

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : physique et chimie des matériaux

Présenté Par

M^{elle} Tamimount Rachida

M^{elle} Amenouche Sonia

Thème

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COMPLEXES MIXTES
DE COBALT (III) AVEC L'ETHYLENEDIAMINE,
DIMETHYLGLYOXIME UNE SERIE D'ACIDES AMINES ET DES
BASES AZOTEES**

Soutenu le **25/09/2013** devant le jury composé de :

Monsieur	A. KADRI	Professeur	UMMTO	Président
Monsieur	A. ADKHIS	Maitre de Conférences A,	UMMTO	Rapporteur
Madame	L. MERZOUK	Maitre assistant classe A,	UMMTO	Examinatrice
Madame	F. FERNANE	Maitre de Conférences A,	UMMTO	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire physico-chimique des matériaux (LPCM) à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur ADKHIS Ahmed Maître de Conférences classe A, à l'université UMMTO. Nous tenons à le remercier pour son encadrement et de nous avoir suivies tout au long de ce travail

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur KADRI A. A., Professeur à l'université UMMTO qui a accepté de présider le jury de ce travail.

Nous souhaitons remercier vivement Madame FERNANE F., Maître de Conférences classe A, à l'université UMMTO, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Madame MERZOUK L., Maître assistant classe A à l'université UMMTO, pour l'intérêt constant qu'elle nous a apporté à ce travail et pour ces conseils judicieux.

Nos remerciements vont aussi à tous les membres de laboratoire de physique et chimie des matériaux pour leur soutien, ainsi que l'équipe de Monsieur SAHMOUNE A..

Enfin, nous remercions nos familles qui n'ont pas toujours compris ce que nous faisons mais qui ont très bien compris que c'était important et qui nous ont aidé dans ce sens.

Dieu merci.....

A nos parents

A nos frères et sœurs

A nos amis

Abréviations et symboles

Ade: adénine

Co: Cobalt

°C : Degrés Celsius

en : éthylènediamine

g : gramme

H₂dmg : diméthylglyoxime

IR : Infrarouge

Lys: lysine

L-M : ligand-métal

M : mole par litre

mmole : millimole

ml : millilitre

H₃tbba : acide thiobarbiturique

N : azote

O : oxygène

R : rendement

S : siemens

Tyr : tyrosine

UV : ultraviolet

ϵ : coefficient d'extinction molaire

Λ_M : conductivité molaire

δ : vibration de déformation

λ : Longueur d'onde

ν : Vibration de valence (d'élongation) cm^{-1}

Φ : phényle

Sommaire

Remerciement	
Abréviations et symboles	
Introduction générale	01

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Cobalt	03
I.1. a. Etat naturel et propriétés physiques.....	03
I.1.b. Propriétés chimiques	03
I.2. L'éthylènediamine.....	03
I.3. Bases azotées.....	04
I.4. Acides aminés	05
I.4.a Propriétés physico-chimiques	05
I.4.b Propriétés acide-base des acides α -aminés.....	06
I.4.c. Domaines de prédominance	07
I.4.d. Acides α -aminés principaux.....	07
I.5. Diméthylglyoxime.....	09
I.6. Complexes de cobalt (III) avec les différents ligands	09

Chapitre II : Techniques expérimentales

II. 1. Méthodes de synthèse des complexes	14
II. 2. Réactifs utilisés	15
II. 3. Caractérisation des complexes synthétisés	15
II. 3. 1. Analyse par spectrophotométrie infrarouge.....	15
II. 3. 2. Analyse par spectrométrie UV. Visible	16
II. 3. 3. Le point de fusion	16
II. 3. 4. Analyse conductimétrique	17
II. 3. 5. Absorption atomique.....	17

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des complexes

III. 1. Synthèse des complexes	18
III. 2. Propriétés physiques des complexes	20
III. 3. Etude spectrophotométrique	22
III. 3. 1. Analyse par spectroscopie IR	23
III. 3. 2. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	31
Conclusion générale	36
Bibliographie	
Annexes	

Introduction générale

Introduction générale

Alfred Werner au début (1866-1919, prix Nobel en 1913) est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination [1]. Cette branche de la chimie s'occupe des molécules dites complexes.

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome central auquel sont liés des molécules appelées ligands. Il est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son indice de coordination. Les métaux de transition avec leurs sous niveaux d incomplets jouent un rôle important dans la formation et la stabilité des complexes [2].

Il existe une panoplie de ligands utilisés pour la synthèse des composés de coordination. Ces ligands peuvent être des composés organiques, des amines, des ions ou molécules ayant des sites riches en électrons. Parmi ces ligands figurent les acides aminés, ces derniers peuvent se lier à des cations métalliques par les groupes carboxyles ou amines ou les deux en même temps. Le mode de coordination de ces ligands est flexible, c'est-à-dire qu'ils peuvent être monodentates, bidentates ou tridentates.

Les acides aminés représentent l'unité des peptides et des protéines, ces dernières remplissent des fonctions d'importance vitale dans les organismes vivants, végétaux ou animaux.

Par ailleurs, il existe un grand nombre d'autres ligands, en l'occurrence les diamines et les dioximes. Parmi ces ligands, l'éthylènediamine et la diméthylglyoxime, anciennement connus se lient à l'ion central, respectivement par les deux azotes des fonctions amines et oximes.

Lorsque le cobalt (III) est engagé dans un complexe, il acquiert une stabilité remarquable, La majorité de ses complexes sont diamagnétiques. Il présente une affinité pour les atomes d'azotes et les atomes d'oxygène donateurs d'électrons. Il montre aussi une aptitude remarquable à donner des complexes mixtes octaédriques [3]. Les complexes de cobalt (III) avec la diméthylglyoxime sont considérés comme des modèles de la vitamine B12 [4].

Les complexes de cobalt sont exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans le traitement de quelques maladies (certaines formes de cancer), dans l'activité catalytique [5].

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 azotées, puriques ou pyrimidiques comme ligands.

Dans notre travail nous nous sommes proposés de synthétiser les complexes de Co(III) avec la lysine, la tyrosine, l'adénine, la diméthylglyoxime et l'éthylènediamine.

Ce manuscrit comporte trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la partie théorique et à la recherche bibliographique.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse des complexes et les méthodes utilisées pour les caractériser.

Le troisième chapitre renferme les résultats obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique

1. Le cobalt

Il appartient à la colonne VIIIb de la classification périodique, $Z=27$, $M=58,933 \text{ g.mol}^{-1}$, C'est un métal dur, bleu argenté, brillant et ferromagnétique [6].

