transitions d-d apparaît aux environs de 617 nm , cette dernière est assignée à la transition ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{Eg}$ spécifique aux complexes de Cu(II) avec une distorsion tétragonale due à l'effet Jahn-Teller.

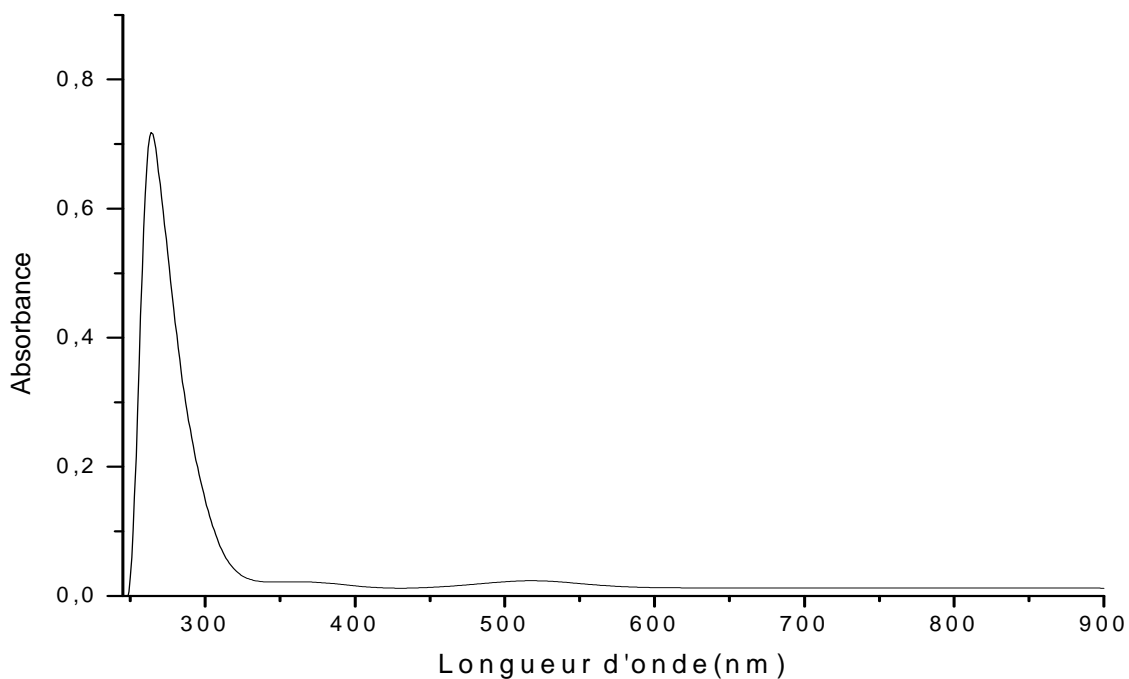


Fig.III.7. Spectre UV-Visible du complexe $[Cu(en)_2]Cl_2$ dans l'eau, $5 \cdot 10^{-4} M$

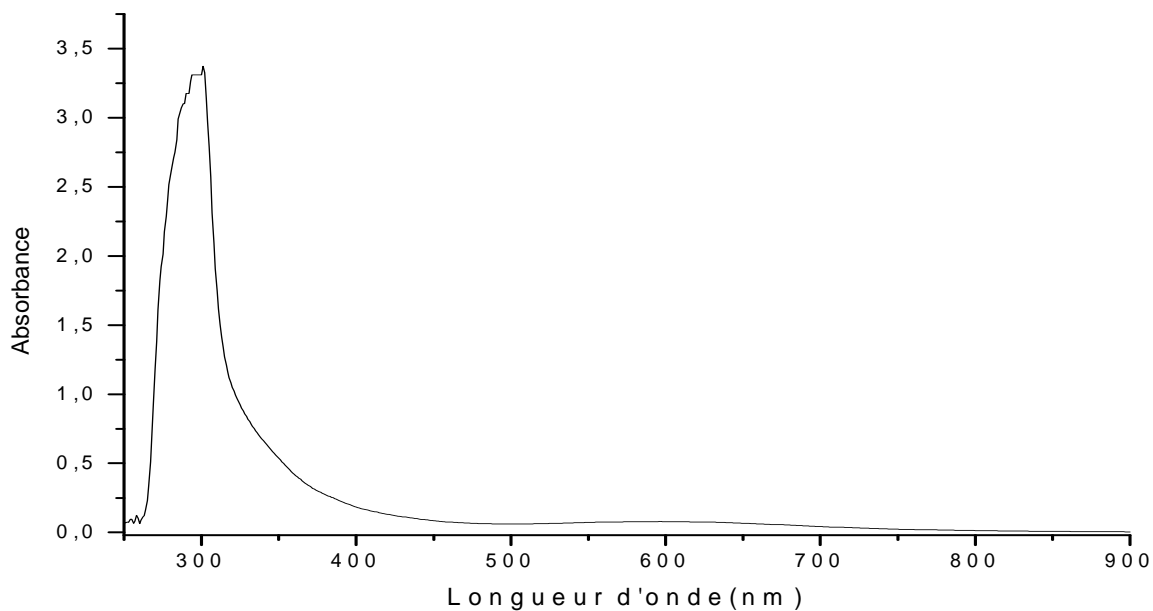


Fig.III.8. Spectre UV-Visible du complexe $[Cu(Trp)_2(en)]3H_2O$ dans le DMSO, $10^{-3} M$

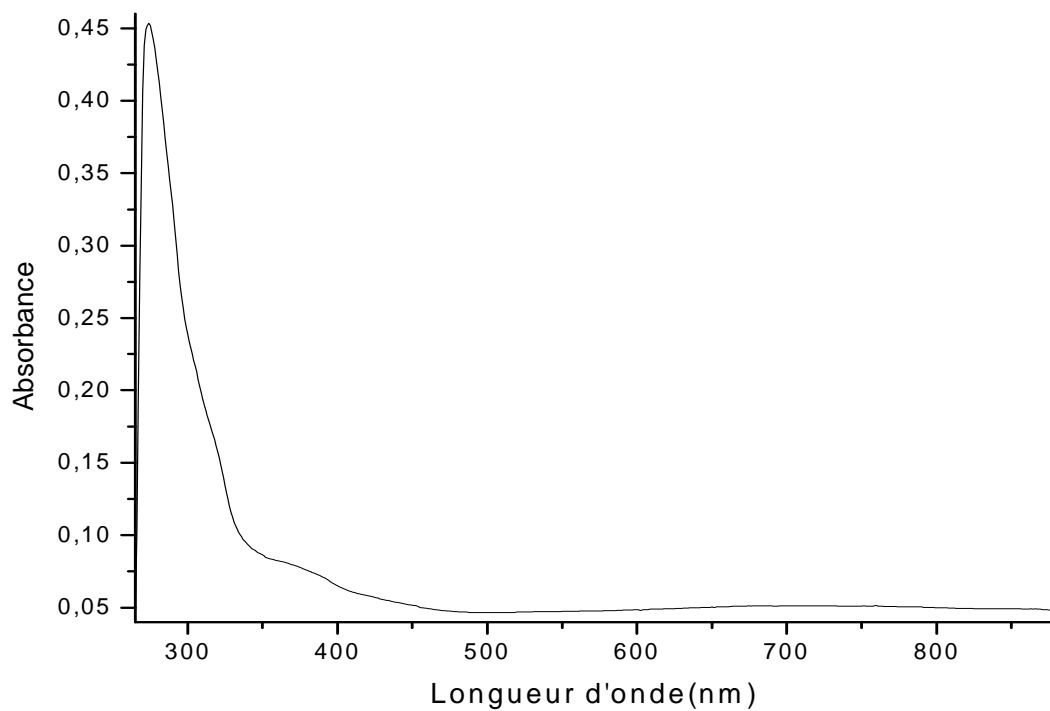


Fig.III.9. Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{Glu})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau, 10^{-4} M

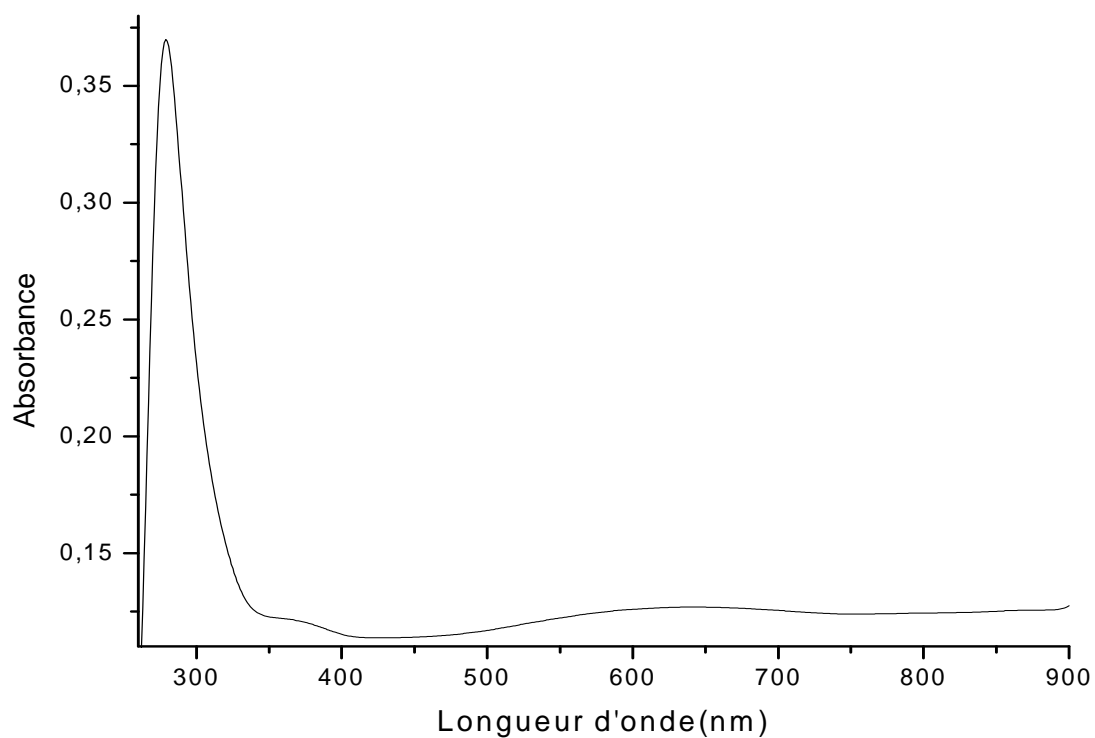


Fig.III.10. Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{Met})_2(\text{en})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau, 10^{-4} M

Le complexe $[\text{Cu}(\text{Gua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Fig.10 de l'annexe) présente trois bandes d'absorption électronique dans l'ultraviolet à 282, 317, et 367 nm. La première bande due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, la deuxième signale la transition $n \rightarrow \pi^*$ et la dernière correspond à la transition de transfert de charge ligand-métal. La bande large et dissymétrique est observée dans le visible à 578 nm est attribuée à la transition ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$. Cette transition est caractéristique d'une géométrie octaédrique [63].

Les spectres d'absorption électronique des complexes $[\text{Cu}(\text{Glu})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}(\text{Met})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$ présentent respectivement dans l'ultraviolet deux bandes situées à 36496, et 36630 cm^{-1} dues aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Deux autres bandes localisées à 26385 et 26525 cm^{-1} sous forme d'épaulements correspondent aux transitions de transfert de charge.

Une bande apparaît aussi dans le visible dans les spectres électroniques des deux complexes (Fig.III.9 et Fig.III.10). Elle est de 14060 cm^{-1} dans le composé à la glutamine et de 15550 cm^{-1} dans celui à la méthionine. Elle correspond à la transition ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ dans un environnement octaédrique [65].

Les spectres d'absorption électronique des complexes $[\text{Cu}(\text{Trp})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{dmg})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]$ et $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]\text{H}_2\text{O}$ (Fig.III.7, Fig.9 de l'annexe et Fig.11 de l'annexe) montrent dans le domaine de l'ultraviolet une bande d'absorption intense localisée entre 34010 et 35590 cm^{-1} , elle est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligand.

Dans le domaine du visible les spectres électroniques de ces complexes ont fait apparaître un large épaulement de faible intensité situé entre 16470 et 17950 cm^{-1} . Cet épaulement correspond à la transition d-d (${}^2\text{E}_g$ et ${}^2\text{T}_{2g}$). Ceci atteste de la géométrie octaédrique de Cu(II) d^9 soumis à une distorsion [66].

Dans le domaine de l'ultraviolet le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Cu}(\text{Lys.Cl})_2(\text{H}_2\text{dmg})]2\text{H}_2\text{O}$ (Fig.III.11) affiche deux bandes, la première à 36500 cm^{-1} sous forme d'un pic aigu et la deuxième à 31450 cm^{-1} sous forme d'une bande large et plus intense. Ces bandes sont attribuées respectivement aux transitions intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$.

Dans le visible, le spectre des complexes signale deux bandes, la première aux environs de 23530 cm^{-1} due au transfert de charge ligand-métal et la deuxième située vers 15105 cm^{-1} correspond à la transition d-d ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ indiquant une géométrie octaédrique autour du cuivre(II).

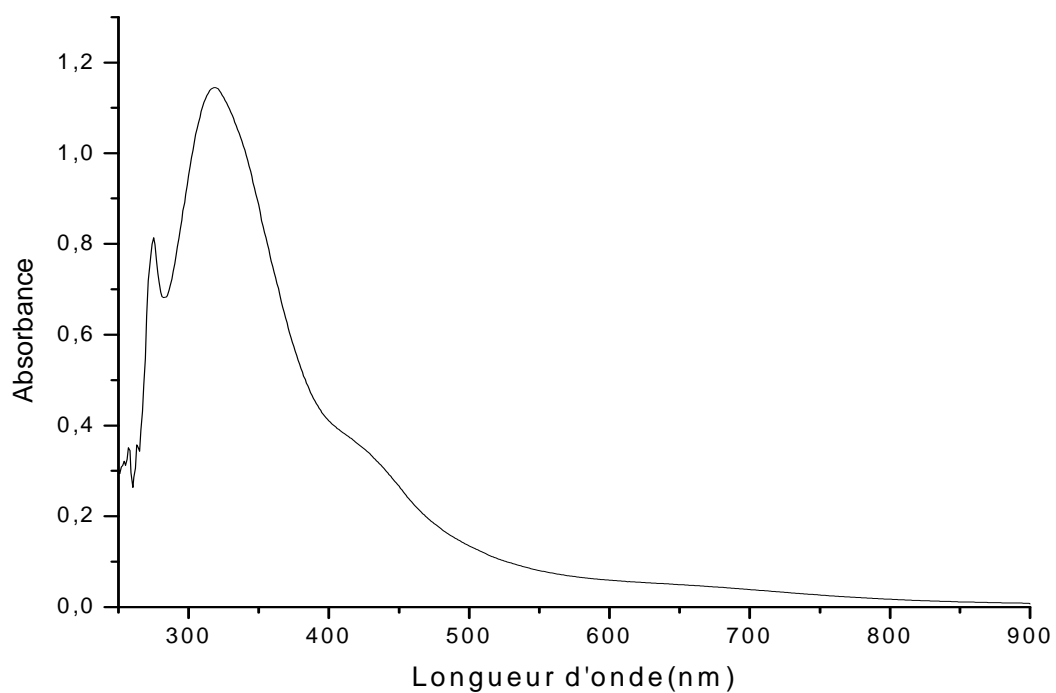


Fig.III.11. Spectre UV-Visible du complexe $[Cu(Lys.Cl)_2(H_2dmg)] \cdot 2H_2O$ dans le DMSO, $5.10^{-4} M$

Tableaux III.4. Résultats des spectres d'absorption électroniques des complexes de Cu (II)

| Complexes | λ (nm) | ν (cm ⁻¹) | ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | Transitions électroniques |
|---|--------------------------|----------------------------------|---|--|
| [Cu(en) ₂]Cl ₂ | 263 380 517 | 38020 26315 19340 | 1428 452 50 | n→σ* transfert de charge (L M) ² B _{1g} → ² A _{1g} , ² B _{2g} , et ² E _g |
| [Cu(Tyr) ₂] | 291 617 | 34364 16207 | 3013 76 | π→π* ² T _{2g} → ² E _g |
| [Cu(Glu)(en)(H ₂ O) ₂]3H ₂ O | 274 379 711 | 36496 26385 14060 | 4514 772 513 | π→π* transfert de charge (L M) ² E _g → ² T _{2g} |
| [Cu(Met) ₂ (en)]3H ₂ O | 273 377 643 | 36630 26525 15550 | 4729 1209 1266 | π→π* transfert de charge (L M) ² E _g → ² T _{2g} |
| [Cu(Trp) ₂ (en)]3H ₂ O | 294 602 | 34010 16611 | 3313 82 | π→π* ² E _g → ² T _{2g} |
| [Cu(Gua) ₂ (H ₂ O) ₂] | 282 317 367 578 | 35460 31545 27247 17301 | 8485 754 399 26 | π→π* n→π* transfert de charge (L M) ² E _g → ² T _{2g} |
| [Cu(Ade) ₂ (H ₂ O) ₂ (SO ₄)]H ₂ O | 281 557 | 35590 17950 | 2935 449 | π→π* ² E _g → ² T _{2g} |
| [Cu(Lys.Cl) ₂ (H ₂ dmg)]2H ₂ O | 274 318 425 662 | 36500 31450 23530 15105 | 1610 2280 698 97 | π→π* n→π* transfert de charge (L M) ² E _g → ² T _{2g} |
| [Cu(Tyr)(H ₂ dmg)(H ₂ O)Br] | 292 607 | 34246 16470 | 3518 144 | π→π* ² E _g → ² T _{2g} |

III.4. Comportement électrochimique des complexes

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique des complexes de cuivre (II) est effectuée en solution dans le DMSO ou dans l'eau, l'électrolyte support est le perchlorate de sodium (NaClO_4). Le complexe à étudier est dissous dans la solution contenant le sel et les mesures sont effectuées en générale de +1.5 à -2 V.

L'ensemble des résultats électrochimiques en l'occurrence les potentiels redox, ΔE_p (différence entre le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique) et les rapports i_{pa}/i_{pc} (i_{pa} = courant de pic anodique, i_{pc} = courant de pic cathodique) obtenus sont classés dans le tableau III.5.

- Complexe $[\text{Cu}(\text{Met})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{Trp})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{Glu})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$

Les données expérimentales des quatre complexes (Fig.III.11, Fig.III.12, Fig.15 de l'annexe et Fig.16 de l'annexe) indiquent un processus d'oxydation irréversible avec un pic anodique bien défini apparaissant dans la région de potentiels compris entre 0.508V et 0.860V. Ces valeurs pourraient être associées à l'oxydation des différents acides aminés.

Les voltamogrammes cycliques des complexes à la tyrosine, à la méthionine et au tryptophane affichent une vague de réduction et une vague d'oxydation correspondant au couple $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$. Les complexes à la glutamine et à la méthionine révèlent également une vague cathodique qui est due à la réduction irréversible de $\text{Cu}(\text{II})$ à $\text{Cu}(0)$ [67].

- Complexes $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$

Le voltamogramme de ce complexe (Fig.14 de l'annexe) présente deux processus redox, le premier correspond au couple redox $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ avec $E_{pc} = -0.685$ V et $E_{pa} = -0.651$ V, le second correspond au couple redox $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(0)$ avec $E_{pc} = -1.416$ V et $E_{pa} = -1.260$ V [68]. La vagues anodique signalée à $E_{pa} = 0.709$ V peut être attribuée l'oxydation de l'éthylènediamine [69].