1.1. a. Etat naturel et propriétés physiques

Le cobalt se trouve à l'état naturel associé à d'autres éléments tels que le fer, le nickel, le cuivre, l'antimoine, le manganèse ou le zinc.

C'est un métal blanc auquel un polissage confère un reflet bleuté. Sa dureté, son élasticité, son usinabilité et ses propriétés magnétiques sont semblables à celle du fer et du nickel, ses deux voisins dans la classification périodiques.

Structure électronique $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$

Rayon atomique 152 pm

Rayon ionique Co^{2+} 74 pm

Rayon ionique Co^{3+} 63 pm

Le cobalt est solide à l'état standard, à température ambiante sa densité est de 8900 Kg/m^3 et son volume molaire est de 667 cm^3 .

Son électronégativité est de 1,88 sur l'échelle de PAULING [6].

$T_f=1768^\circ\text{K}$ et $T_{eb}=3200^\circ\text{K}$

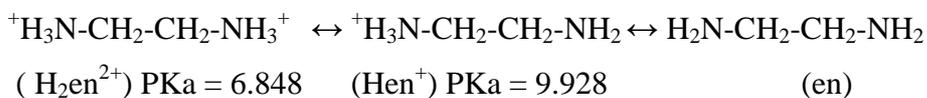
1.1.b. Propriétés chimiques

Le Cobalt est un peu moins réactif que le Fer. Il est passivé à l'air libre et s'oxyde à chaud.

Il est lentement corrodé par des acides minéraux et oxydants. Cependant il est passivé par les acides oxydants concentrés. Il présente donc une meilleure résistance à la corrosion que le fer, mais moins que le nickel [7].

1.2. L'éthylènediamine

L'éthylènediamine est un liquide incolore avec une odeur proche de celle de l'ammoniac, c'est une amine basique. Elle est miscible à l'eau et peut exister sous trois formes différentes [8].



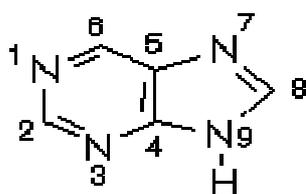
Parmi les différents types des ligands bidentates, l'éthylènediamine (en) est un ligand très courant dans la complexation des ions de métaux de transition. Pendant la complexation avec l'ion métallique central, l'éthylènediamine, avec ses paires d'électrons libres des deux atomes d'azote des groupements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

I.3. Bases azotées

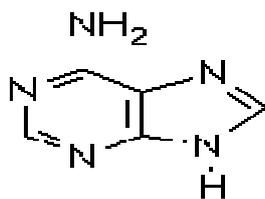
Les bases azotées sont des molécules cycliques qui contiennent de l'azote N et qui entrent dans la composition des acides nucléiques l'ADN et l'ARN, ce sont des dérivées de la purine ou de la pyrimidine [9].

Les bases puriques

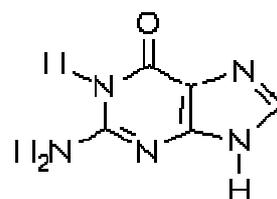
Les bases puriques sont l'adénine et la guanine. Ce sont aussi des dérivés de la purine, leurs molécules sont des bases azotées formées de deux cycles.



Purine



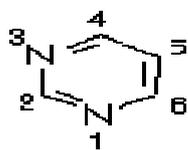
Adénine (6-amino-purine)



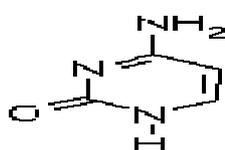
Guanine (2-amino-6-oxy-purine)

Les bases pyrimidiques

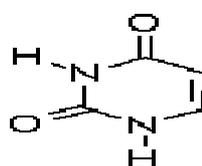
Les bases pyrimidines contenues dans l'ADN sont la cytosine et la thymine, dans l'ARN on trouve la cytosine et l'uracile.



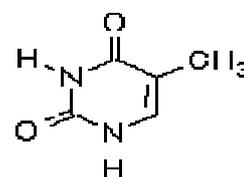
Pyrimidine



Cytosine



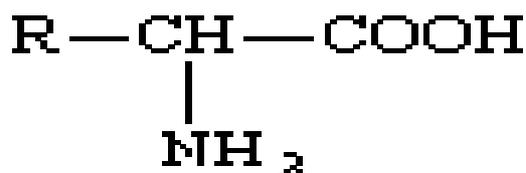
Uracile



Thymine

I.4. Acides aminés

On appelle « acides aminés » les composés dans lesquels on retrouve une fonction amine et une fonction acide carboxylique, la position relative des deux fonctions peut être α , β ou γ . Les acides aminés sont des molécules amphotères, ils peuvent agir comme des acides et comme des bases.



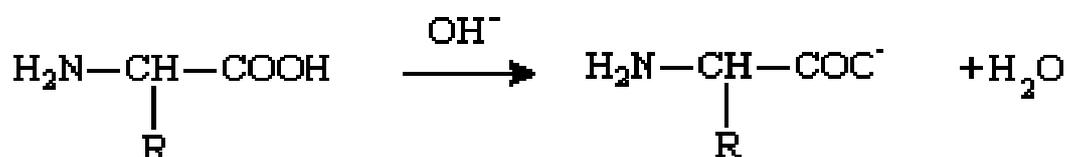
Formule générale des acides aminés

Le radical R de la molécule représente une chaîne latérale spécifique à chaque acide aminé. Ces acides sont en général classés d'après les propriétés de cette chaîne latérale en quatre groupes : acide, base, hydrophile (polaire) et hydrophobe (apolaire) ; la nature du substituant R influence directement leur solubilité en phase aqueuse. Le groupement R n'est pas toujours un radical alkyle, il comporte parfois d'autres fonctions dont des acides carboxyliques et des amines [10].