- Complexes $[\text{Cu}(\text{Lys.Cl})_2(\text{H}_2\text{dmg})]2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Cu}(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{dmg})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]$

Les voltamogrammes cycliques des deux complexes (Fig.17 de l'annexe et Fig.III.14) donnent chacun une paire de pics se rapportant aux processus de réduction et d'oxydation du couple $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$.

Une vague cathodique assez aplatie est observée dans le voltamogramme cyclique du complexe à la lysine à $E_{pc} = -1.307V$, il n'apparaît pas de pic ou de vague anodique, ce qui indique que la réduction est irréversible et correspond à la demi réaction $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$ [70].

Le voltammogramme du complexe à la tyrosine exhibe deux vagues de réduction et d'oxydation de faible intensité, ces vagues pourraient être associées à un processus redox ayant pour origine l'ion bromure [57].

- Complexes $[Cu(Ade)_2(H_2O)_2(SO_4)]H_2O$ et $[Cu(Gua)_2(H_2O)_2]$

Les voltamogrammes cycliques de ces deux complexes (Fig.III.13 et Fig.III.15) affichent des processus redox correspondant à la formation du couple Cu(II)/Cu(I). Les valeurs des potentiels cathodiques sont observées à $-0.657V$ et $-0.777V$ [71], celles des potentiels anodiques à $-0.529V$ et $-0.584V$ respectivement pour les complexes à l'adénine et à la guanine.

Dans la région des potentiels anodiques, les voltamogrammes des deux complexes montrent deux pics d'oxydation irréversibles dont les valeurs sont attribuées à l'oxydation des ligands.

On peut constater que l'ensemble des composés manifestent des comportements électrochimiques semblables. La plupart de ces complexes présente un processus redox Cu(II)/Cu(I). Les voltamogrammes cycliques des complexes présentent des vagues anodiques et cathodiques supplémentaires qui pourraient correspondre à des processus d'oxydoréduction au sein des ligands.

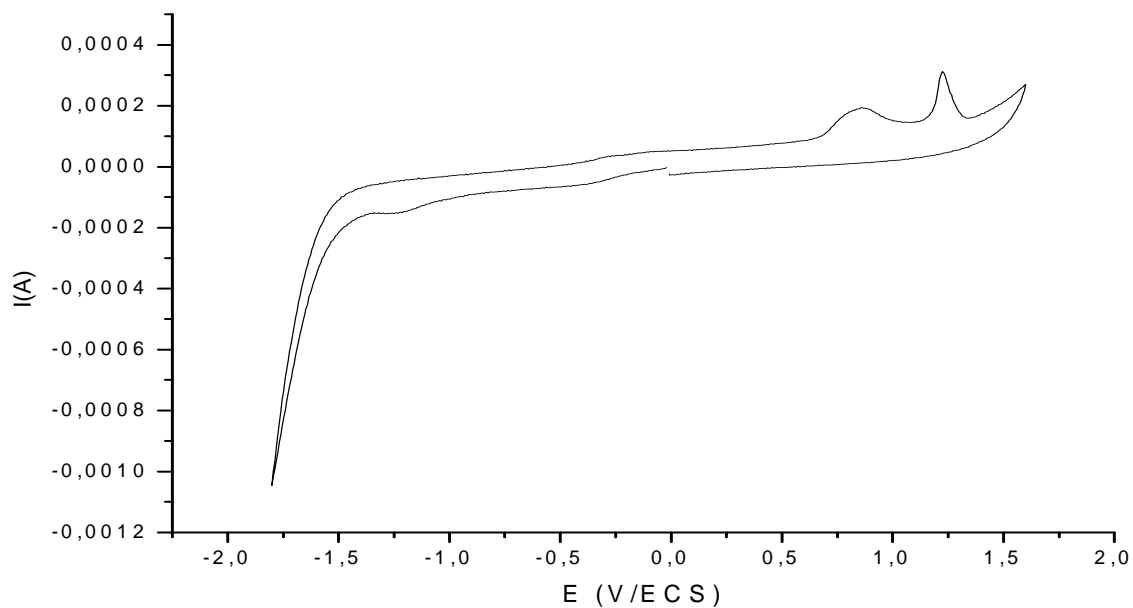


Fig.III.11. Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{Met})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ\text{C}$

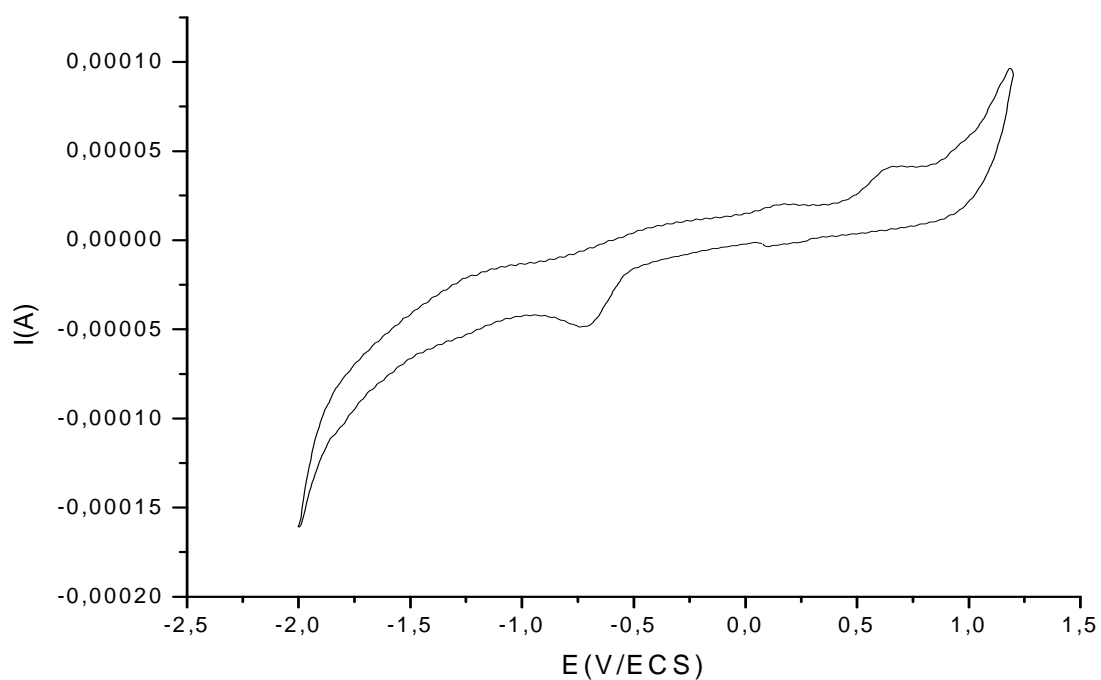


Fig.III.12. Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{Trp})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ\text{C}$

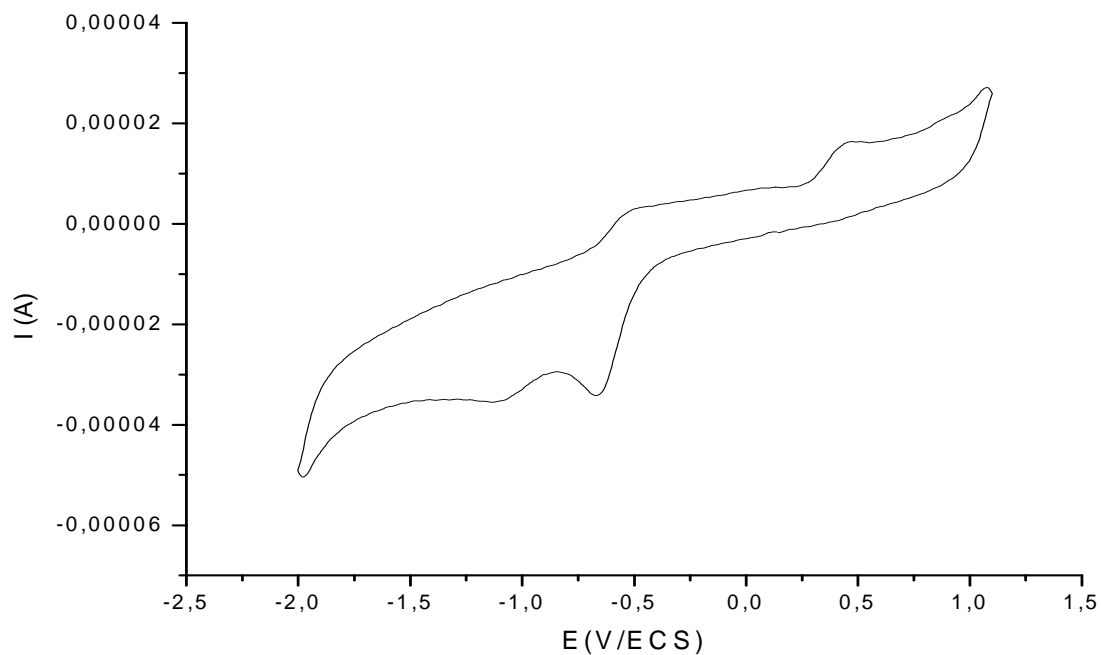


Fig.III.13. Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]\text{H}_2\text{O}$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ\text{C}$

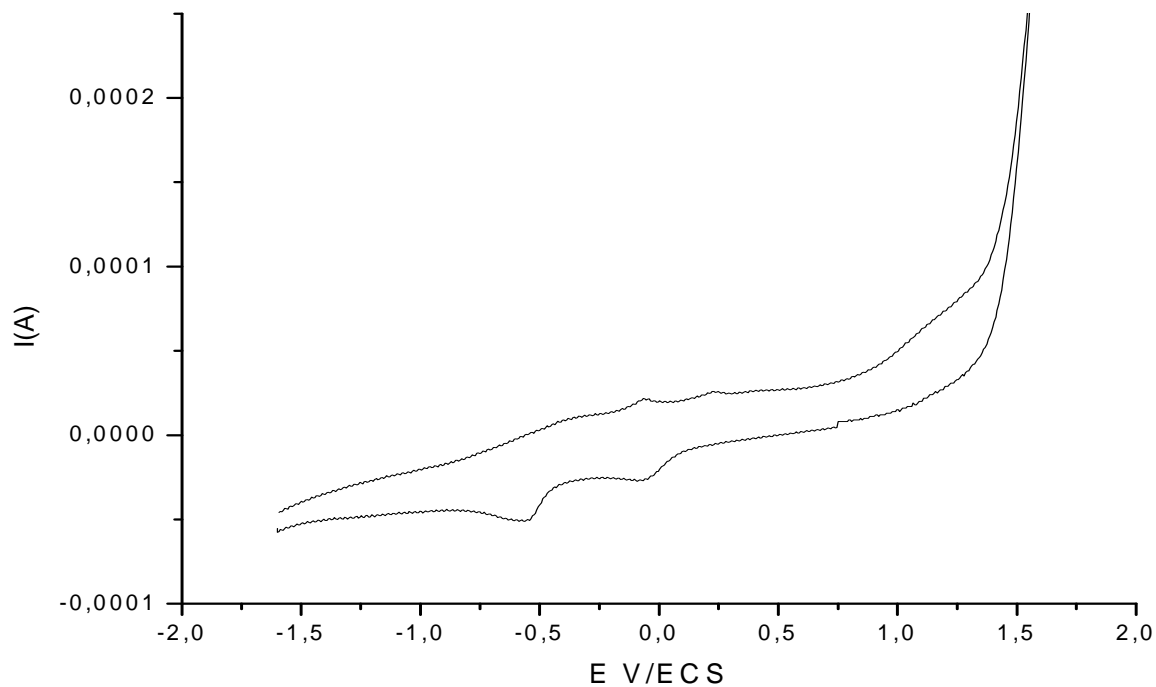


Fig.III.14. Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{dmg})(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ\text{C}$

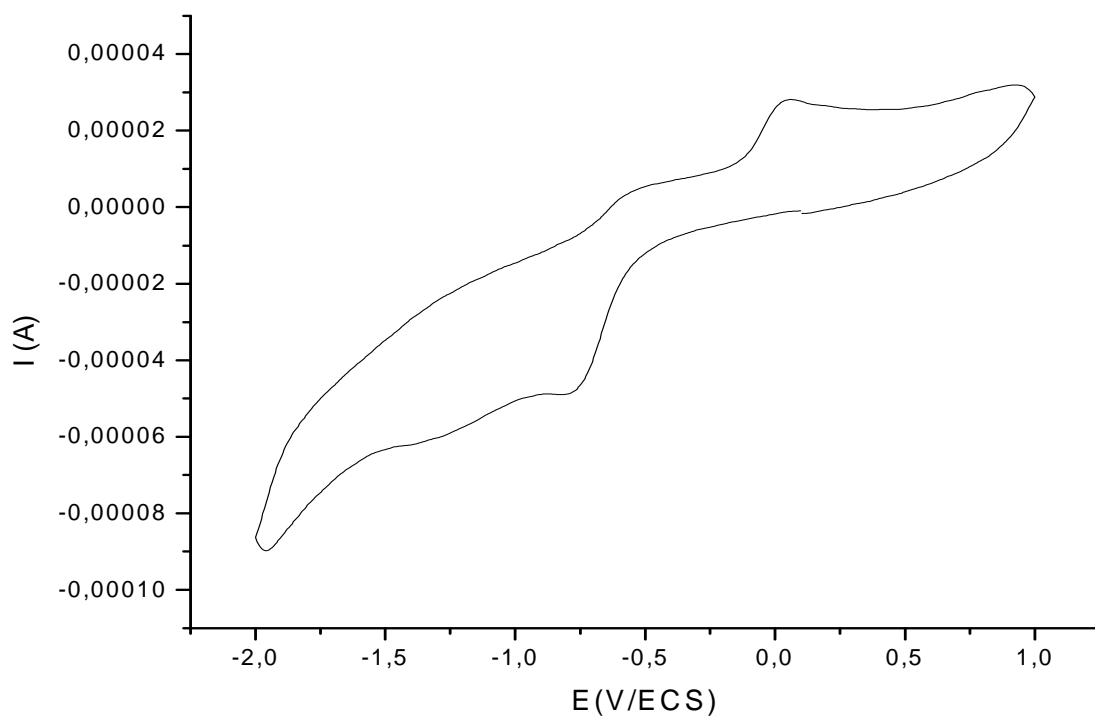


Fig.III.15. Voltamogramme du complexe [Cu(Gua)₂(H₂O)₂]. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO₄ 0.1 M), T=25°C

Tableau III.5. Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes de Cu(II) (10^{-3} M) dans le DMSO ou l'eau (NaClO_4 0.1 M) à température ambiante.

| Complexe | solvant | Couple redox | Epc [V] | Epa [V] | ΔE_p [mV] | ipa/ipc |
|---|---------|--------------|---------|---------|-------------------|---------|
| [Cu(en) ₂]Cl ₂ | Eau | Cu(II)/Cu(I) | -0.685 | -0.651 | 34 | 0.11 |
| | | Cu(II)/Cu(0) | -1.416 | -1.260 | 166 | 0.31 |
| [Cu(Met) ₂ (en)]3H ₂ O | Eau | Cu(II)/Cu(I) | -0.361 | -0.290 | 71 | 0.67 |
| | | Cu(II)/Cu(0) | -1.222 | - | - | - |
| [Cu(Trp) ₂ (en)] 3H ₂ O | DMSO | Cu(II)/Cu(I) | -0.707 | -0.474 | 233 | 0.15 |
| [Cu(Glu)(en)(H ₂ O) ₂] 3H ₂ O | Eau | Cu(II)/Cu(0) | -1.250 | - | - | - |
| [Cu(Tyr) ₂] | Eau | Cu(II)/Cu(I) | -0.758 | -0.482 | 276 | 0.08 |
| [Cu(Lys.Cl) ₂ (H ₂ dmg)]2H ₂ O | DMSO | Cu(II)/Cu(I) | -0.725 | -0.538 | 187 | 0.13 |
| | | Cu(II)/Cu(0) | -1.307 | - | - | - |
| [Cu(Tyr)(H ₂ dmg)(H ₂ O)Br] | DMSO | Cu(II)/Cu(I) | -0.564 | -0.382 | 182 | 0.16 |
| [Cu(Ade) ₂ (H ₂ O) ₂ (SO ₄)]H ₂ O | DMSO | Cu(II)/Cu(I) | -0.657 | -0.529 | 128 | 0.19 |
| | | Cu(II)/Cu(0) | -1.115 | - | - | - |
| [Cu(Gua) ₂ (H ₂ O) ₂] | DMSO | Cu(II)/Cu(I) | -0.777 | -0.584 | 193 | 0.17 |
| | | Cu(II)/Cu(0) | -1.275 | - | - | - |

La vitesse de balayage=100 mV.s⁻¹

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$

Epc et Epa : potentiels de pics cathodique et anodique

Synthèse, caractérisation et comportement électrochimique des complexes du nickel (II)

IV.1. Synthèses des complexes

- Complexe $[\text{Ni}(\text{Thr})_2]$

A 0.59g (5 mmoles) de thréonine dissoute dans 20 ml d'éthanol chaud sont ajoutés 0.72g (2.5 mmoles) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le mélange est maintenu sous agitation à reflux dans un rapport stœchiométrique 2 : 1. On a additionnée ensuite 0.20g (5 mmoles) de NaOH. Au bout de 2 h un précipité de couleur bleu est apparu. Ce dernier est filtré et lavé avec l'éthanol puis séché dans l'étuve.

Rendement : 47%

- Complexes $[\text{Ni}(\text{tyr})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$

Les complexes sont préparés en additionnant la solution aqueuse contenant le nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.45g, 5 mmoles, 10 ml) à la solution aqua-éthanolique (V/V) de tyrosine (0.90g, 5 mmoles, 30 ml) ou de tryptophane (1.02g, 5 mmoles, 30 ml) sous agitation et à reflux. A chacune des solutions obtenue sont ajoutées (0.20g, 5 mmoles) de soude et (0.33 ml, 5mmoles) d'éthylènediamine. Les complexes sont précipités après environ 8h de réaction. Ils sont filtrés et lavés avec de l'éthanol, puis séchés dans l'étuve.

Rendement de $[\text{Ni}(\text{tyr})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$: 51%

Rendement de $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$: 37%

- Complexe $[\text{Ni}(\text{His})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$

On l'obtient en dissolvant 2.5 mmoles (0.72g) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2.5 mmoles (0.39g) de l'histidine dans 20 ml d'un mélange eau-éthanol (30%-70% en volume). A ce mélange réactionnel sont ajoutés 2.5 mmoles (0.1g) de NaOH. La réaction se produit sous agitation magnétique et à reflux. Un complexe de couleur violet précipite au bout de 1 heure. Ce dernier est filtré et lavée avec de l'éthanol puis séché à l'étuve.

Rendement : 49%

- Complexes $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Ni}(\text{Met})(\text{en})(\text{OH})]$

Les complexes sont synthétisés par addition d'une solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.45g, 5mmoles, 10 ml) à celle de l'adénine (0.67g, 5 mmoles, 20 ml) ou de la méthionine (0.74g, 5 mmoles, 20 ml). A ces solutions est ajoutée de l'éthylènediamine (0.33 ml, 5 mmoles). Le complexe $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ précipite au bout de 9h et $[\text{Ni}(\text{Met})(\text{en})(\text{OH})]$ au bout de 6 h. Ils sont ensuite filtrés et lavés avec de l'éthanol ; puis séchés à l'étuve.

Rendement de $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$: 13%

Rendement de $[\text{Ni}(\text{Met})(\text{en})(\text{OH})]$: 36%

IV.2. Propriétés physique et analytique des complexes

Les complexes synthétisés sont des solides qui se présentent sous forme d'une poudre colorée. Ils sont d'une grande stabilité à l'air et à température ambiante et ne demandent pas de conditions particulières de conservation. Leurs points de fusion sont élevés et supérieurs à 338°C.

Les complexes $[\text{Ni}(\text{Thr})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{His})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ sont solubles dans l'eau, et dans DMSO, en revanche ils sont insolubles dans le méthanol, dans l'éthanol et dans l'acétone. Les valeurs des conductivités molaires des complexes obtenues dans l'eau à des concentrations 10^{-3}M indiquent qu'ils sont des non électrolytes.

Les complexes $[\text{Ni}(\text{tyr})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ni}(\text{Met})(\text{en})(\text{OH})]$ et $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ sont solubles dans le DMSO, peu solubles dans l'eau, par contre ils ne sont pas solubles dans le méthanol, l'éthanol et l'acétone. Les conductivités molaires de ces complexes obtenues dans le DMSO à des concentrations 10^{-3}M indiquent qu'ils sont des non électrolytes.

Les propriétés analytique et physique des complexes synthétisés sont regroupées dans le tableau IV. I.

Tableau IV.1. Propriétés analytique et physique des complexes de Ni(II)

| Complexes | Couleur M (g/mole) | P.F (C°) | R(%) | %C | | %H | | %N | | %Métal | | Λ_M ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$) |
|---|--------------------------|-------------|------|-------|-------|------|------|------|------|--------|-------|---|
| | | | | Cal | Exp | Cal | Exp | Cal | Exp | Cal | Exp | |
| [Ni(Thr) ₂] | Bleu claire 294.95 | >360 | 47 | 32.35 | 31.52 | 5.46 | 5.87 | 9.49 | 9.46 | 19.90 | 18.39 | 20.1 |
| [Ni (tyr)(en)(NO ₃)(H ₂ O)] | Vert claire 378.94 | >360 | 51 | - | - | - | - | - | - | 15.49 | 16 | 1.64 |
| [Ni(Trp)(en)(NO ₃)(H ₂ O)] | Bleu 401.98 | >360 | 37 | - | - | - | - | - | - | 14.60 | 15.24 | 2.1 |
| [Ni(His)(NO ₃)(H ₂ O) ₂] | Violet 310.87 | >360 | 49 | - | - | - | - | - | - | 18.89 | 20.1 | 9.55 |
| [Ni(Met)(en)(OH)] | Bleu 283.92 | 338 | 36 | - | - | - | - | - | - | 20.67 | 20.84 | 18.62 |
| [Ni(Ade)(en)(OH)]H ₂ O | Vert 287.88 | >360 | 13 | - | - | - | - | - | - | 20.39 | 20.22 | 30.45 |

IV.3. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques

IV.3.1. Spectrométrie Infrarouge

Le tableau IV.2 rassemble les principales bandes observées pour les complexes du nickel dans l'infrarouge.

L'étude comparative des spectres infrarouge des ligands et ceux des complexes permet de remarquer que :

Les spectres des acides aminés indiquent la présence d'une bande dans la région 3130-3030 cm^{-1} caractéristique de la fréquence de vibration $\nu(\text{NH}_3^+)$. Dans le spectre des complexes comportant les acides aminés, on peut remarquer que la fréquence $\nu(\text{NH}_3^+)$ s'est glissée vers de plus grandes valeurs de nombres d'onde dans la région 3500-3300 cm^{-1} . Ces valeurs sont caractéristiques de $\nu(\text{NH}_2)$. Ceci montre que les acides aminés, après coordination perdent leur forme zwitterion [72].

Dans les spectres des complexes $[\text{Ni}(\text{Thr})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{His})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Fig.6 de l'annexe et Fig.IV.4), le déplacement des bandes caractéristiques $\nu(\text{NH}_2)$ vers les énergies supérieures 3174 et 3151 cm^{-1} suggère la coordination des acides aminés avec l'azote du groupement amine.

Les fréquences $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ de l'histidine et de la thréonine subissent un abaissement du nombre d'onde dans les complexes de 19 à 49 cm^{-1} . Ceci indique que ces acides aminés sont liés au nickel par le groupement carboxylique.

La thréonine contient un groupement hydroxyle attaché à l'atome du carbone dont la bande de vibration $\delta(\text{C-H})$ apparaît à 1345 cm^{-1} et la bande de vibration (C-C) apparaît à 1416 cm^{-1} . Le déplacement très faible de la bande de vibration $\delta(\text{C-H})$ dans le spectre du complexe prouve que ce groupement hydroxyle n'intervient pas dans la coordination [56].

Dans le spectre de l'histidine seule la bande de vibration $\nu(\text{C=N})$ d'imidazole est signalée à 1470 cm^{-1} et dans celui du complexe cette bande est déplacée vers 1481 cm^{-1} ce qui indique la coordination de l'azote d'imidazole. La bande $\nu(\text{NO}_3^-)$ relative au nitrate est aussi observée à 1324 cm^{-1} . Les bandes $\nu(\text{OH})$ des molécules d'eau coordonnées au métal sont localisées dans la zone 3300-3350 cm^{-1} .

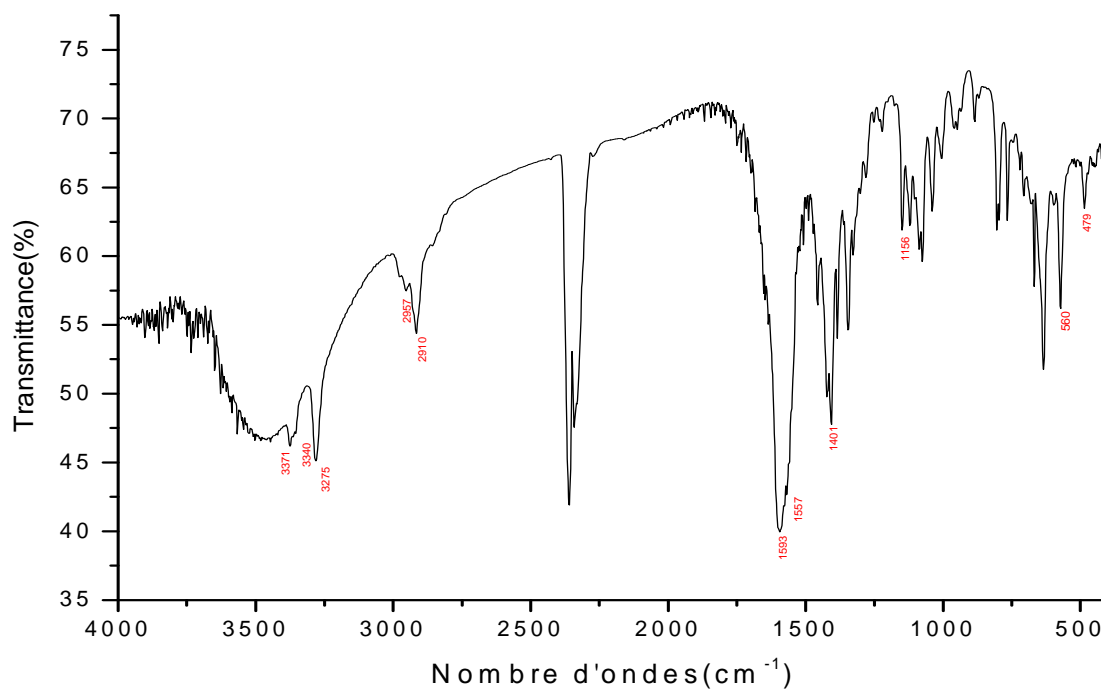


Fig. IV.1. Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{Met})(\text{en})(\text{OH})]$ en pastille de KBr

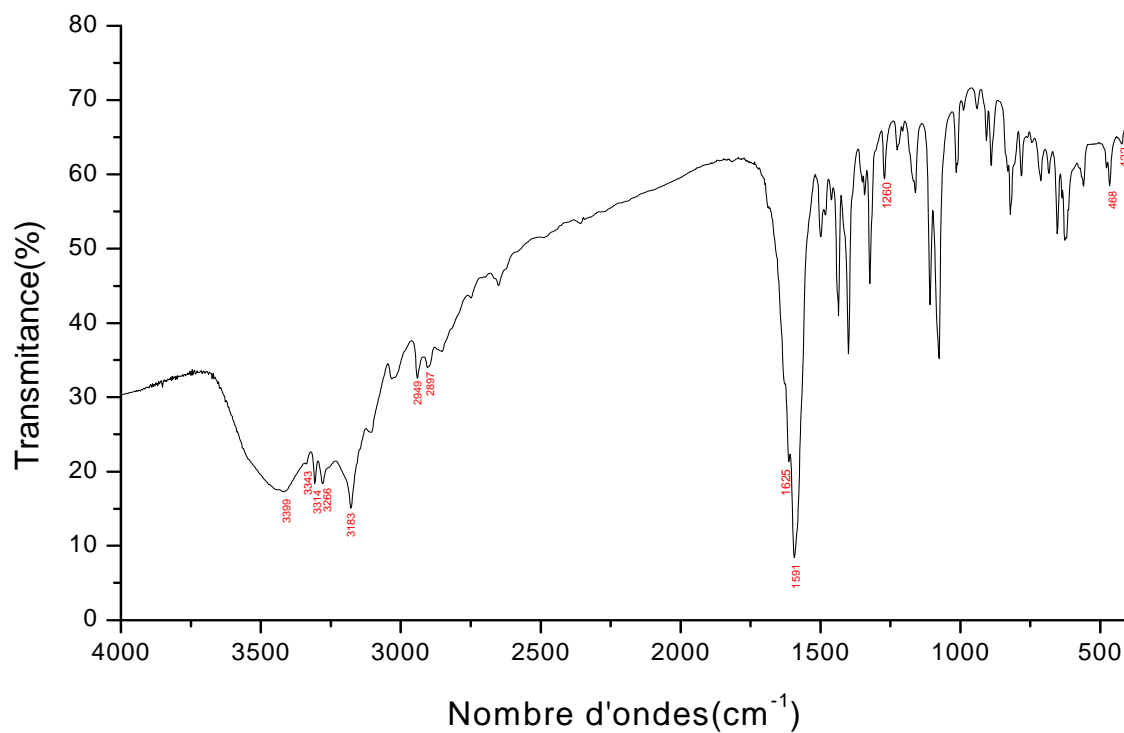


Fig. IV.2. Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ en pastille de KBr

De nouvelles bandes inexistantes dans les spectres des acides aminés apparaissent à 418, 473 cm^{-1} et 480, 529 cm^{-1} et correspondent respectivement aux vibrations $\nu(\text{Cu-O})$ et $\nu(\text{Cu-N})$ respectivement.

Les spectres IR des complexes $[\text{Ni}(\text{Tyr})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ni}(\text{Met})(\text{en})(\text{OH})]$ et $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$, (Fig.7 de l'annexe, Fig.IV.1 et Fig.IV.6) attestent de la coordination d'éthylènediamine et de l'acide aminé au nickel.

Les bandes de vibrations asymétriques du groupement COO^- ont subi des déplacements vers de grandes énergies de 90-15 cm^{-1} (1557-1568 cm^{-1}). En revanche celles des vibrations symétriques sont déplacées de 8-3 cm^{-1} vers des énergies plus faibles. Ceci montre la coordination du groupe carboxylique au nickel [73].

Généralement la différence Δ entre les fréquences de vibration $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, dans les acides aminés augmente avec l'augmentation de l'intensité de la bande caractérisant la liaison M-O et la forme de la coordination peut être bidentate ou monodentate. Cette dernière coordination engendre des valeurs plus hautes de Δ [74]. Les valeurs de Δ trouvées pour les complexes de nickel (156-207 cm^{-1}) correspondent à la coordination monodentate de la fonction carboxylate.

Dans les complexes du tryptophane et de la tyrosine les fréquences des vibrations relatives au groupement NH_2 affichent des valeurs nettement plus élevées (3052 et 3229 cm^{-1}). L'observation de ces résultats permet de constater que la bande $\nu(\text{NH}_2)$ dans les spectres des complexes se situe dans la région des grands nombres d'onde comparée à $\nu(\text{NH}_3^+)$ dans les spectres des acides aminés et que ces derniers sont des zwitterions. Les bandes caractéristiques de $\delta(\text{NH}_3^+)$ observées sont déplacées dans leurs complexes respectifs à 1628 cm^{-1} et 1603 cm^{-1} . Ceci montre ainsi que la coordination a lieu.

Dans le complexe de la méthionine la bande de vibration $\nu(\text{C-N})$ se situant à 1156 cm^{-1} est pratiquement inchangée, ce qui implique que le groupement (NH_2) n'est pas coordonné au nickel, et que la méthionine est liée au métal par l'oxygène de manière monodentate [74].

L'effet de la coordination de l'éthylènediamine à l'atome de nickel fait déplacer les bandes de vibration $\nu(\text{NH}_2)$ symétrique et asymétrique vers les domaines 3320-3340 cm^{-1} et 3268-3275 respectivement. En outre les vibrations de déformation $\delta(\text{NH}_3)$ d'éthylènediamine sont masquées par celles de même nature des acides aminés.

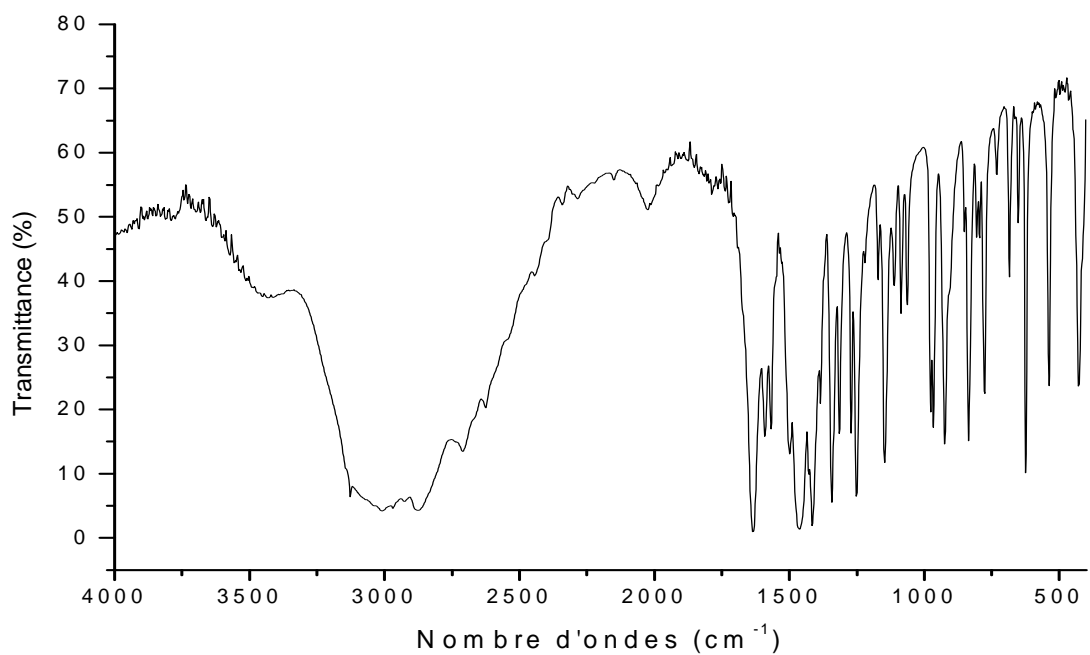


Fig.IV.3. Spectre IR d'histidine en pastille de KBr

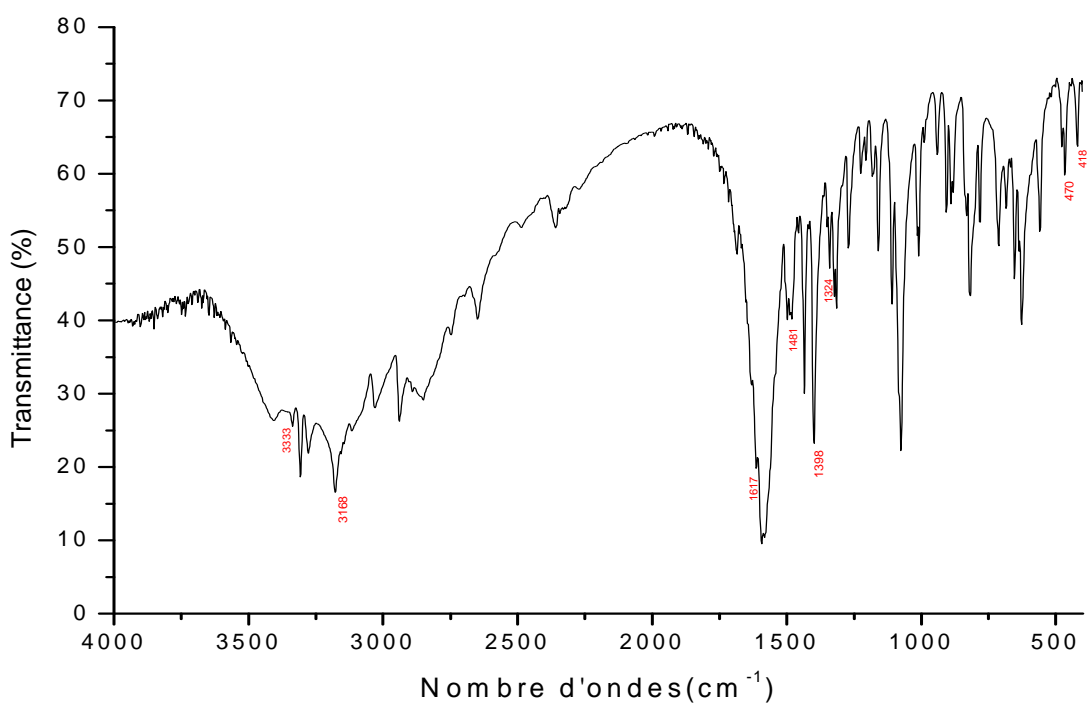


Fig.IV.4. Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{His})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ en pastille de KB