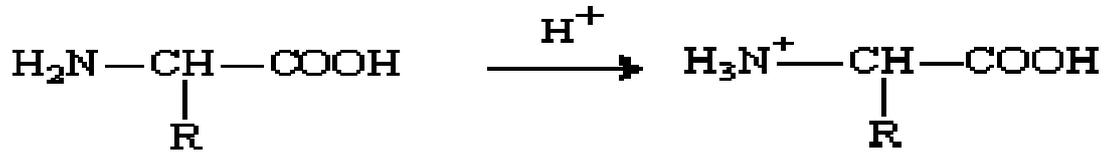
I.4.a Propriétés physico-chimiques

Les acides aminés sont des corps cristallins, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ils ont des propriétés acido-basiques particulières car ils possèdent à la fois un groupe acide et un groupe basique. En solution aqueuse, les groupements carboxyliques et aminés existent sous deux formes, l'une chargée et l'autre neutre : R-COOH , R-COO^- et R-NH_3^+ , R-NH_2 . En milieu basique, la fonction acide libère son proton et en milieu acide la fonction amine capte ce proton comme indiqué ci-dessous :

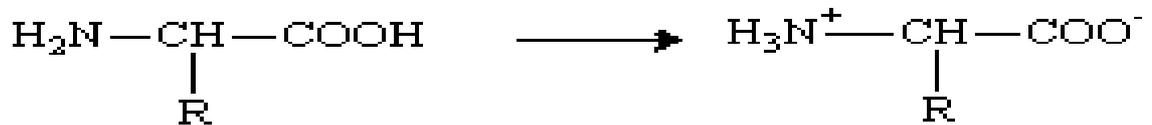
Milieu basique



Milieu acide



Milieu neutre

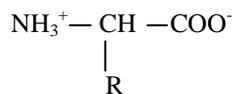


I.4.b Propriétés acide-base des acides α -aminés

A. Les acides α -aminés à l'état pur

Les acides α -aminés sont des solides qui présentent les caractères d'une structure ionique : température de fusion élevée, solubilité dans l'eau. Pour justifier ce caractère ionique, il faut admettre que la formule générale écrite jusqu'à présent $\text{NH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ ne traduit pas la réalité [10].

Les acides α -aminés, à l'état pur, sont en fait principalement sous la forme d'un **zwitterion**



Ce zwitterion présente deux pôles ionisés COO^- et NH_3^+ , on l'appelle pour cette raison quelquefois ion dipolaire, ce n'est pas un ion au sens habituel du terme puisqu'il est globalement neutre. Son existence s'interprète par un transfert interne d'un proton H^+ du groupe COOH (groupe acide) au groupe NH_2 (groupe basique).

B. Les acides α -aminés en solution aqueuse

Les propriétés acide/base des acides α -aminés sont dues à la présence du groupe carboxyle COOH et de la fonction NH_2 , pour certains d'entre eux, le groupe R contient des fonctions qui peuvent être acides ou basique, c'est le cas de l'acide aspartique par exemple dont les

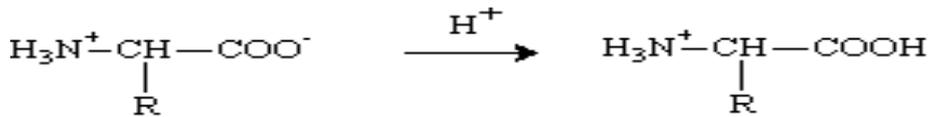
propriétés sont fortement influencées par la présence d'une seconde fonction acide carboxylique [10].

En solution dans l'eau, le zwitterion est l'espèce prédominante, lorsqu'on dissout un acide α -aminé dans de l'eau pur, il y'a en réalité, un équilibre chimique entre la forme moléculaire et la forme dipolaire :



Mais cet équilibre est très déplacé dans le sens de formation du zwitterion. Cet équilibre traduit la réaction acide-base interne qui s'effectue entre la fonction acide et la fonction basique.

Le zwitterion est une espèce ampholyte, c'est aussi une base, au sens de Bronsted, par l'intermédiaire du groupe carboxylate, qui peut capter un proton:



zwitterion (base)

Cation (acide)

C'est un acide de Bronsted, à cause de la présence du groupe ammonium, qui peut céder un proton:

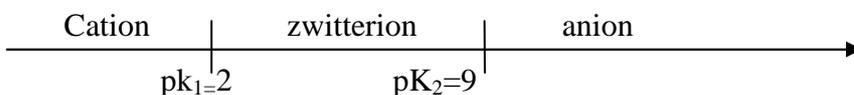


zwitterion (acide)

anion (basique)

I.4.c. Domaines de prédominance

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

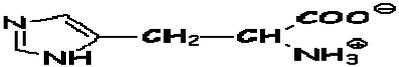
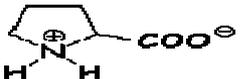
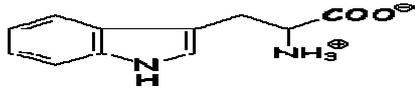


Le zwitterion est l'espèce chimique majoritaire dans un très large domaine pour des pH compris entre 2 et 9. En particulier, dans la plupart des tissus biologiques les acides α -aminés sont sous la forme du zwitterion [10].

I.4.d. Acides α -aminés principaux

Une vingtaine seulement d'acides α -aminés entrent dans la constitution des protéines du règne vivant. Dans ce qui suit on présente le nom usuel et la formule de ces vingt acides α -aminés les plus courants [10].

Nom	Symbole	Formule
Monoaminomonocarboxylique		
Glycine	Gly	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$
Alanine	Ala	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-$
Valine *	Val	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(i\text{-Pr}) - \text{COO}^-$
Leucine *	Leu	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(i\text{-Bu}) - \text{COO}^-$
Isoleucine *	Ile	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(s\text{-Bu}) - \text{COO}^-$
Sérine	Ser	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH}) - \text{COO}^-$
Thréonine *	Thr	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{CHOH-CH}_3) - \text{COO}^-$
Monoaminodicarboxyliques		
Acide aspartique	Asp	$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$
Asparagine	Asn	$\text{H}_2\text{N} - \text{OC} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$
Acide glutamique	Glu	$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$
Glutamine	Glu	$\text{H}_2\text{N} - \text{OC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$
Diaminocarboxylique		
Lysine *	Lys	$\text{H}_3\text{N}^+ - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COO}^-$
Arginine	Arg	$\text{H}_2\text{N}^+ = \text{C}(\text{NH}_2) - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COO}^-$

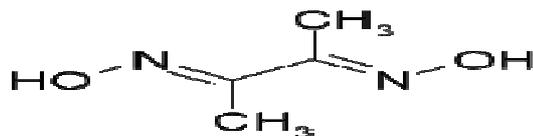
Contenant du soufre		
Cystéine	Cys	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$
Méthionine *	Met	$\text{CH}_3 - \text{S} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$
Aromatique		
Phénylalanine*	Phe	$\Phi - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$
Tyrosine	Tyr	$\text{HO} - \Phi - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$
Hétérocyclique		
Histidine	His	
Proline	Pro	
Tryptophane *	Trp	

En plus des fonctions acides et amines caractéristiques de ces composés, un grand nombre d'acides α -aminés comportent ainsi des groupes chimiques très variés qui jouent un rôle fondamental dans la structure et l'activité biologique des protéines.