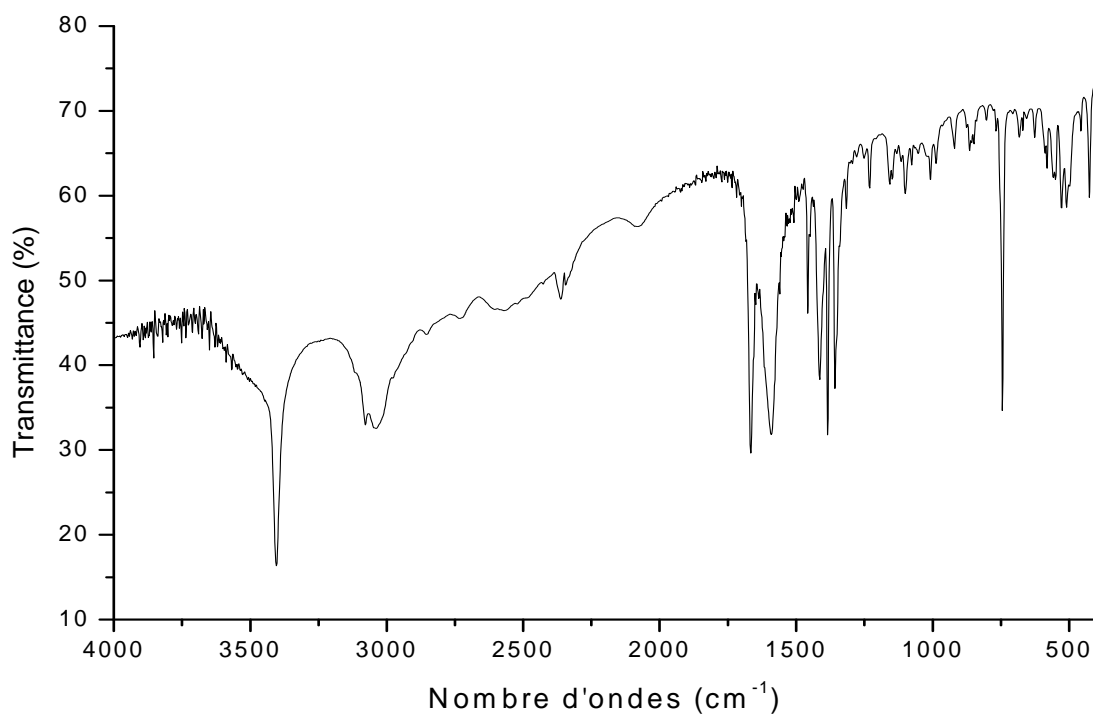


Fig. IV. 5. Spectre IR du tryptophane en pastille de KBr

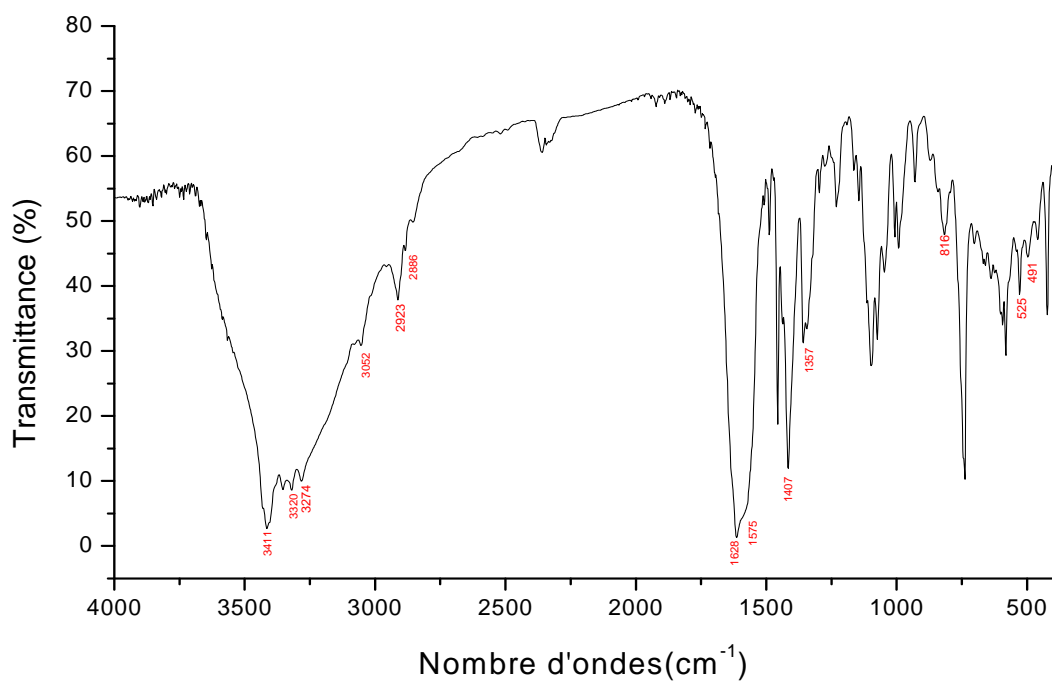


Fig. IV.6. Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ en pastille de KBr

Outre ces vibrations, les bandes relatives au nitrate sont aussi observées à 1403 et 1357 cm^{-1} pour les complexes de la tyrosine et tryptophane, ce qui atteste de la présence de l'ion nitrate dans la sphère intérieure des complexes.

Pour le complexe comportant la méthionine, une bande de vibration se présente à 3371 cm^{-1} , cette dernière indique la présence du groupe OH lié. Quant aux complexes de tryptophane et de la tyrosine, ils montrent une bande approximativement à 3411 cm^{-1} due à la vibration $\nu(\text{OH})$ d'eau coordonné.

Nous observons par ailleurs l'apparition de nouvelles bandes dans les régions 479-496 cm^{-1} et 525-560 cm^{-1} , attribuables respectivement à $\nu(\text{M-O})$ et $\nu(\text{M-N})$ [75].

Le déplacement des bandes de vibration d'élongation des fonctions amine dans le complexe $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ (Fig.IV.2) par rapport à celles des ligands seuls indique que les ligands sont coordonnés au métal par l'intermédiaire de ces groupements.

Dans la région 3500-3000 cm^{-1} , nous observons six bandes de vibrations localisées à 3445, 3399, 3343, 3314, 3269, et 3183 cm^{-1} . La première bande située à 3445 cm^{-1} se présente sous forme d'épaule est probablement due à la présence de molécule d'eau d'hydratation. La vibration qui apparaît à 3399 cm^{-1} est attribuée à la fonction OH liée au nickel. Les bandes à 3343 et 3183 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibration asymétrique et symétrique du groupement NH_2 exocyclique d'adénine. Les dernières bandes à 3269, 3314 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibration asymétrique et symétrique du groupement NH_2 de l'éthylènediamine qui se sont déplacées vers les faibles énergies à la suite de la coordination de l'atome d'azote au nickel.

Les bandes de vibration de déformation $\delta(\text{NH}_2)$ de l'éthylènediamine et du groupement NH_2 exocyclique sont déplacées de 6 et 43 cm^{-1} vers les faibles énergies.

La bande de la vibration à 1260 cm^{-1} de la liaison ($\text{C}_8\text{-N}_7$) de l'adénine n'est pas déplacée, ceci indique que l'azote N_7 n'est pas coordonné au nickel [63]. Ces résultats indiquent que l'adénine s'est lié à l'atome du nickel par le groupement NH_2 exocyclique.

Les bandes de faible intensité qui apparaissent à 468 et 422 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons (Ni-N) et (Ni-O).

Tableau.IV.2. Principales bandes d'absorption IR(en cm^{-1}) des complexes de Ni(II)

| Complexes | <u>Acides aminés</u> | | | <u>Ethylenediamine</u> | | <u>Adénine</u> | | $\nu(\text{NO}_3^-)$ | $\nu(\text{OH})^c$ | $\nu(\text{M-N})$ | $\nu(\text{M-O})$ |
|---|----------------------|-------------------------|---|---|---|---|-----------------------|----------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | $\nu(\text{NH}_3^+)$ | $\delta(\text{NH}_3^+)$ | $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ | $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ | $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ | $\delta(\text{NH}_2)$ | | | | |
| [Ni(Thr) ₂] | 3151 | 1613 | 1578 1365 | - | - | - | - | - | | 529 | 473 |
| [Ni(His)(NO ₃)(H ₂ O) ₂] | 3174 | 1617 | 1591 1398 | - | - | - | - | 1324 | 3333 | 480 | 418 |
| [Ni (Tyr)(en)(NO ₃)(H ₂ O)] | 3229 | 1603 | 1568 1361 | 3326 3268 | 2961 2926 | - | - | 1403 | 3411 | 530 | 496 |
| [Ni(Trp)(en)(NO ₃)(H ₂ O)] | 3052 | 1628 | 1575 1407 | 3320 3274 | 2923 2886 | - | - | 1357 | 3411 | 525 | 491 |
| [Ni(Met)(en)(OH)] | - | - | 1557 1401 | 3340 3275 | 2957 2910 | - | - | - | 3371 | 560 | 479 |
| [Ni(Ade)(en)(OH)]H ₂ O | - | - | - - | 3314 3266 | 2949 2897 | 3343 3183 | 1591 | - | 3399 | 468 | 422 |

c : coordiné

IV.3.2. La spectrophotométrie UV-Visible

Les résultats des spectres d'absorption électroniques des composés du nickel dans le domaine de l'ultraviolet (200 à 400 nm), dans le domaine du visible (400 à 800 nm) et dans le domaine du proche infrarouge (800-1100 nm) sont présentés dans le tableau IV.3.

Les spectres d'absorption électroniques des complexes $[\text{Ni}(\text{Thr})_2]$, $[\text{Ni}(\text{His})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ont été enregistrés dans l'eau, ceux des complexes $[\text{Ni}(\text{tyr})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ni}(\text{Met})(\text{en})(\text{OH})]$ et $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ ont été enregistrés dans le DMSO.

Les ligands et leurs complexes exhibent généralement le même nombre de bandes dans l'ultra-violet, par contre l'intensité et les maximums de ces dernières sont différents [56].

Dans le spectre de la thréonine la bande de transition électronique $n \rightarrow \pi^*$ de la liaison (C=O), se trouve à 277 nm, en revanche dans le spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{Thr})_2]$ (Fig.13 de l'annexe), cette bande est déplacée de 38 nm vers les plus grands nombres d'onde. Ceci confirme que la coordination de la thréonine au nickel est de nature covalente [56].

La transition intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ qui se rapporte au groupement carbonyle (C=O), apparaît à 262 nm. La bande de transfert de charge ligand-métal apparaît à 370 nm.

Dans le visible le spectre d'absorption électronique affiche une bande vers 527 nm (18975 cm^{-1}) correspondant à la transition ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{P})$ et ${}^3\text{E}_g(\text{P})$. Ceci est le résultat d'une déformation tétragonale d'un complexe d^8 tétraédrique.

Le spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ni}(\text{His})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (fig.IV.9) est caractérisé par la présence de quatre bandes bien définies et un épaulement correspondant aux valeurs suivantes : λ_1 270 nm (37037 cm^{-1}) ; λ_2 360 nm (27777 cm^{-1}) ; λ_3 556 nm (17985 cm^{-1}) ; λ_4 765 nm (13071 cm^{-1}) ; λ_5 959 nm (10427 cm^{-1}). L'analyse de ces bandes démontre la géométrie de ce complexe. D'après la littérature [74] les maximums sont assignés aux transitions suivantes de λ , λ_1 - $\pi \rightarrow \pi^*$, λ_2 - ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, λ_3 - ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$, et λ_5 - ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$. Le petit épaulement (λ_4) est assigné à la transition interdite ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$.

Les complexes $[\text{Ni}(\text{tyr})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ présentent des spectres (Fig.IV.7 et Fig.IV.8) qui corroborent la forme géométrique octaédrique avec l'apparition des bandes à ($26737, 26525 \text{ cm}^{-1}$), ($16722, 16000 \text{ cm}^{-1}$) et ($10111, 9708 \text{ cm}^{-1}$).

Ces bande correspondent aux transitions ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, et ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$. Ce sont des transitions d-d et de transfert de charge d'un système d^8 [76].

Les bandes dont les valeurs correspondent à (34482 et 324667 cm^{-1}) respectivement pour les deux complexe, sont attribuées à la transition intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$.

Les spectres d'absorption électroniques des complexes $[\text{Ni}(\text{Met})(\text{en})(\text{OH})]$ et $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ (Fig.12 de l'annexe et Fig.IV.10) sont caractérisés par l'apparition de deux bandes dans le visible. Une bande large apparait vers 16260 cm^{-1} (615 nm) et l'autre vers 15479 cm^{-1} (646 nm). Un épaulement est signalé à 22271 cm^{-1} (449 nm) et à 23696 cm^{-1} (422 nm) pour les deux complexes. Ces bandes sont attribuées aux transitions électroniques d-d, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$, indiquant la géométrie carrée plane autour du nickel (II) [77].

Pour le complexe $[\text{Ni}(\text{Met})(\text{en})(\text{OH})]$ deux bandes apparaissent vers 37593 cm^{-1} (266 nm) et 27397 cm^{-1} (365 nm) sont assignées à la transition intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ et à la transition de transfert de charge. Par contre pour le complexe $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ une bande large d'une grande intensité apparait à 30959 cm^{-1} (323 nm) correspond aux transitions intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$.

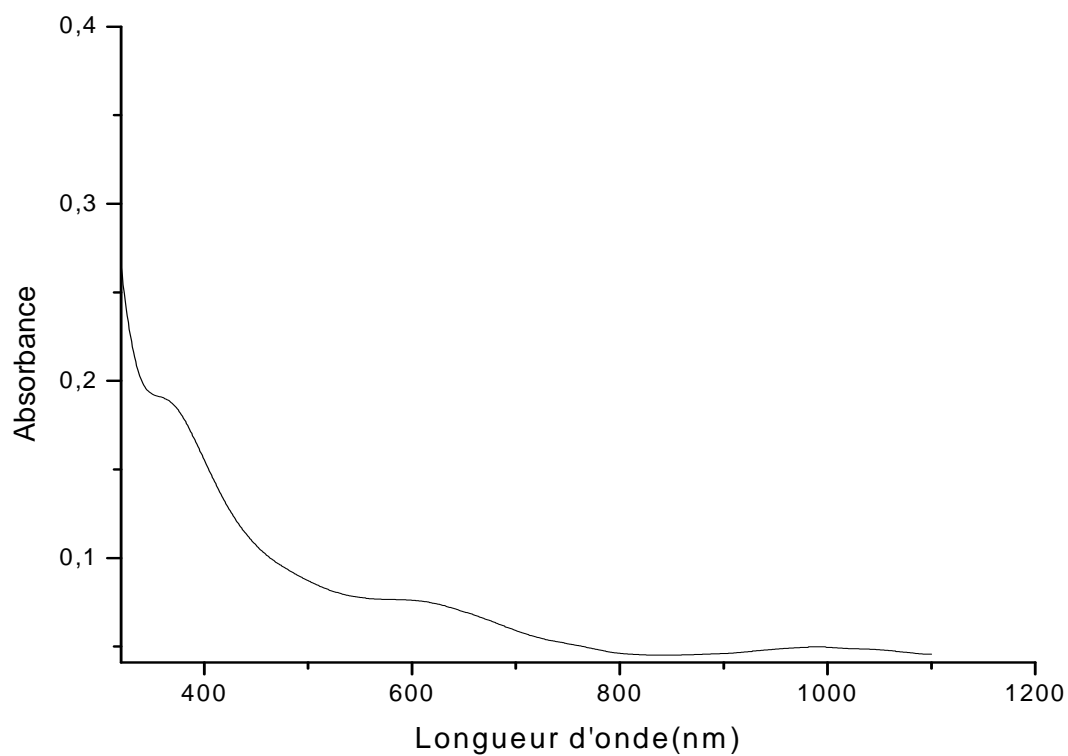


Fig. IV.7. Spectre UV-Visible du complexe [Ni (tyr)(en)(NO₃)(H₂O)] dans DMSO, 10⁻³M

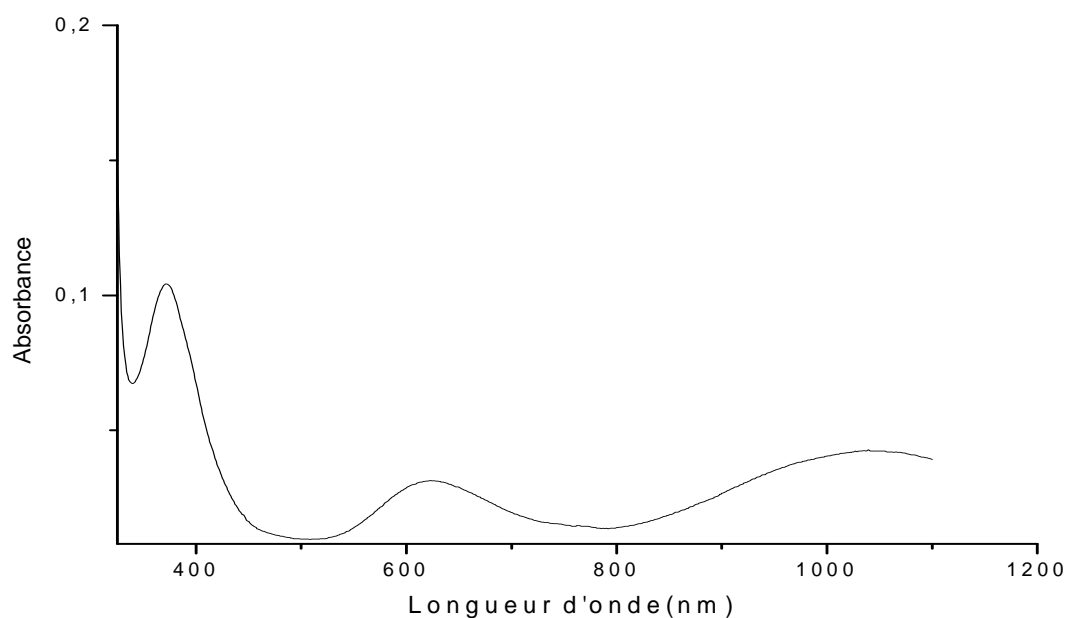


Fig. IV.8. Spectre UV-Visible du complexe [Ni(Trp)(en)(NO₃)(H₂O)] dans DMSO, 10⁻³M

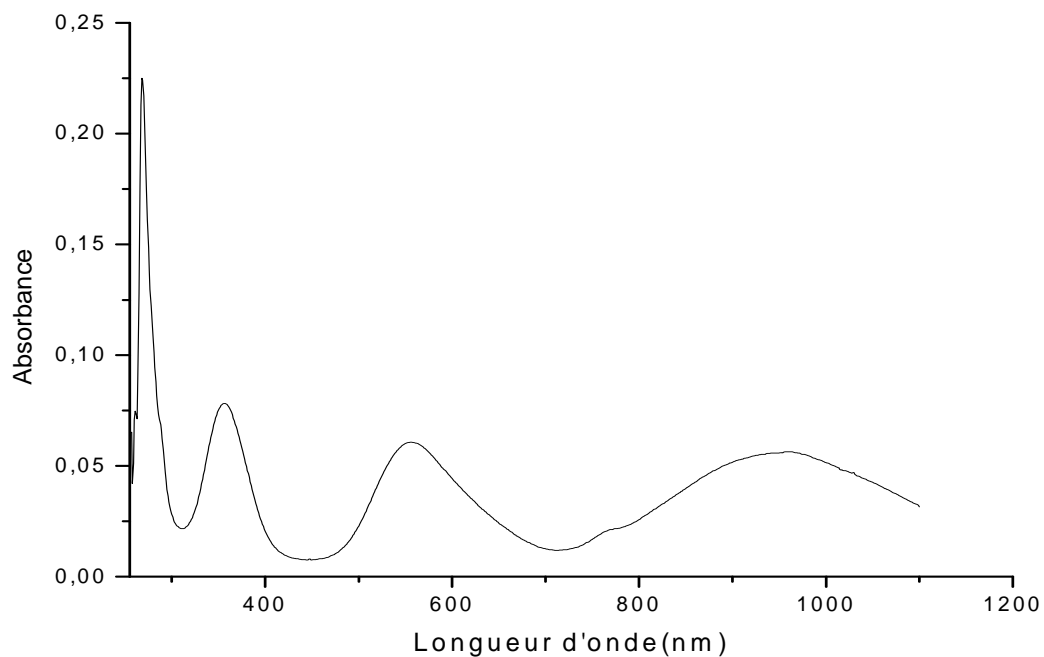


Fig. IV.9. Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{His})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ dans l'eau, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

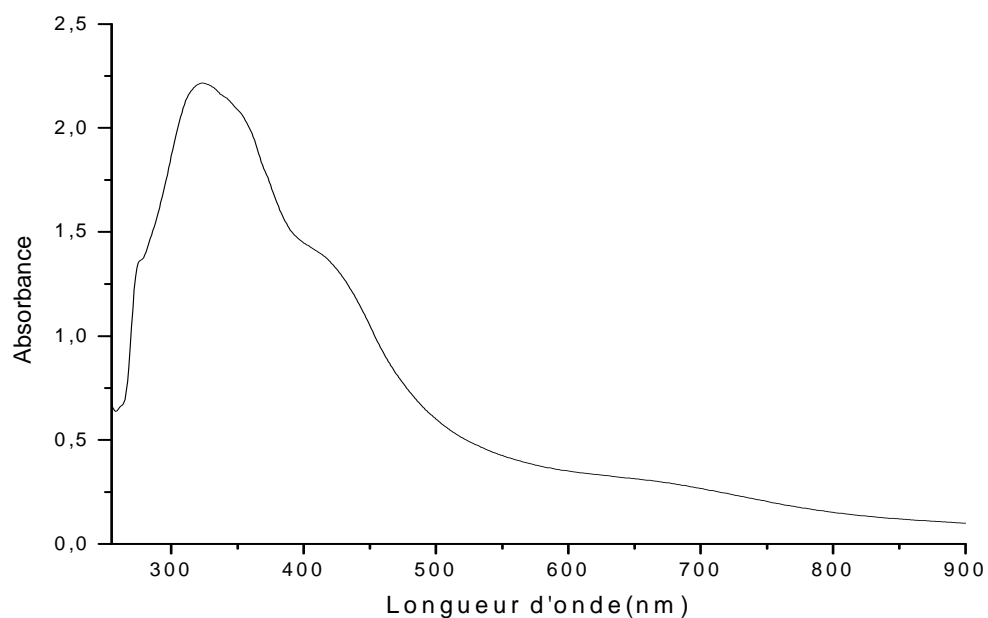


Fig. IV.10. Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

Tableau IV.3. Résultats des spectres d'absorption électroniques des complexes de Ni(II)

| Complexes | λ (nm) | ν (cm ⁻¹) | ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | Transitions électroniques |
|--|---------------------------------|---|---|--|
| [Ni(Thr) ₂] | 262 315 370 527 | 38167 31746 27027 18975 | 1128 570 371 186 | $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ transfert de charge (L M) ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}(P)$ ${}^3E_g(P)$ |
| [Ni(His) (NO ₃)(H ₂ O) ₂] | 270 360 556 765 959 | 37037 27777 17985 13071 10427 | 450 156 120 40 114 | $\pi \rightarrow \pi^*$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ |
| [Ni (tyr)(en)(NO ₃)(H ₂ O)] | 290 374 598 989 | 34482 26737 16722 10111 | 3144 187 770 49 | $\pi \rightarrow \pi^*$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ |
| [Ni(Trp)(en)(NO ₃)(H ₂ O)] | 308 377 625 1030 | 32467 26525 16000 9708 | 3448 102 31 42 | $\pi \rightarrow \pi^*$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ |
| [Ni(Met)(en)(OH)] | 266 365 449 615 | 37593 27397 22271 16260 | 4148 1570 945 573 | $\pi \rightarrow \pi^*$ transfert de charge (L M) ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ |
| [Ni(Ade)(en)(OH)]H ₂ O | 323 422 646 | 30959 23696 15479 | 4429 2700 633 | $\pi \rightarrow \pi^*$, et $n \rightarrow \pi^*$ (absorption large) ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ |

IV.4. Comportement électrochimique des complexes

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique des complexes de nickel (II) est effectuée en solution dans le DMSO ou dans l'eau, l'électrolyte support est le perchlorate de sodium (NaClO_4). Le complexe à étudier est dissous dans la solution contenant le sel et les mesures sont effectuées en générale dans le domaine +1.5, -2 V. les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.4.