Signalons enfin que les vingt acides α -aminés présentés sont tous des constituants des tissus de l'organisme et par conséquent, indispensables à l'homme, mais huit d'entre eux doivent être apportés par l'alimentation, car ils ne peuvent pas être synthétisés par l'organisme humain, ce sont les acides α -aminés dits essentiels (valine, leucine, isoleucine, thréonine, méthionine, lysine, phénylalanine et tryptophane) [10].

I.5. Diméthylglyoxime

La diméthylglyoxime participe à la formation de complexes comme ligand chélatant bidentate. Sa coordination avec l'atome de cobalt s'effectue à travers les atomes d'azote des deux groupements oximes, formant ainsi des complexes dits « cobaloximes » [7].



Structure de la diméthylglyoxime (H₂dmg).

I.6. Complexes de cobalt (III) avec les différents ligands

Dans le complexe [Co(en)₃]³⁺, trois molécules d'éthylènediamine (en) apportent 12 électrons aux orbitales d vides de l'ion Co³⁺.

Co (III) [Ar] 3d⁶ 4s⁰ 4p⁰



Co* (III) état excité [Ar] 3d⁶ 4s⁰ 4p⁰

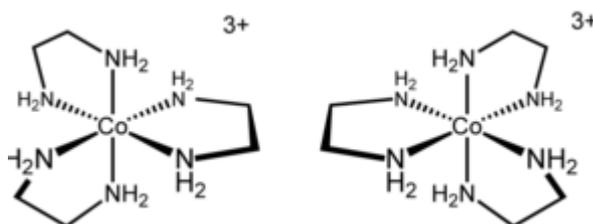


[Co(en)₃]³⁺ [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p⁶



En fait, les sels de cobalt (III) avec le tris-éthylènediamine ont été préparés pour la première fois par Jorgensen. Werner les a séparés en inverse optique à l'aide de l'acide tartrique. Ces complexes sont caractérisés par une grande stabilité.

Le complexe octaédrique tris-(éthylènediamine)cobalt(III) de formule [Co(en)₃]³⁺ était important dans l'histoire de chimie de la coordination à cause de sa stabilité et de sa stéréochimie [11].



Les anions Cl⁻ sont omis

La synthèse du chlorure de trans-dichlorobis (éthylènediamine) cobalt(III) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ à été effectué a partir du Chlorure hexahydraté de Cobalt(II), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Réaction : $4 \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{HCl} + 8 \text{en} \rightarrow 4 [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \text{Cl} + 26 \text{H}_2\text{O}$ (Eq. 1)

Cette synthèse implique l'oxydation du cobalt de Co^{2+} en Co^{3+} par apport constant d'oxygène de l'air au mélange réactionnel.

$4 \text{Co}^{2+} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Co}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Eq. 2)

Dans le cas présent, le composé de coordination $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ est formé du cation complexe $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ et de l'anion Cl^- . Le Complexe contient quatre Ligands; deux Cl^- et deux éthylènediamine.

Dans l'eau : $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \text{Cl} (\text{aq}) \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$ (Eq. 3)

Les ligands agissent comme une base de Lewis et donnent une paire d'électrons au métal, qui agit comme un acide de Lewis [12].

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

L'oxydation sous l'action d'un courant d'air d'une solution de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ additionné de l'arginine conduit à la formation de complexe de cobalt(III) de formule $[\text{Co}(\text{Arg})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, le composé a été isolé sous forme d'une poudre rose [14].

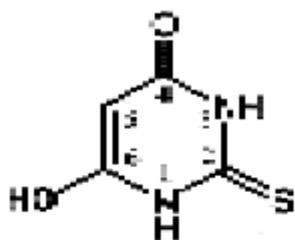
L'ajout de la lysine à une solution de chlorure de cobalt $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sous une température 40° et sous agitation constante et de quelques gouttes d'éthylènediamine, conduit à la formation d'un complexes mixte $[\text{Co}(\text{en})(\text{lys})_2] \text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [15].

L'addition d'une solution d'adénine à une solution de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en présence de quelques gouttes d'éthylènediamine donne un précipité brun. La formule du complexe est $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Ade})(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [16].

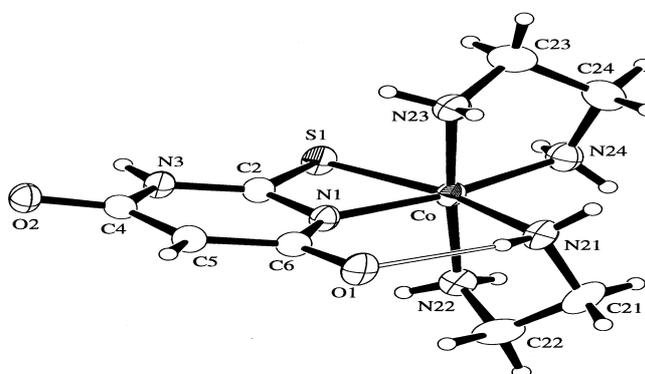
Les méthodes de synthèse des complexes de cobalt (III) et des diamines ont été décrites par Tschugav L.A., Ce dernier à montré que dans les sels complexes basiques de type $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{DH})_2]\text{OH}$ ou DH est le mono-anion de la diméthylglyoxime, les amines peuvent être remplacées par d'autres amines organiques (méthylamine, pyridine) avec formation de composés du type $[\text{Co}(\text{DH}_2)(\text{amine})_2]\text{X}$, ou X est l'halogène [17].

Les complexes de Mn^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , et Zn^{II} , avec la thiouracil, l'adénine, les acides aminés (méthionine, lysine et alanine) et certains autres ligands ont été préparés et caractérisés par l'analyse élémentaire, l'UV-visible. Leur susceptibilité magnétique a été également déterminée. La coordination s'est effectuée entre le centre métallique, les atomes d'oxygène et d'azote des ligands. Les spectres électroniques et les mesures de susceptibilité magnétiques ont été utilisées pour déduire la structure des complexes qui sont octaédriques pour Mn^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} et tétraédriques pour Mn^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} [18].

La structure cristalline de $[\text{Co}(\text{Htbba})(\text{en})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (en = éthylènediamine), a révélé que la coordination se fait par les S (1) et N (1) de tbba [19].



H_3tbba



$[\text{Co}(\text{Htbba})(\text{en})_2]\text{ClO}_4$

L'ion Cis-chloroaquatétraammine cobalt (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ peut réagir avec les acides aminés : glycine, alanine, valine, isoleucine, lysine, arginine et histidine pour donner des complexes tétrammine de cobalt(III) d'acides aminés. L'acide aminé qui se substitue à H_2O et l'ion Cl^- chélate l'ion $\text{Co}(\text{III})$. Le spectre IR des complexes montrent que l'acide aminé est coordonné au cobalt par le groupe carboxyle et l'atome d'azote du groupe amine [20].