- Complexe $[\text{Ni}(\text{Thr})_2]$

Les potentiels électrochimiques du complexe sont caractérisés par deux vagues bien définies dans la région de potentiels positifs correspondant au couple Ni(III)/Ni(II) .

Dans la région des potentiels négatifs, les pics anodique et cathodique sont très aplatis, correspondant au couple Ni(II)/Ni(I) [66].

Le voltamogramme (Fig.18 de l'annexe) comporte un troisième processus redox qui est associé à une oxydation anodique irréversible qui pourrait être attribuées au ligand.

- $[\text{Ni}(\text{His})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$

Un pic cathodique est observé dans le voltamogramme cyclique (Fig.19 de l'annexe) de ce complexe à $E_{pc} = -0.880\text{V}$. Par contre, il n'apparaît pas de pic anodique dans ce domaine de potentiel, ce qui indique le caractère irréversible du système. Le pic cathodique est probablement dû à la réduction du complexe de Ni(II) au complexe de Ni(0) [67].

Le balayage positif est aussi limité à une seule vague anodique irréversible localisée à $E_{pa} = 1.130\text{V}$. Cette vague peut être associée à l'oxydation du ligand.

- Complexe $[\text{Ni}(\text{tyr})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$

Le voltamogramme cyclique du complexe (Fig.IV.11) montre un processus redox bien défini correspondant au couple Ni(II)/Ni(I) . Le potentiel du pic cathodique est égal à -0.761V et celui du pic anodique est de -0.589V .

Un autre pic anodique observé à 0.169V pourrait être attribué à l'oxydation irréversible de l'éthylènediamine [69].

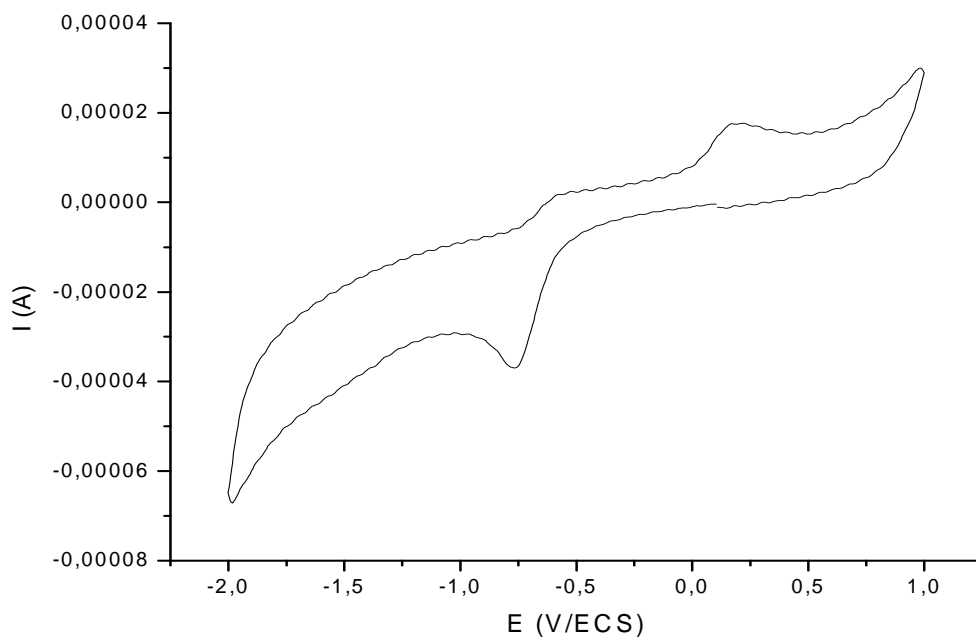


Fig.IV.11. Voltamogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{tyr})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ\text{C}$

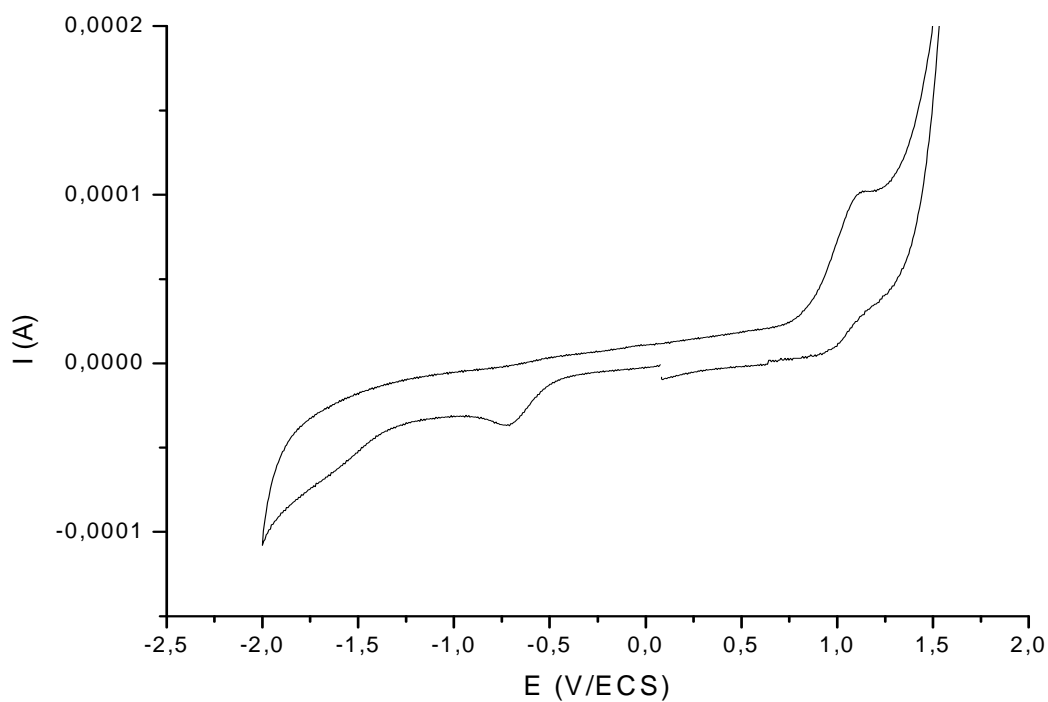


Fig.IV.12. Voltamogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ$

- Complexe [Ni(Trp)(en)(NO₃)(H₂O)]

Le complexe exhibe deux processus redox (Fig.IV.12). En outre dans la région anodique une vague de réduction est observée à 0.978V et une vague d'oxydation à 1.094V. Ces vagues ont pour origine le couple Ni(III)/Ni(II) [66]. Dans la région cathodique, une vague de réduction située à -0.692V est attribué à La réduction du nickel(I) en nickel(II) [8].

- Complexe [Ni(Met)(en)(OH)]

Le complexe présente deux processus (Fig.IV.13), le premier est un processus redox quasi réversible ($\Delta E_p=132$ mV), il correspond au couple Ni(II)/Ni(I), avec le potentiel de vague cathodique $E_{pc}= -0.646$ V et le potentiel anodique $E_{pa}= -0.514$ V ; le second est un processus anodique irréversible correspondant au couple Ni(III)/Ni(II) avec $E_{pa}= 1.076$ mV.

Le potentiel anodique qui apparaît à 1.52 V est probablement attribué à l'oxydation de la méthionine au sein du complexe [71].

- Complexe [Ni(Ade) (en)(OH)]H₂O

Le complexe présente un processus redox bien distinct correspondant au couple Ni(II)/Ni(I), le potentiel du pic anodique est égal à -0.542V et celui du pic cathodique à -0.769V (Fig.20 de l'annexe). La différence entre les potentiels des pics anodique et cathodique est élevé, $\Delta E_p= 227$ mV, ce qui implique un lent transfert d'électron pour le couple [78].

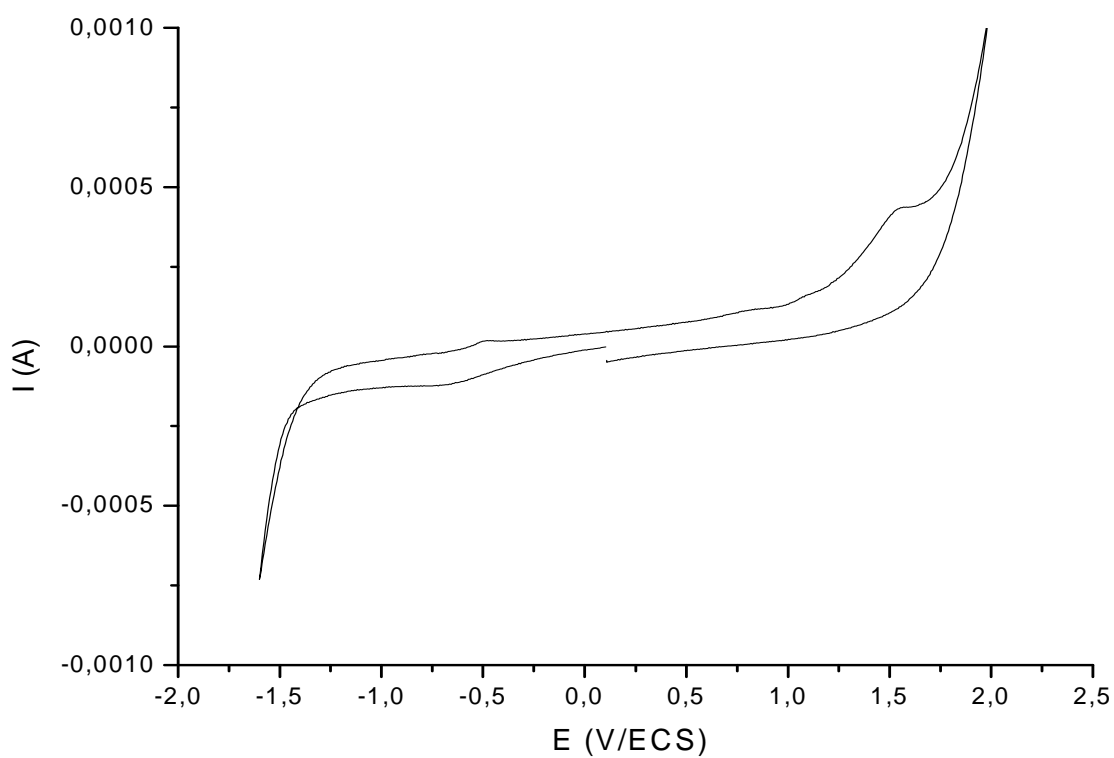


Fig.IV.13. Voltammogramme du complexe [Ni(Met)(en)(OH)].Électrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO₄ 0.1 M), T=25°C

Tableau IV.4. Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes de Ni(II) (10^{-3} M) dans le DMSO ou l'eau (NaClO₄ 0.1 M) à température ambiante.

| Complexe | solvant | Couple redox | Epc [V] | Epa [V] | ΔE_p [mV] | ipa/ipc |
|---|---------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------|
| [Ni(Thr) ₂] | Eau | Ni(II)/Ni(I) Ni(III)/Ni(II) | -0.691 0.565 | -0.405 0.711 | 286 146 | 0.45 3.19 |
| [Ni(His)(NO ₃)(H ₂ O) ₂] | Eau | Ni(II)/Ni(0) | -0.88 | - | - | - |
| [Ni(Tyr)(en)(NO ₃)(H ₂ O)] | DMSO | Ni(II)/Ni(I) | -0.761 | -0.589 | 172 | 0.076 |
| [Ni(Trp)(en)(NO ₃)(H ₂ O)] | DMSO | Ni(II)/Ni(I) Ni(III)/Ni(II) | -0.692 0.978 | - 1.094 | - 116 | - 0.16 |
| [Ni(Met)(en)(OH)] | DMSO | Ni(II)/Ni(I) Ni(III)/Ni(II) | -0.646 - | -0.514 1.076 | 132 - | 0.23 - |
| [Ni(Ade)(en)(OH)]H ₂ O | DMSO | Ni(II)/Ni(I) | -0.769 | -0.542 | 227 | 0.29 |

La vitesse de balayage=100 mV.s⁻¹

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$

Epc et Epa : potentiels de pics cathodique et anodique

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des complexes solides de Cu(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés, des bases puriques et des complexes solides de Ni(II) avec l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et d'adénine par une réaction d'addition.

Les complexes synthétisés ont été caractérisés par analyse élémentaire, conductimétrie ainsi que par Spectrométrie d'absorption atomique, IR et UV-Visible.

Les complexes synthétisés sont solides et stables à l'air et à température ambiante. Leurs points de fusion sont élevés. Ils sont des non électrolytes à l'exception du complexe du cuivre avec l'éthylènediamine. Ils ne sont pas solubles dans le méthanol, dans l'éthanol et dans l'acétone.

L'étude des spectres IR des complexes a montré que le métal est coordonné aux ligands d'une manière tétracoordonné ou hexacoordonné. Les acides aminés sont liés au métal par les groupements NH_2 et COO^- dans les complexes à l'exception de celui du nickel formé avec la méthionine. La diméthylglyoxime présente dans les complexes de cuivre n'est pas déprotoné. Dans tous les complexes, la coordination du métal à un ligand contenant des groupements contribue à une augmentation de l'effet inductif donneur en corrélation avec l'augmentation du caractère covalent de la liaison métal-ligand.

L'étude par spectrophotométrie d'absorption électronique (UV- Visible) des complexes a permis de proposer une géométrie tétraédrique, carrée-plane et octaédrique pour les complexes de nickel et une géométrie carrée-plane et octaédrique pour les complexes de cuivre.

Les spectres électroniques d'absorption ont permis de confirmer la coordinance 4 et 6 pour le cuivre(II) et le nickel(II) dans les complexes.

Les mesures de conductivité molaire Λ_M des complexes des acides aminés, en solution aqueuse et dans le DMSO indiquent qu'il s'agit de non-électrolytes. Ce caractère non-ionique de ces complexes nous permet de confirmer les résultats de l'infrarouge : les acides aminés s'engagent dans la complexation sous une forme déprotonée au niveau de l'azote du groupement amine en perdant ainsi leur caractère zwitterionique.

Le comportement électrochimique des complexes a été déterminé par voltamétrie cyclique, les résultats obtenus ont permis de voir que le comportement redox est semblable pour les complexes de cuivre et que la plupart de ces complexes présentent un processus redox Cu(II)/Cu(I). La réduction du nickel est sensible à la nature du ligand, le complexe contenant une base azoté et plus difficile à réduire par rapport à ceux d'acides aminés.

Références bibliographiques

- [1] Peng-peng Zhang, Jun Peng, Ai-Xian Tian, Jing-Quan Sha, Hai-Jun Pang, Yuan Chen, Min Zhu, Yong-Hui Wang. *Journal of Molecular Structure*. 931 (2009) 50-54.
- [2] Tiezzi, E. *J. Chem. Soc., Perkin II*, (1975) 769-773.
- [3] Pitchumony Tamil Selvi, Mariappan Murali, Mallayan Palaniandavar, Martin Kockerling, Gerald Henkel. *Inorganica Chimica Acta*. 340 (2002) 139-146.
- [4] Michael J. Zaworotko. Hassan H.Hammud. Ahmad Kbbani. Gregory J.McManus. Amer M. Ghannoum. Mamdouh S.Masoud. *J Chem Crystallogr*. 39 (2009) 853-863.
- [5] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- [6] Nikos G. Tsierkezos, Detlef Schröder, Helmut Schwarz International. *Journal of Mass Spectrometry* 235 (2004) 33- 42.
- [7] A. Chakravarty. *Coord. Chem. Rev.*13 (1974) 1.
- [8] Mohamed A. EL-Gahami,Zaher A. Khafagy, Azza M.M Ali, and Nabwia M.Ismail, *Journal of Inorganic and Organometallic polymers*. 14 N°2 (2004) 117-129.
- [9] Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel, et Nicolas Brosse, *chimie organique 17ème édition*, Dunod, Paris, (2004) ; p. 576-582.
- [10] Jean Delaunay *Biochimie*, numéro d'édition 6060, (1988).
- [11] Graham Solomons, Graig Fryhle, *chimie organique* ©Modulo Editeur (2000) 233, av. Dunbar, Bureau300 Mont-Royal(Québec).
- [12] Serge Weinman et Pierre Méhul, *biochimie*, Dunod, Paris, (2000), p.2-13.
- [13] Armando Marzotto, Dore Augusto Clemente, Antonella Ciccarese ; and Giovanni Valle. *Journal of Crystallographic and Spectroscopic*. 23 N°2 (1993) 119-125.
- [14] Duane Choquesillo-Lazarte, Maria del Pilar Brandi-Blanco, Isabel Garcia-Santos, Josefa Maria Gonzalez-Pérez, Alfonso Castineiras Juan Niclos-Gutiérrez. *Coordination Chemistry Reviews*. 252 (2008) 1241-1256.

- [15] D.M atkovic-Calogovic, K. Sankovic, *Acta Crystallogr. Sect.C: Cryst. Struct. Commun.* 55 (1999) 467.
- [16] Xu-Jie Shen, Li-Ping Xiao and Ru-Ren Xu. *Acta Cryst. E*61 (2005) 1185-1187.
- [17] Eduard coropceanu, Lilia Croitor , Maria Gdaniec , Barbara Wicher , Marina Fonari. *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 2151-2158.
- [18] Birsen S. Buyuktas and Ozgur Atas. *Transition metal Chemistry.* 31 (2006) 56-61.
- [19] Gurdip singh, s.premfelix , Durgesh Kumar pandey, *thermochimica Acta* 411 (2004) 61-71.
- [20] C. De Stefano, C. Foti, S. Sammartano, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 744.
- [21] W.H. Bromley, W.F. Luder, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 107.
- [22] J.K. Gladden, F. Ghaffari, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 468.
- [23] Y. Cheng, M. Page, C. Jolicoeur, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7359.
- [24] Phipps, D.A., *Metals and Metabolism*, Oxford University Press, Oxford, (1976), 80.
- [25] Walker, W.R., *CSIRO Symposium on the Importance of Copper in Biology and Medicine*, CSIRO National Measurement Laboratory, Sydney, July (1980).
- [26] Rigo, A., Corazza, A., Di Paolo, M.L., Rossetto, M., Ugolini, R. et Scarpa, M. *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 1459-1501.
- [27] Stephanie Boudesocque a,b, Ziad Damaj a, Laurent Dupont a, Jean-Bernard Behrc, Emmanuel Guillon a,b. *Journal of Inorganic Biochemistry.* 102 (2008) 1514–1522.
- [28] E.A. Lewis, W.B. Tolman, *Chem. Rev.* 104 (2004) 1047–1076.
- [29] W. Kaim, B. Schwerderski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, England, (1991).
- [30] E. Gaggelli, N. D’Amelio, N. Gaggelli, G. Valensin, *Chem. BioChem.* 2 (2001) 524–529.
- [31] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, fifth edition, J. Wiley and sons, (1988).
- [32] O. Horvath, *Coord. Chem. Rev.* 135 (1994) 303.

- [33] J. Sykora, *Coord. Chem. Rev.* 159 (1997) 95.
- [34] Iman T. Ahmed J. *Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2007) 383-388.
- [35] A.A.Dakhel, Y. Ali-mohamed, F.z. Henrari *Optical Materials* 28 (2006) 925-929.
- [36] D. A. House, in: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J. A. Mc Cleverty, *comprehensive coordination chemistry*; vol 2, dergamon, oxford, (1987), p. 23.
- [37] C.L. Watkins, G.S. Vige, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 83.
- [38] J. Monod, P. Segla, D. Miklos, A. Fischer and K. Marian, *Act Cryst. E* 64 (2008) 509-510 .
- [39] A. chakravorty, *coord. Chem. rev.* 13 (1974) 1.
- [40] Bing-yin Jiang, Fei Xie, Wei-dong Jiang, Chang-wei Hu and Xian-cheng Zeng, *journal of dispersion science and technology.* 25 N°2 (2004) 139-147.
- [41] Shu-Zhong Zhan, qing Dai and Chun-wei Yuan, *Transition Met. Chem.* 24 (1999) 74-76.
- [42] Serano-Padial E, Choquesillo-Lazartes D, Bugella Altaminano E, Castineiras A, Carballo R. *Polydron* 21 (2002) 1451.
- [43] Hodgson JD, *Prog Inorg Chem.* 23 (1977) 210.
- [44] Arturo Robertazzi. James A. Platts. *J Bio Inorg Chem.* 10 (2005) 854-866.
- [45] Michael J. Zaworotko. Hassan H. Hammud. Ahmad Kbbani. Gregory J. McManus. Amer M. Ghannoum. Mamdouh S. Masoud. *J Chem Crystallogr.* 39 (2009) 853-863.
- [46] A. Stanila, Cs. Nagy, A. Marcu, D. Cozma, D. Rusu, L. David. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267(2009) 419-421.
- [47] P Rabinda Reddy; M Radhika and P Manjula . *J. Chem. Sci.* 117 N°3 (2005) 239-246.
- [48] C.A. Mc Auliffe, J.V Quagliano, L.M. Vallarino, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1996.
- [49] M. Nath. S. Pokharia, and R. Yadar, *Coord. Chem. Rev.* 215 (2001) 99.
- [50] Bard, A. et Faulkner, L.R., *Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications.* Ed. Masson, Paris, (1983).

- [51] A.Diot et T.Theophanides *canadian journal of spectroscopy* :17 (1972) 67-72.
- [52] L.J.Bellamy « the Infrared Spectra of complexes Molecules »,3th Ed ;Wiley New York, (1975), p226.
- [53] V.K. Saxena,M.N.Srivastava, *Synt. React. Inorg.Met.Org.Chem.* 26 (1996) 166.
- [54] G.A.Lawrance,M. Maeder,M.A.O'Leary, B.W. Skelton. 44 (1991) 1230.
- [55] F.A.Anderson et K.A.Jensen,*J.Mol.Struct.* 60 (1980) 169.
- [56] A.Marcu,A.Stanila,O.Cozar, L.David ; *Journal of optoelectronics and materials.* 10 (2008) 830-833.
- [57] A.Adkhis, O.Benali-baitich, M.A.Khan and G.Bouet. *J.Soc.Alger.Chim.* 13(2) (2003) 239-250.
- [58] W.Shi, D. Chen, G.Wang, and Y.X u. *Appl. Magn. Reson.* 20 (2001) 289-295.
- [59] A.P.Mosalkova et al.*Inorganic Chemistry Communications.* 12 (2009) 998-1000.
- [60] Mehmet Tunçel and Selahattin serin. *Transition Metal Chemistry.* 31 (2006) 805-812.
- [61] Mahmoud S.Masoud, Amina A. Soayed, Alaa E. Ali. *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 1907-1915.
- [62] D.C.Ware, D.S ; P.J.Mackie and W.A.Denny, *Polyhedron.* 12 N°11 (1993) 1371-1376.
- [63] Mamdouh S.Masoud, Mohamed F. Amira, Ahmed M. Ramadan, Ghada M. El-Ashry. *Spectrochimica Acta Part A* 69 (2008) 230-238.
- [64] N.K.Singh, M.K.Bharty, R.Dulare, R.J.Butcher. *Polyhedro* 28 (2008) 2443-2449.
- [65] A.A Osunlaja, N.P. Ndahi and J.A. Ameh, *African Journal of Biotechnology.* 8(1) (2009) 004-011.
- [66] V.A.Sawant, S.N.Gotpagar, B.A. Yamamgar, S.K.Sawant,R.D.Kankariya,S.S.Chavan. *Spectrochimica Acta Part A* 72 (2009) 663-669.
- [67] J.Losada, I. del Peso, L. Beyer. *Inorganica Chimica Acta* 321 (2001) 107-115.

- [68] Ibrahim Demir, Ertugrul Sahmetlioglu, Gokcen Y. Celik, and Murat Unal ; Russian Journal of Chemistry. 78 N°7 (2008) 1458-1462.
- [69] Sedar Aksu and Fiona M. Doyle ; Journal of The Electrochemical Society. 149(7) (2002) 340-347.
- [70] Eva Franco, Elena Lopez-Torres, M Antonia Mendiola, M Teresa Sevilla ; Polyhedron 19 (2000) 441-451.
- [71] C. Justin Dhanaraj and M. Sivasankara Nair; Mycobiology 36(4) (2008) 260-265.
- [72] P Rabinda Reddy and A Mohan Reddy. Proc. Indian Acad.Sci. (Chem.Sci.). 112 N°6 (2000) 593-600.
- [73] G.Kumar and E.M.R Kiremire, Chemistry. 16(5) (2007) 386-393.
- [74] Pedro P. Corbi, Petr Melnikov, Antonio C.Massabni. Journal of alloys and compounds 308 (2000) 153-157.
- [75] Raj Pal Sharma, Anju Saini, Sukhjinder Singh, Paloth Venugoplalan, Valeria Ferretti ; Journal of Molecular Structure 979 (2010) 128-135.
- [76] G.G. Mohamed and Z. H. Abd El-Wahab. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 73 (2003) 347-359.
- [77] P. Varughese, B. Daniel, B. Muruka, B. S. Kumari, K.Mohanan, Spectrochim. Acta, A 70 (2008) 403-410.
- [78] S Arounaguri, D Easwaramoorth, A Ashokkumar, Aparana Dattagupta and Bhaskar G Maiya ; Proc.Indian Acad. Sci. (Chem). 112 N°1 (2000) 1-17.

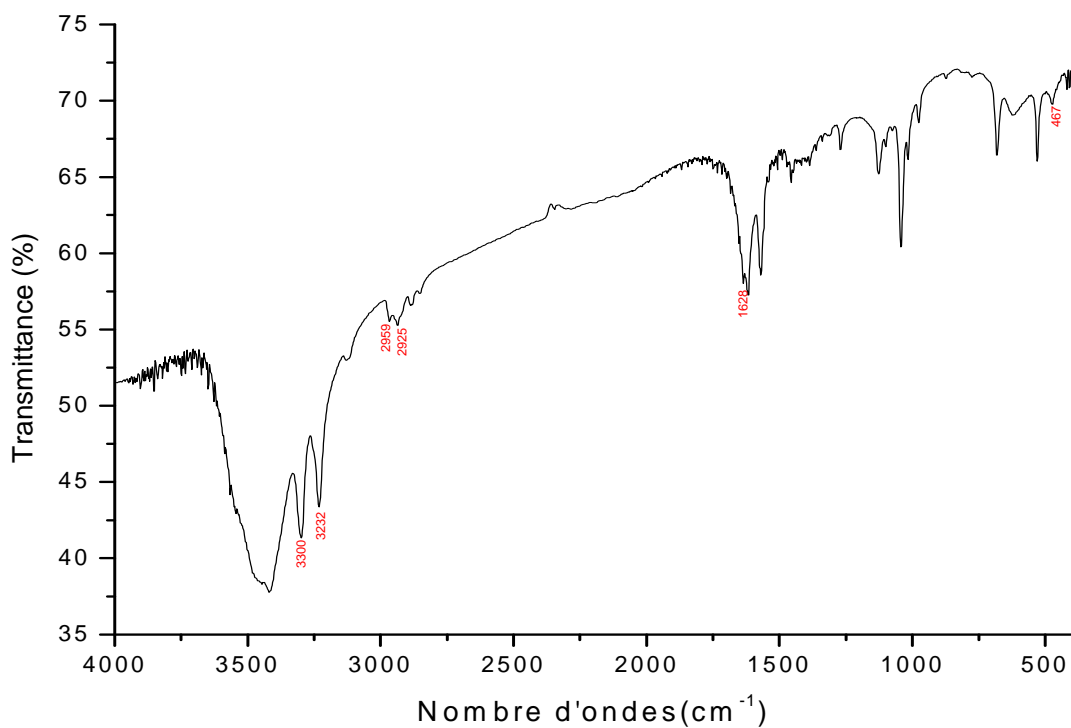


Fig.1. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ en pastille de KBr

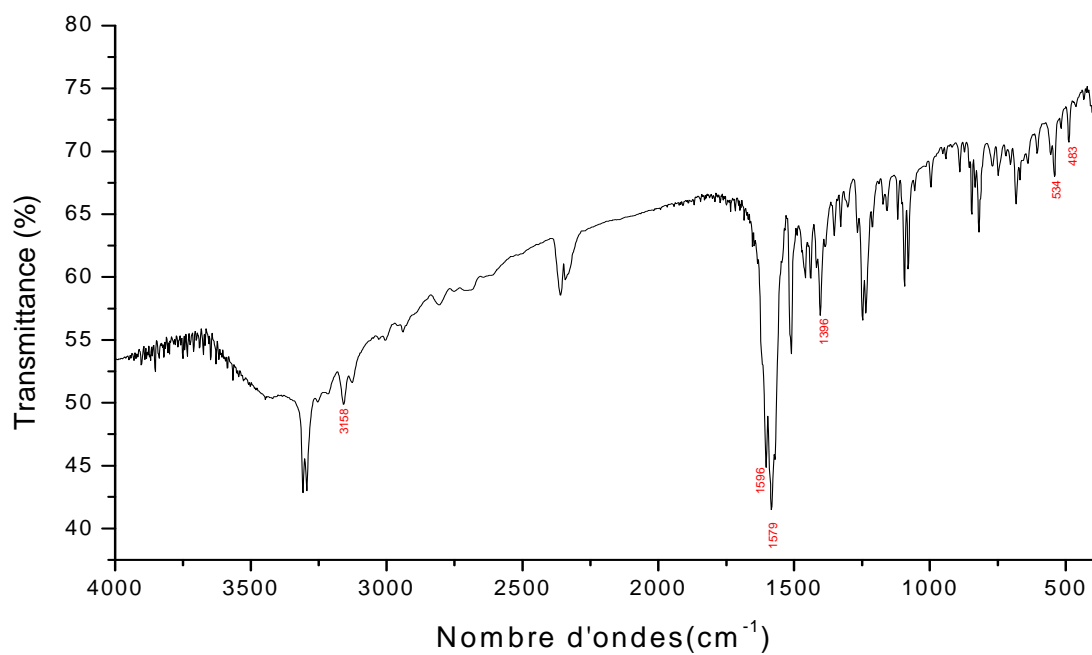


Fig.2. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$ en pastille de KBr

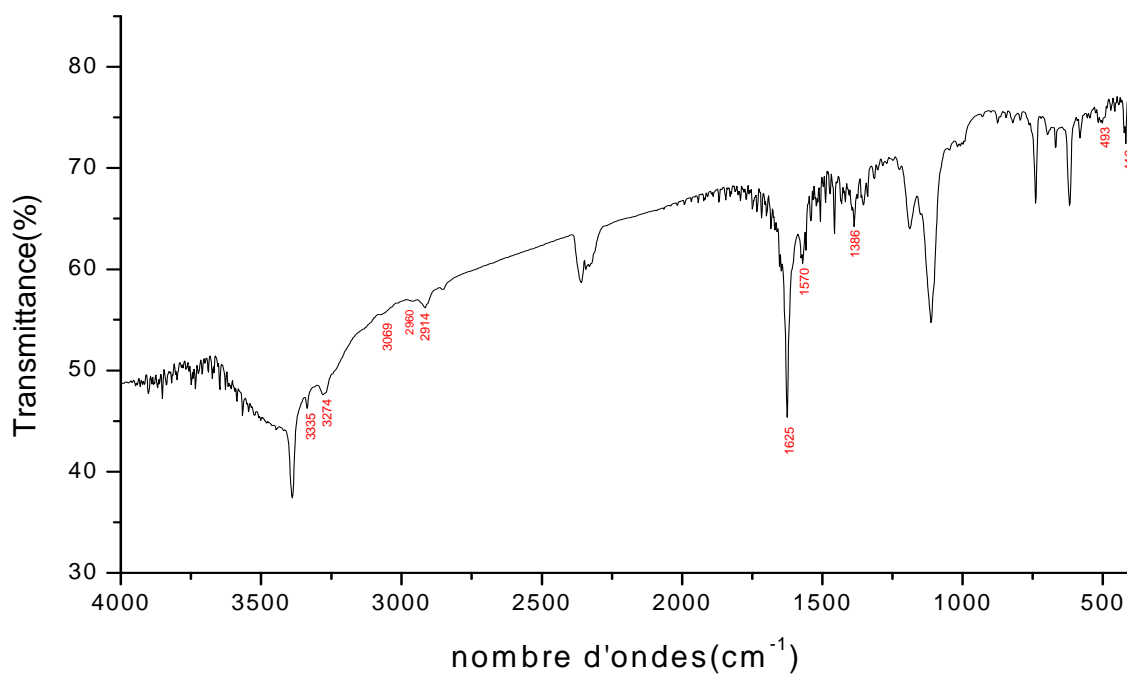


Fig.3. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Trp})_2(\text{en})]3\text{H}_2\text{O}$ en pastille de KBr

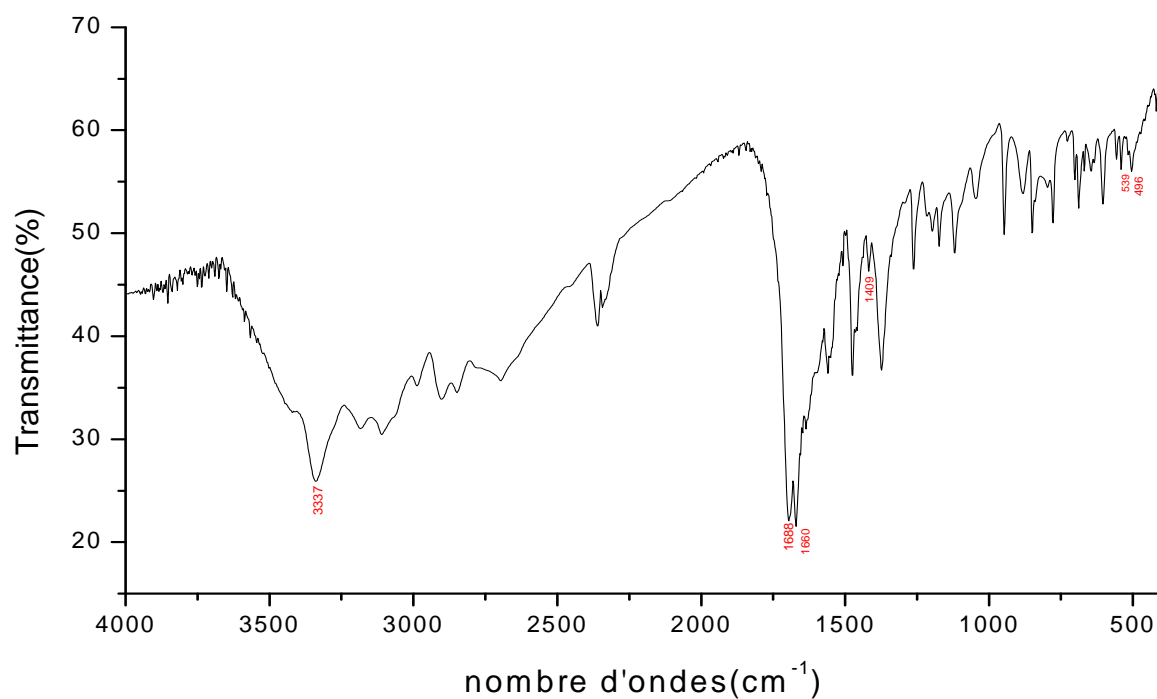


Fig.4. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Gua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ en pastille de KBr

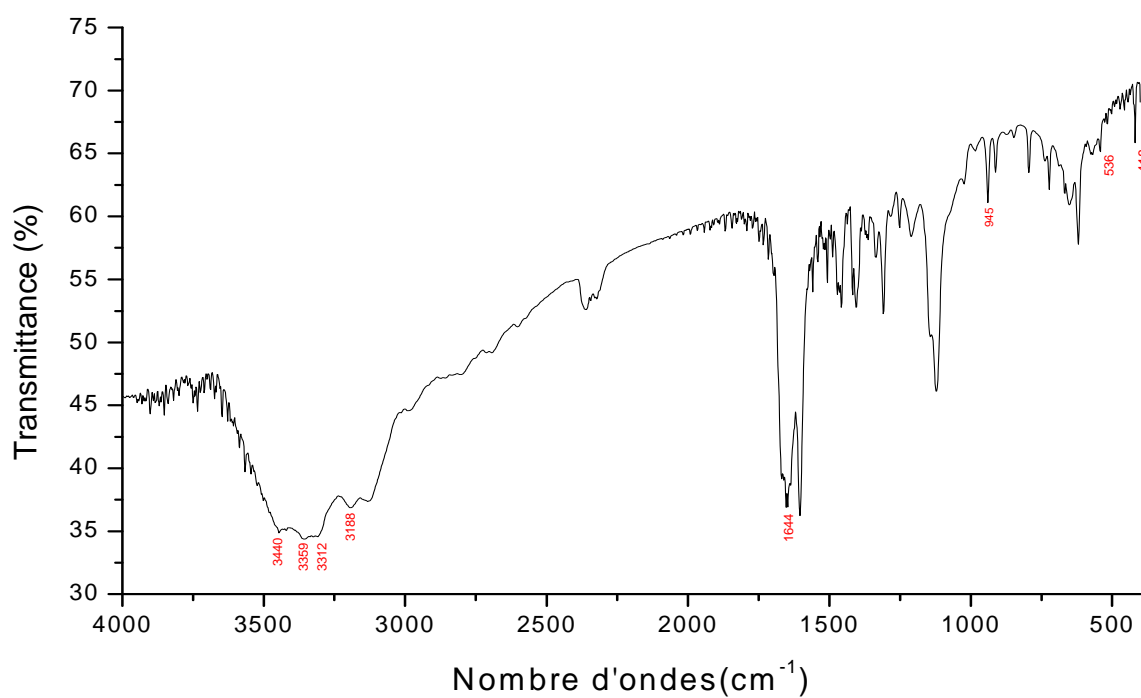


Fig.5. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]\text{H}_2\text{O}$ en pastille de KBr