Les complexes de cobalt (III) avec les ligands N, N-diéthyléthylènediamine-N, N'-di-butyrates (deedba) et dichlorodiqua et acide aminé (glycine, alanine, phénylalanine) ont été synthétisés par l'intermédiaire d'un procédé d'oxydation par H₂O₂. Dans ces complexes, le ligand est coordonné à l'ion cobalt(III) pour donner un seul isomère cis, qui a été caractérisé par absorption électronique, la RMN et l'analyse élémentaire [21].

Chapitre II

Techniques expérimentales

II. 1. Méthodes de synthèse des complexes

Tous les complexes ont été synthétisés par une même méthode. Nous avons effectué des synthèses à partir d'un même sel $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 15 à 20 ml d'un mélange eau-éthanol (50%-50%). On ajoute une pastille de NaOH. Tous les mélanges (sel+ligands) sont maintenus sous agitation dans un milieu riche en oxygène (figure. II.1) à une température de 50°C environ. Les précipités obtenus sont filtrés, lavés avec l'éthanol et séchés à l'air libre. On a obtenu des poudres de couleurs différentes. Ainsi, on a mis en évidence que la coloration d'un complexe dépend de son environnement.

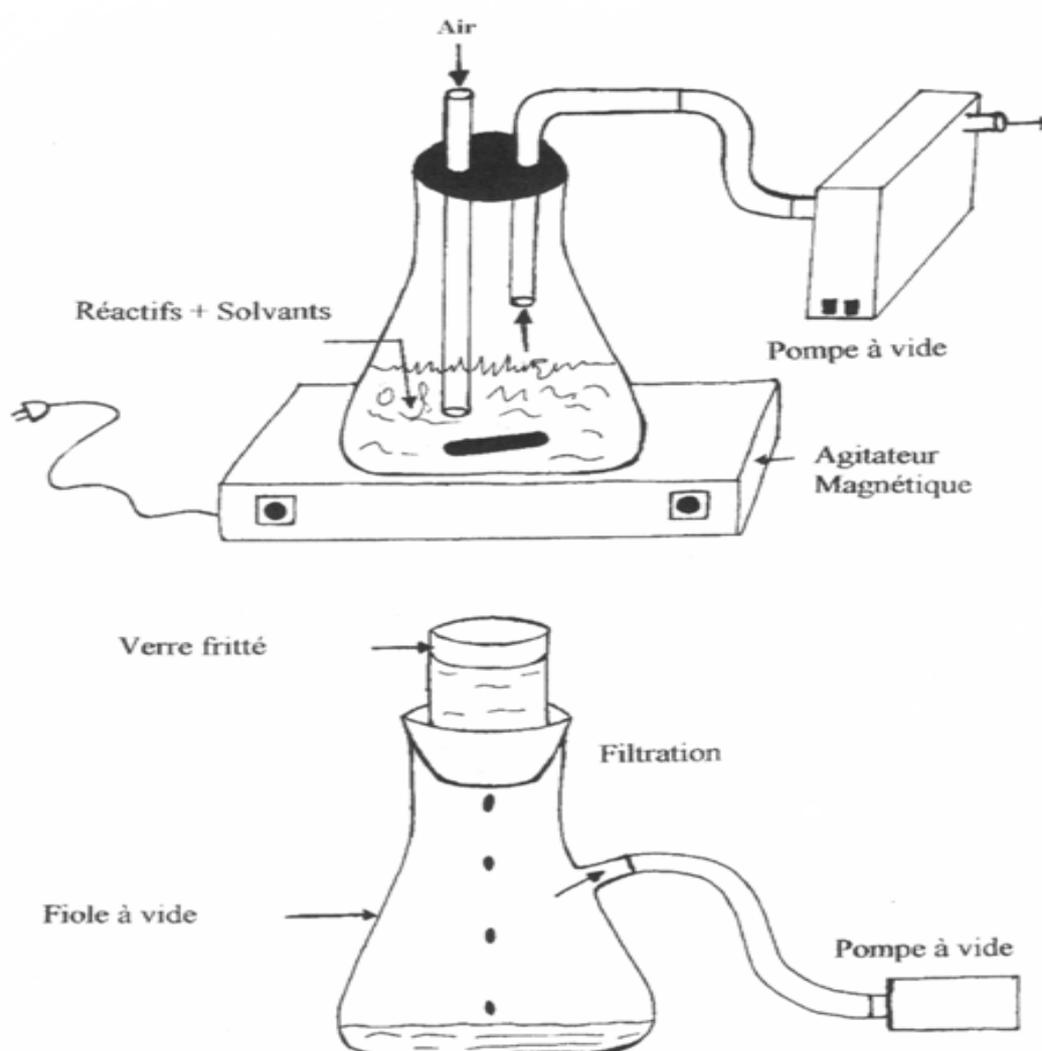
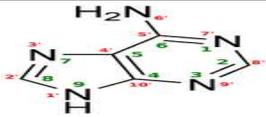


Figure II. 1 : Montages de synthèse et de filtration des complexes

II. 2. Réactifs utilisés

Le sel de cobalt et les ligands utilisés lors des synthèses sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Formule	Nom	Masse molaire (g/mol)	Etat physique et couleur
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de cobalt hydraté	291,04	Cristaux roses
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Ethylènediamine	60	Liquide incolore
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{HON} \text{NOH} \end{array}$	Diméthylglyoxime	116,12	Poudre blanche
	Adénine	135,13	Poudre blanche
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_2)\text{COOH} \cdot \text{HCl}$	Lysin-monohydrochloride	185,65	Poudre blanche
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	Tyrosine	181,19	Poudre blanche

II. 3. Caractérisation des complexes synthétisés

II. 3. 1. Analyse par spectrophotométrie infrarouge

La spectroscopie IR permet la caractérisation ainsi que l'identification d'un produit inconnu. Tous les spectres infrarouges ont été réalisés sur un appareil Bruker Tansor 27. Les nombres d'ondes observés vont de 4000 à 400 cm^{-1} [6].

Echantillonnage : Prélever une petite quantité de composé solide à analyser, l'introduire sur le porte échantillon.

II. 3. 2. Analyse par spectrométrie UV-Visible

Les spectres UV-visible ont été réalisés dans l'eau distillée. L'appareil utilisé est un Thermo Scientific Evolution 220 UV/VIS Spectrophotometre. Les longueurs d'onde utilisées vont de 200 à 900 nm [6].