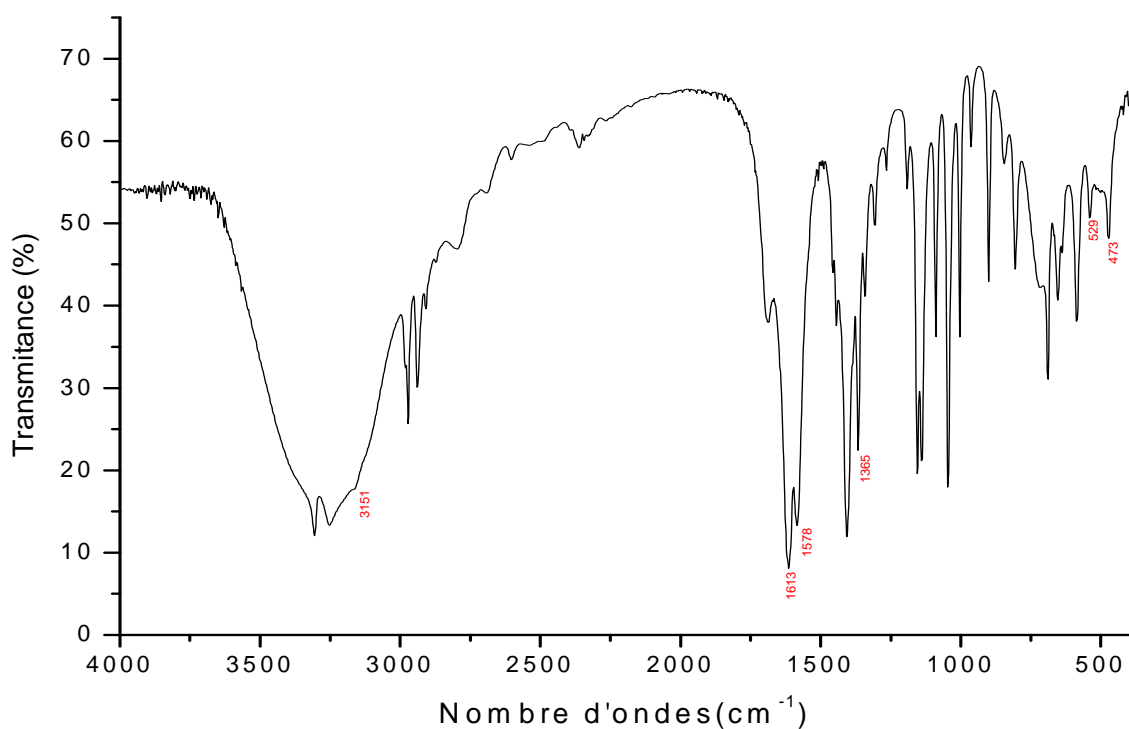


Fig.6. Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{Thr})_2]$ en pastille de KBr

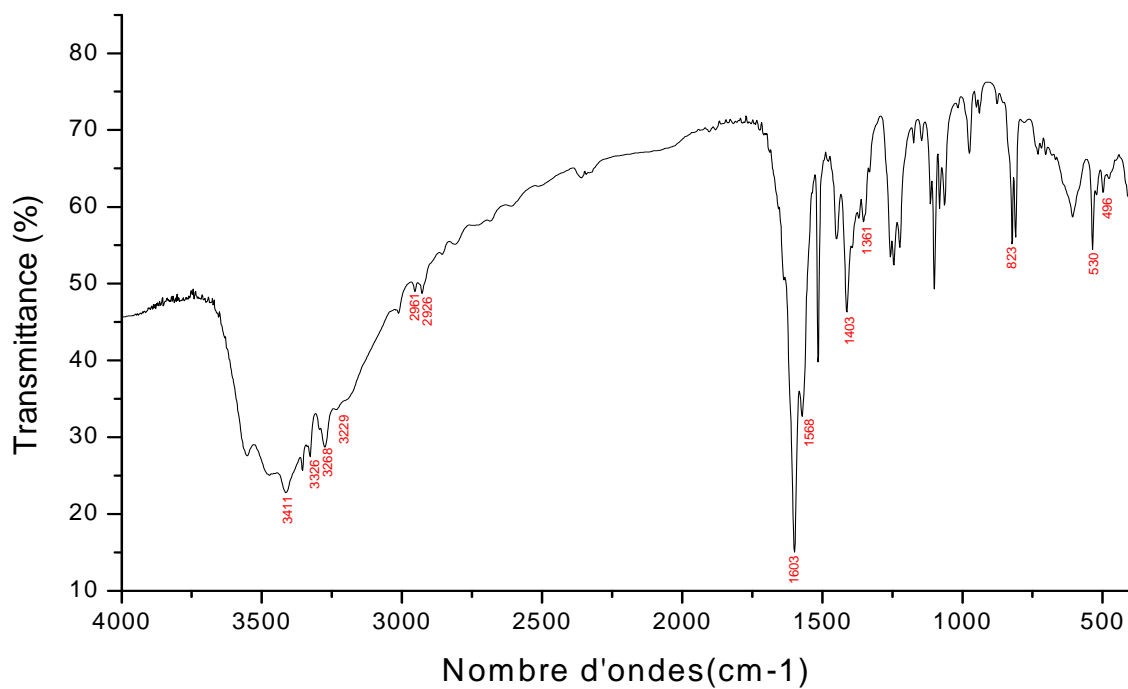


Fig.7. Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{Tyr})(\text{en})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ en pastille de KBr

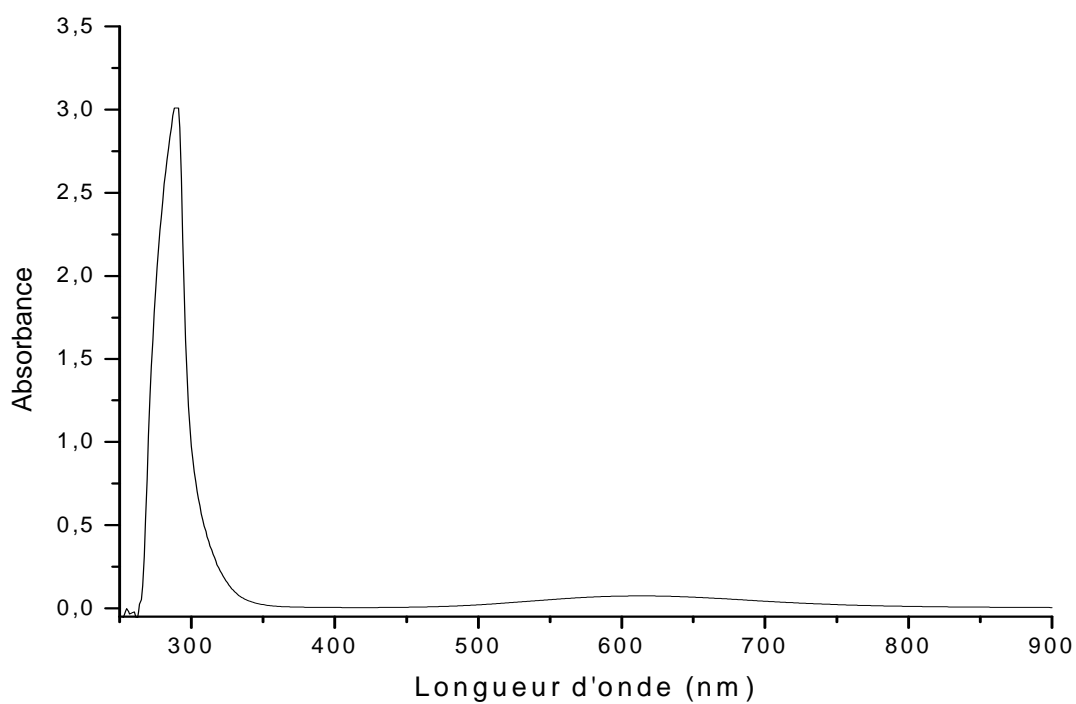


Fig.8. Spectre UV-Visible du complexe [Cu(Tyr)₂] dans l'eau, 10⁻³M

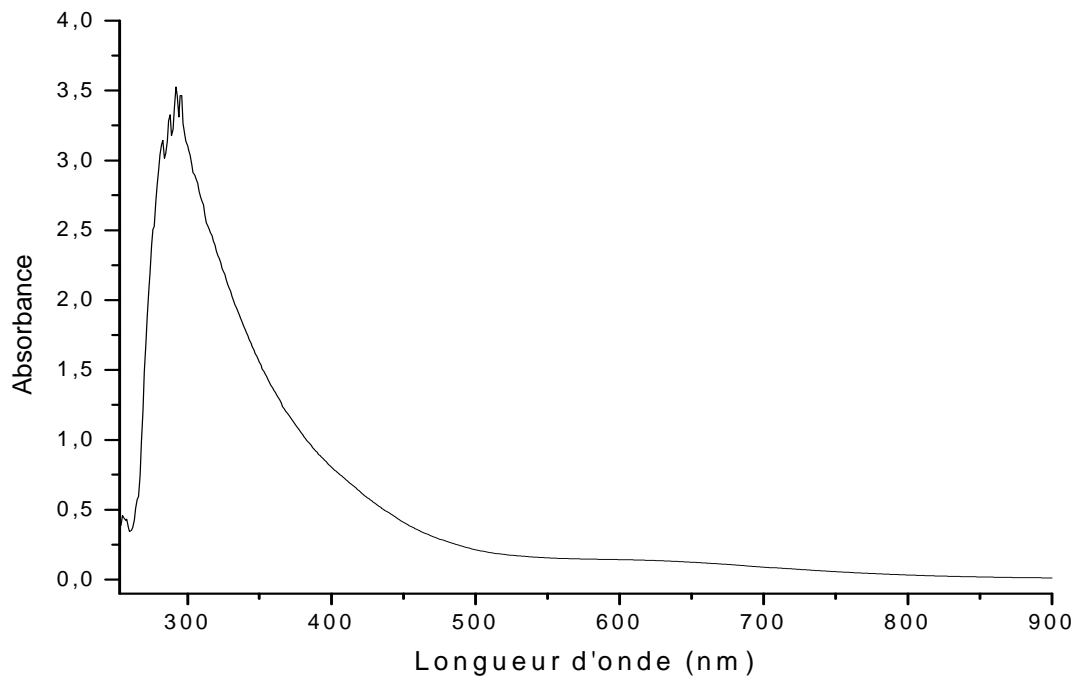


Fig.9. Spectre UV-Visible du complexe [Cu(Tyr)(H₂dmg)(H₂O)Br] dans DMSO, 10⁻³M

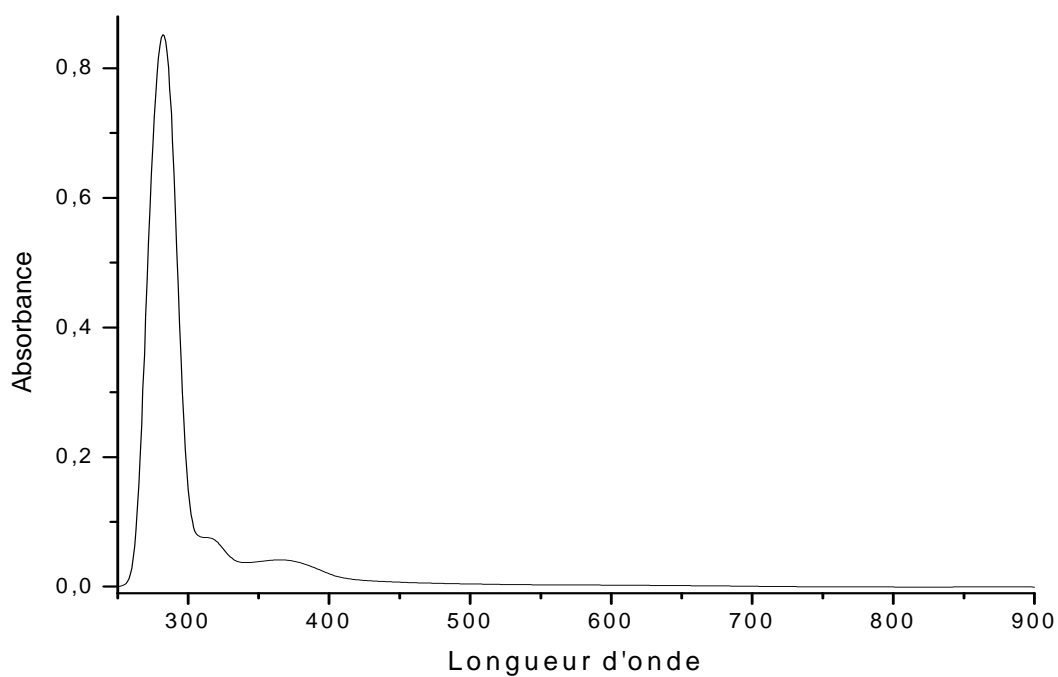


Fig.10. Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{Gua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ dans DMSO, 10^{-4} M

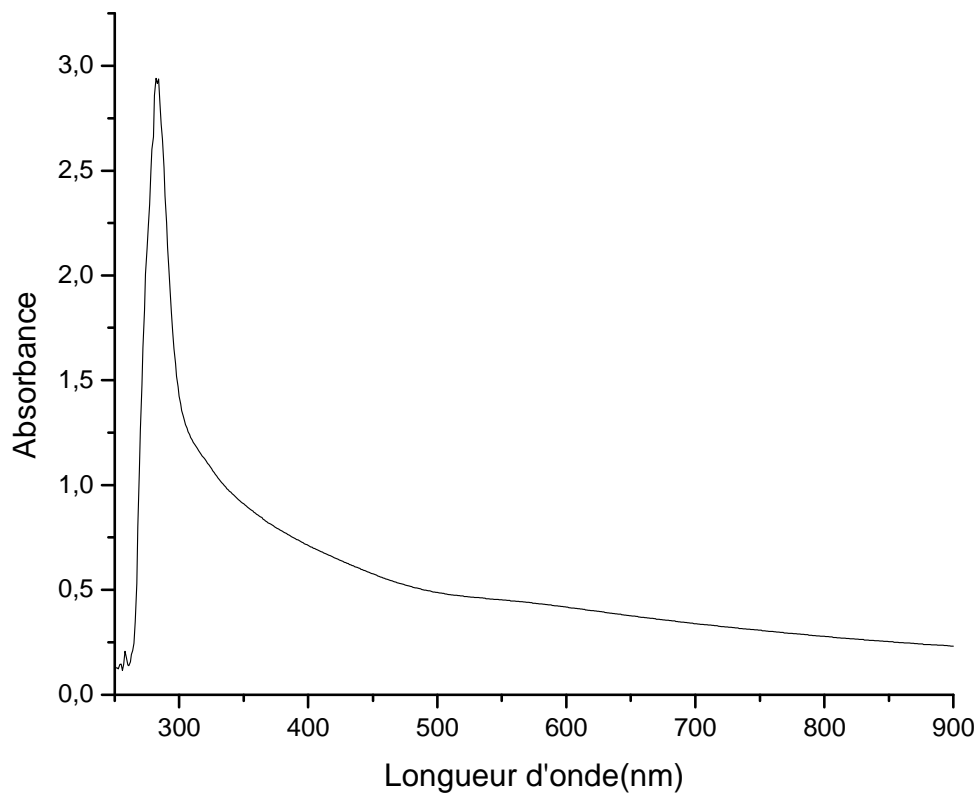


Fig.11. Spectre UV-Visible du complexe $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans DMSO, 10^{-3} M

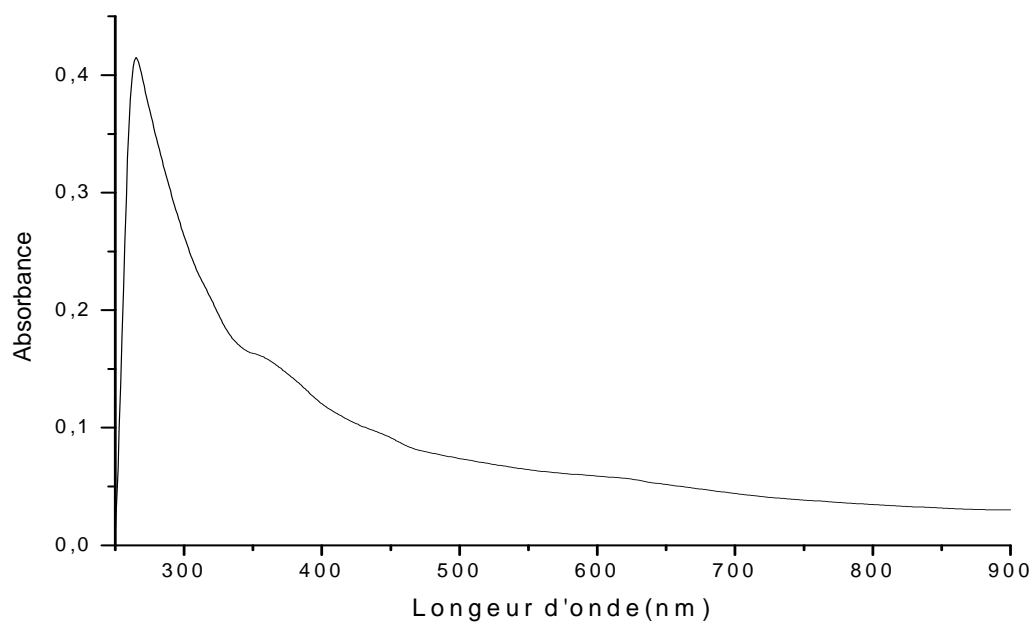


Fig.12. Spectre UV-Visible du complexe [Ni(Met)(en)(OH)] dans DMSO, 10⁻⁴M

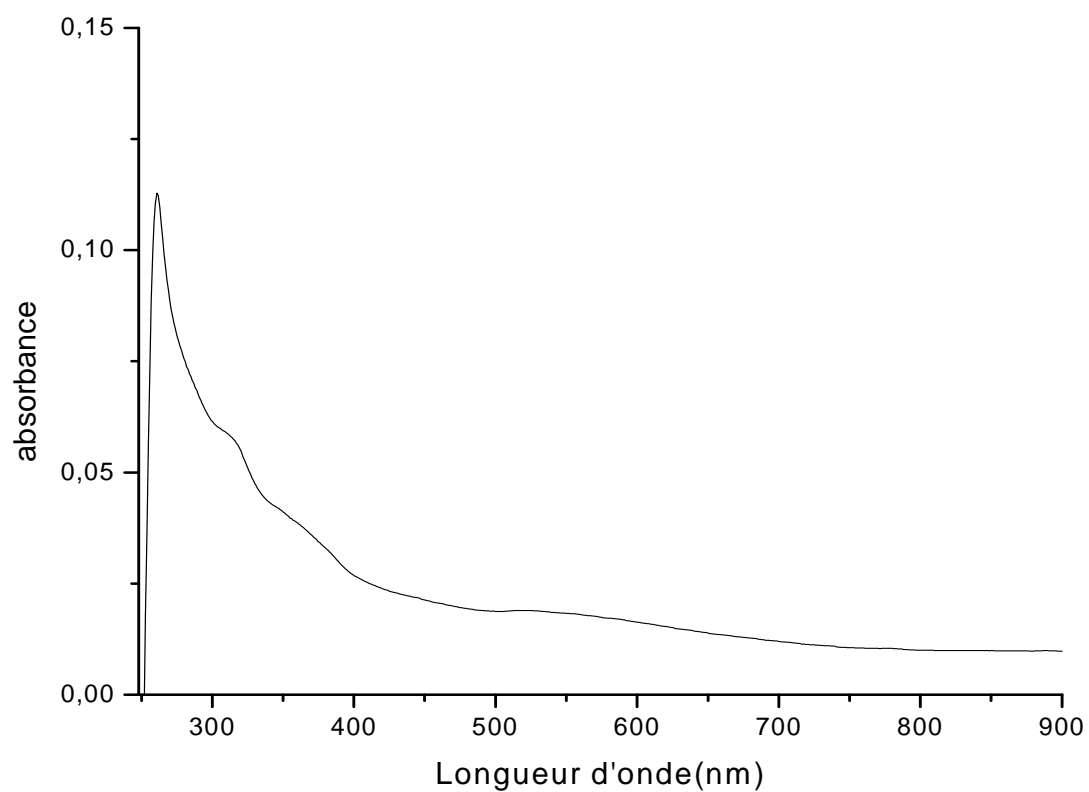


Fig.13. Spectre UV-Visible du complexe [Ni(Thr)₂] dans l'eau, 10⁻⁴M

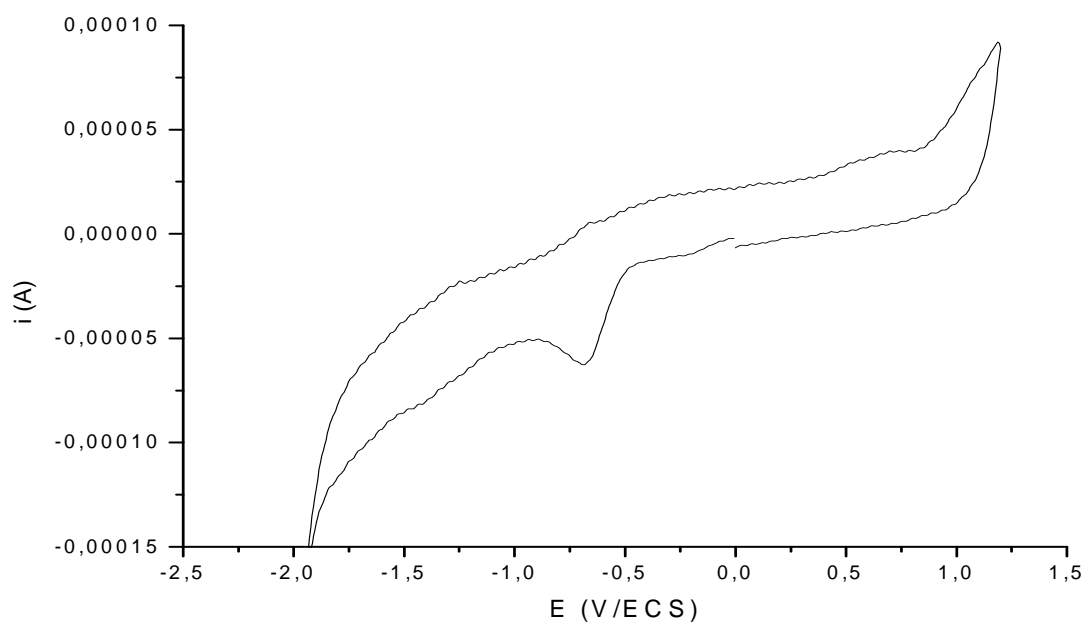


Fig.14. Voltammogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ\text{C}$

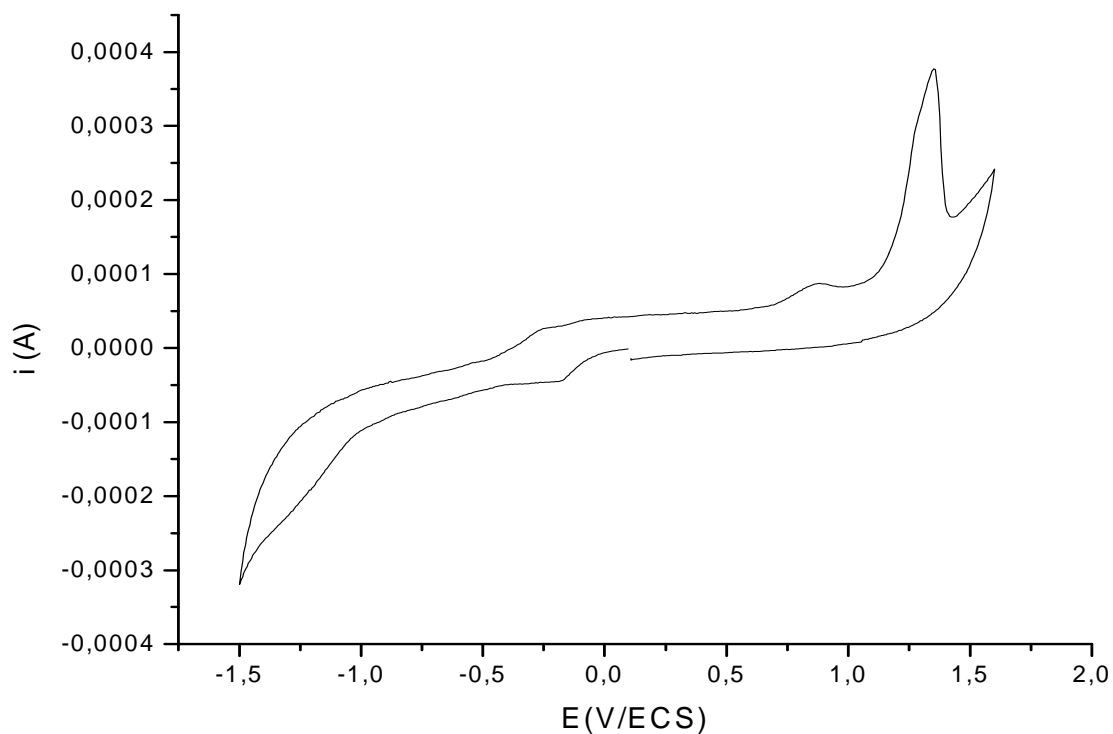


Fig.15. Voltammogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{Glu})(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2] 3\text{H}_2\text{O}$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ\text{C}$

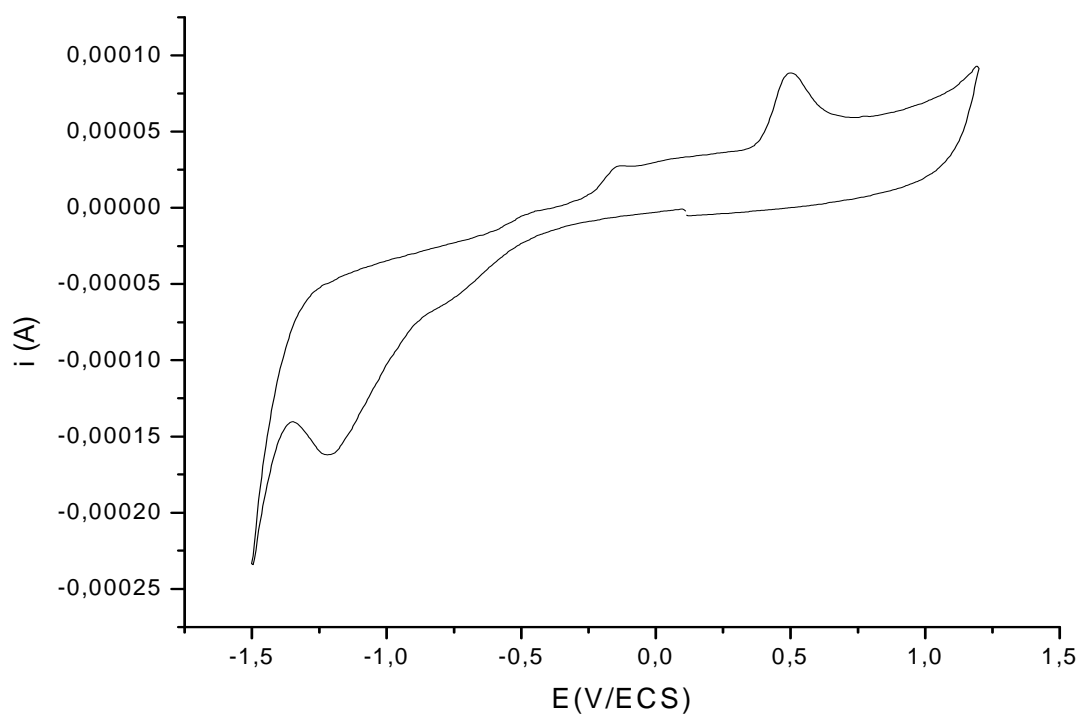


Fig.16. Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{Tyr})_2]$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ\text{C}$

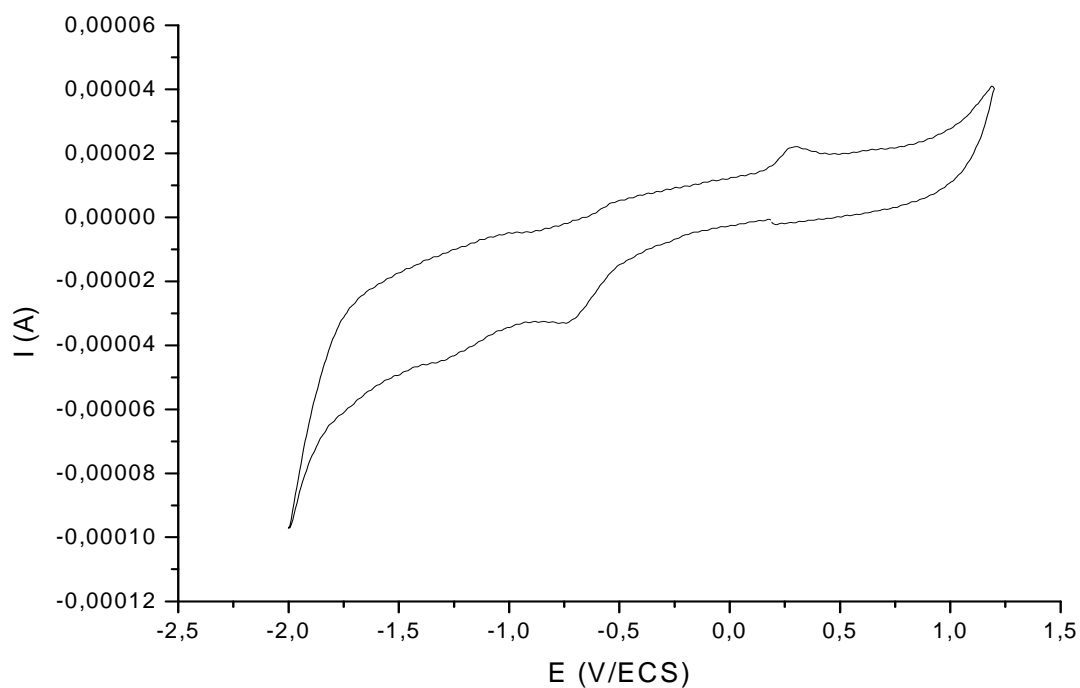


Fig.17. Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{Lys.Cl})_2(\text{H}_2\text{dmg})]2\text{H}_2\text{O}$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25$

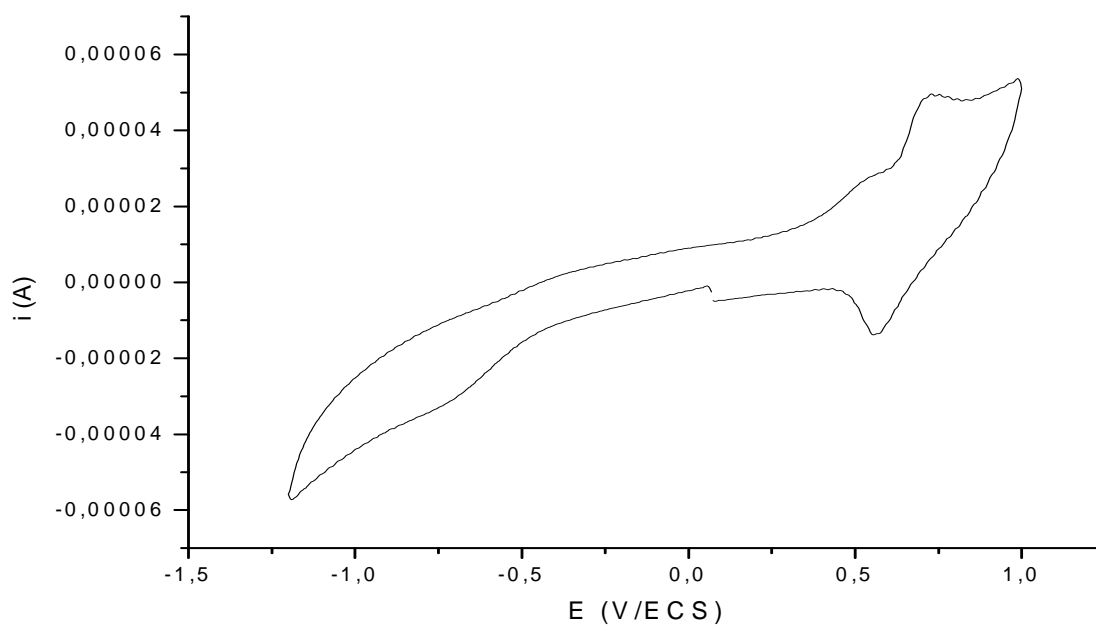


Fig.18. Voltammogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{Thr})_2]$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ$

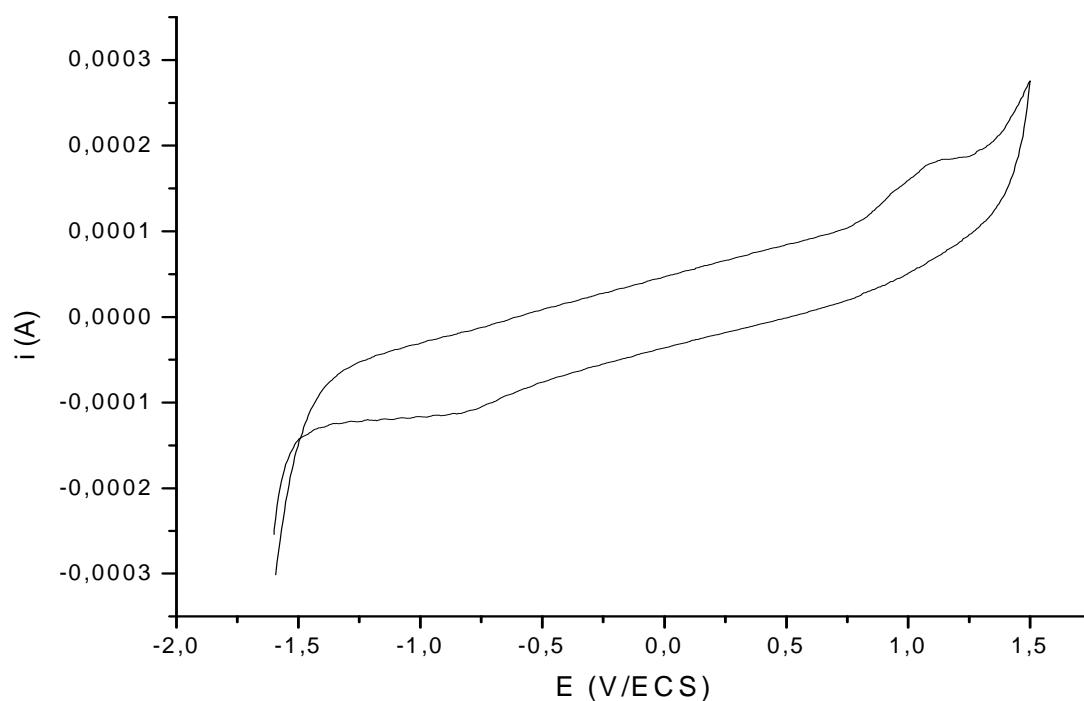


Fig.19. Voltammogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{His})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ$

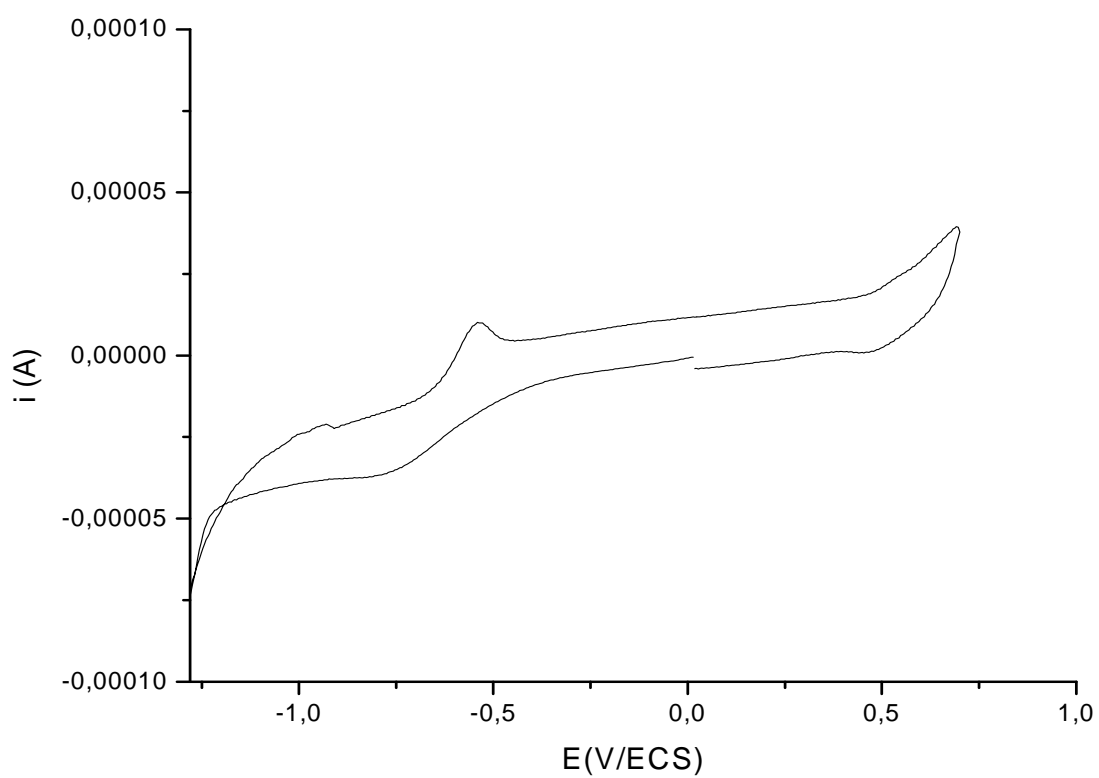


Fig.20. Voltamogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{Ade})(\text{en})(\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$. Electrode en carbone vitreux (électrolyte support : NaClO_4 0.1 M), $T=25^\circ$