- **Préparation de la solution :**

Pour déterminer les bandes des complexes dans l'ultra-violet, nous avons utilisé des solutions de l'ordre de 10^{-5} M.

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

Calcul de la concentration d'un échantillon de masse m :

$$C = m/M.V$$

M : masse molaire du complexe

C : concentration

V : volume de solution désiré (50 ml)

Echantillonnage : Solubiliser la masse m du complexe à analyser dans 50 ml d'eau distillée.

Prélever 5 ml et la verser dans une cuve qu'on introduit dans le porte échantillon de l'appareil.

- **Obtention des spectres :**

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

- **Identification des types de transition :**

Calcul du coefficient d'absorption moléculaire ϵ . D'après la loi de BEER-LAMBERT nous avons : $A = \epsilon.l.C$

A : absorbance de la lumière

ϵ : coefficient d'absorption moléculaire

l : longueur de la cuve 1 cm

C : concentration

II. 3. 3. Le point de fusion

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide.

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

II. 3. 4. Analyse conductimétrique

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre du type Consort C3030 à T=25°C. Les valeurs de la conductivité nous permettent de déterminer la nature des complexes ionique ou neutre.

II. 5. 5. Absorption atomique

Nous avons préparé des étalons de 0.5 à 2 ppm, par la suite nous avons préparé pour chaque complexe une solution de l'ordre de 10^{-3} ppm.

Cette technique nous a permis de connaître le pourcentage massique d'ions métallique Co(III) contenue dans les complexes synthétisés. Elle consiste à vaporiser l'échantillon liquide et le chauffer à l'aide d'une flamme. Le principe de l'analyse par absorption atomique est basé sur l'absorption de radiation par les atomes présents dans la flamme.

L'analyse a été faite à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU 6800.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des complexes

III. 1. Synthèse des complexes

- Complexe $[\text{Co}(\text{Lys})_3]3\text{H}_2\text{O}$

Nous avons dissout 2 mmoles (0.58g) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 15ml d'un mélange eau-éthanol. A cette solution, on a ajouté préalablement 3 mmoles (0,43g) de lysine dissoute dans 15 ml d'un mélange eau-éthanol. Le pH de mélange est ajusté par ajout de NaOH à 6.

Le mélange réactionnel est laissé sous une agitation constante et avec un apport continu d'oxygène dans le but d'oxyder le cobalt (II) en cobalt (III). Après 2 heures de réaction, un précipité brun s'est formé ; il est filtré, lavé et séché à l'air libre.

Rendement 38%.

- Complexe $[\text{Co}(\text{Tyr})_3]7\text{H}_2\text{O}$

Nous avons dissout 1 mmoles (0.28g) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 15ml d'un mélange eau-éthanol. A cette solution, on a ajouté préalablement 3 mmoles (0,54g) de tyrosine dissoute dans 15 ml d'un mélange eau-éthanol. On a ajouté NaOH jusqu'à ce que le pH du mélange soit aux environ de 7.

Le mélange réactionnel est laissé sous une agitation constante et avec un apport continu d'oxygène. Après 3 heures de réaction, un précipité de couleur brun s'est formé ; il est filtré, lavé et séché à l'air libre.

Rendement : 45 %.

- Complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})_3]2\text{H}_2\text{O}$

Nous avons introduit dans un erlenmeyer 2,5 mmoles (0,29g) de diméthylglyoxime dissout dans 15 ml d'éthanol et 2 mmoles (0.58g) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissout dans 15 ml d'éthanol. Le pH de mélange est maintenu à 8. Après 2 heures de temps, un précipité marron s'est formé, il est filtré, lavé puis séché à l'air libre.

Rendement : 27%

- Complexes $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{O})]$

Nous avons dissout 2.5 mmoles (0.72g) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 15ml d'un mélange eau-éthanol. A cette solution, on a ajouté préalablement 5 mmoles (0,9g) de tyrosine dissoute dans 15 ml d'un mélange eau-éthanol.

Le mélange réactionnel est laissé sous une agitation constante et avec un apport continu d'oxygène dans le but d'oxyder le cobalt (II) en cobalt (III). Au bout de 1 heure de réaction on

a additionné une solution de diméthylglyoxime (2.5 mmoles, 0.29g). Le pH de mélange est maintenu à 6.5. Après 1 heure de temps, un précipité marron s'est formé ; il est filtré, lavé et séché à l'air libre.

Rendement : 19%.

- Complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ade})(\text{H}_2\text{O})]$

A une solution aqueuse contenant 5 mmoles (1,46g) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nous avons ajouté 2.5 mmoles (0,33g) d'adénine dissoute auparavant dans 15ml d'un mélange eau-éthanol en milieu basique. Le mélange est chauffé à 50°C sous agitation constante.

Nous avons par la suite versé 1.5 mmoles (0,17g) de diméthylglyoxime, le pH du milieu est maintenu à 6.5. La réaction a lieu dans un erlenmeyer qui, par un tube adducteur est relié à une pompe à vide. Ainsi le mélange réactionnel est maintenu sous une atmosphère riche en oxygène par laquelle l'ion cobalt (II) est oxydé en ion cobalt (III).

Le précipité marron que nous avons récupéré par filtration sur un verre fritté est lavé, puis séché à l'air libre.

Rendement : 21%.

III. 2. Propriétés physiques des complexes

Les résultats analytiques des complexes synthétisés sont regroupés dans le tableau III.1

Les complexes synthétisés sont en forme d'une poudre, leur couleur est marron. Ils possèdent des points de fusions assez élevés. Tous ces composés sont solubles dans l'eau.

Les conductivités des complexes sont déterminées dans des solutions aqueuses à des concentrations de 10^{-3}M . Les résultats obtenus révèlent que ces complexes sont des électrolytes faibles [4, 23].

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

Tableau III. 1 : Résultats analytiques des complexes

Complexes	Couleur M (g /mole)	Rendement (%)	Point de fusion (C°)	Conductivité Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	% Métal	
					Théorique	Expérimental
[Co(Lys) ₃]3H ₂ O	Brun 669.88	38	220	2.04	10.51	10.56
[Co(Tyr) ₃]7H ₂ O	Brun 728.5	45	280	1.63	8.08	7.95
[Co(Hdmg) ₃]2H ₂ O	Marron 440.29	27	215	11.91	15.45	15.18
[Co(Hdmg) ₂ (Tyr)(H ₂ O)]	Marron 488.36	19	275	1.85	12.06	12.11
[Co(Hdmg) ₂ (Ade)(H ₂ O)]	Marron 522.3	21	235	6.06	13.33	14.01

III. 3. Etude spectrophotométrique

III. 3. 1. Analyse par spectroscopie IR

L'excitation des molécules par un rayonnement IR induit des mouvements de vibration qui sont traduits par des spectres comportant des bandes d'absorption. Les spectres des ligands (voir annexe 1) et de certains complexes sont donnés par les figures III.1 à III.5.

La comparaison de chaque spectre de complexe aux spectres de ses ligands et aux spectres de références trouvés dans la littérature, nous permet d'interpréter les spectres obtenus.

Lors de la formation des complexes, les bandes caractéristiques des ligands sont déplacées, des nouvelles bandes apparaissent [22-23].

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

1. Etude des spectres IR des ligands : lysine, tyrosine et adénine

Les spectres infrarouges des acides aminés montrent des bandes localisées dans la région 2934- 3037 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{NH}_3^+)$ [24]. Entre 1506 et 1591 cm^{-1} se trouvent les bandes correspondants à la vibration de déformation $\delta(\text{NH}_3^+)$.

Les bandes dans la région [1393 -1415] cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique de la fonction carboxylique $\nu_s(\text{COO}^-)$. Les bandes qui apparaissent dans la région [1583-1664] cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation asymétrique de la fonction carboxylique $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ [25].

Dans le spectre de l'Adénine, on observe la bande de vibration d'élongation $\nu(\text{NH}_2)$ à 3286 cm^{-1} . D'un autre coté on observe à 1668 cm^{-1} une bande qui est associée à la vibration de déformation $\delta(\text{NH}_2)$ [26].

2. Spectre IR des complexes avec les acides aminés

Dans les complexes, les fréquences de vibration du groupement NH_3^+ disparaissent pour donner lieu aux vibrations d'élongation et de déformation $\nu(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NH}_2)$ [24].

- Pour les complexes $[\text{Co}(\text{Lys})_3]3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}(\text{Tyr})_3]7\text{H}_2\text{O}$, les bandes de vibration $\nu(\text{NH}_3^+)$ et $\delta(\text{NH}_3^+)$ qui se trouvaient respectivement vers 2927 cm^{-1} et 1509 cm^{-1} sur le spectre IR de la lysine et vers 3110 cm^{-1} et 1584 cm^{-1} sur le spectre IR de la tyrosine sont déplacées dans les spectres IR de leur complexes. Cela montre que le groupement NH_3^+ est impliqué dans la complexation.

Dans le cas du complexe $[\text{Co}(\text{Lys})_3]3\text{H}_2\text{O}$, la bande de vibration $\nu_s(\text{COO}^-)$ se trouvant à 1499 cm^{-1} sur le spectre IR de la lysine s'est déplacée vers 1447 cm^{-1} sur le spectre IR du complexe, par contre sa bande de vibration asymétrique étant à 1585 cm^{-1} s'est déplacée vers la région de plus grande énergie à 1605 cm^{-1} .

Pour le complexe $[\text{Co}(\text{Tyr})_3]7\text{H}_2\text{O}$, la bande de vibration $\nu_s(\text{COO}^-)$ qui est à 1424 cm^{-1} sur le spectre IR de la tyrosine se trouve déplacée vers 1520 cm^{-1} sur le spectre de complexe, et $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ qui se trouvait initialement à 1610 cm^{-1} s'est déplacée vers 1615 cm^{-1} dans le spectre de complexe.

Le déplacement des bandes $\nu_s(\text{COO}^-)$ et $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ montre que les acides aminés sont coordonnés au cobalt.

Pour les complexes $[\text{Co}(\text{Lys})_3]3\text{H}_2\text{O}$, des nouvelles bandes sont observées à 577 cm^{-1} et à 513 cm^{-1} , elles correspondent respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison cobalt-N : $\nu(\text{Co-N})$ et cobalt-O : $\nu(\text{Co-O})$.

De même le spectre du complexe $[\text{Co}(\text{Tyr})_3]7\text{H}_2\text{O}$, exhibe des nouvelles bandes à 534 cm^{-1} et à 492 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison cobalt-N : $\nu(\text{Co-N})$ et Cobalt-O : $\nu(\text{Co-O})$. L'apparition de ces nouvelles bandes prouve que le cobalt est coordonné aux acides aminés.

Les complexes présentent une large bande de vibration apparaissant dans la région ($3217\text{-}3396\text{ cm}^{-1}$) regroupe les fréquences d'élongation de groupement hydroxyle coordonné au cobalt et celle de l'eau d'hydratation [22].

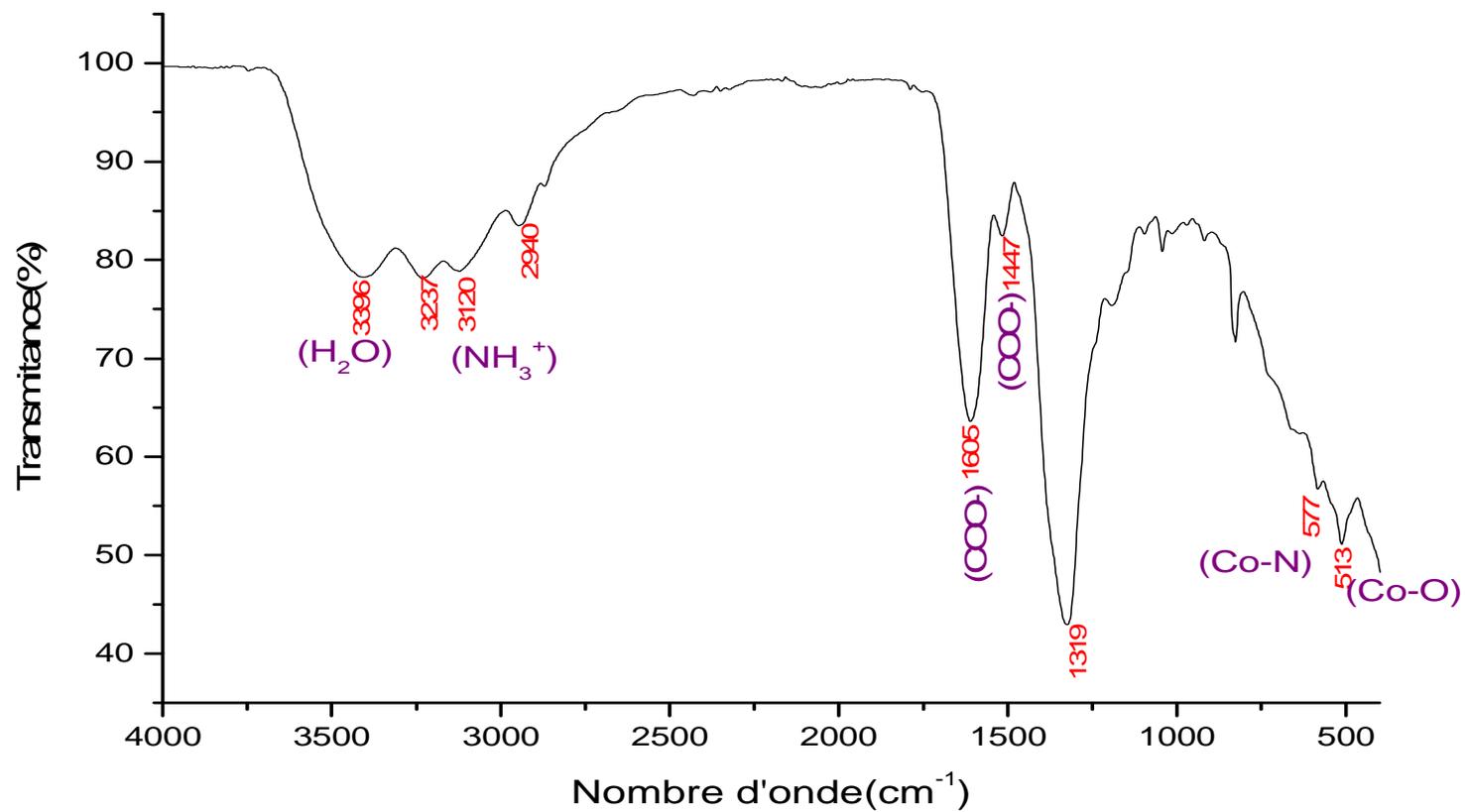


Figure III. 1 : Spectre IR du complexe [Co(Lys)₃] 3H₂O

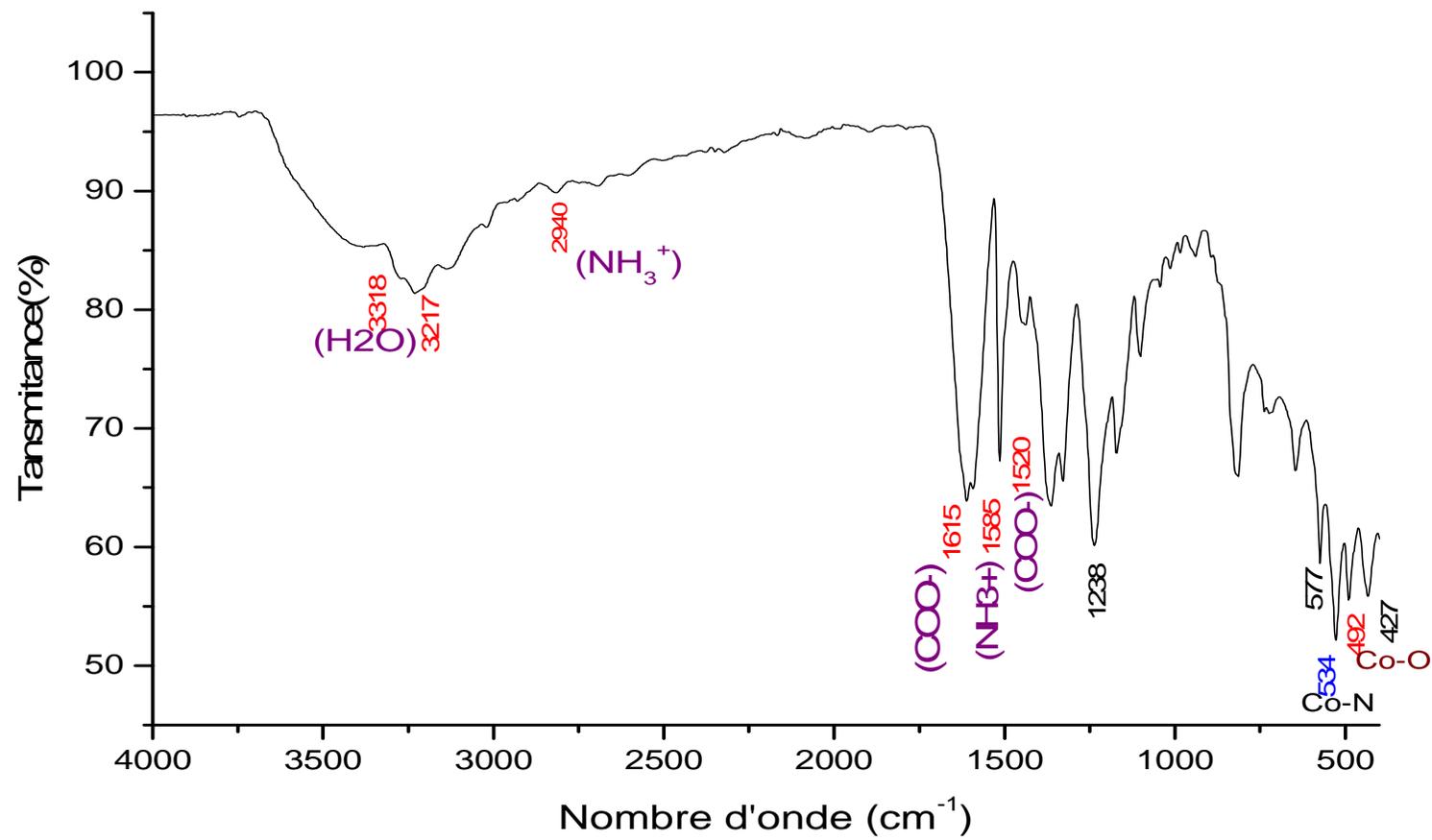


Figure III. 2 : Spectre IR du complexe [Co(Tyr)₃] 7H₂O

3. Spectre IR de la diméthylglyoxime

Le spectre infrarouge de la diméthylglyoxime exhibe une bande d'absorption attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{N-O})$ à 1139cm^{-1} . La bande observée à 740cm^{-1} est assignée aux vibrations de déformation $\delta(\text{N-O})$.

La bande localisée à 1445cm^{-1} est due à la vibration d'élongation $\nu(\text{C=N})$ [25].

Les bandes de vibration $\nu(\text{O-H})$ de H_2dmg sont localisées à 3205cm^{-1} [26].

4. Spectre IR des complexes avec la diméthylglyoxime

- Dans le spectre IR de complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})_3]2\text{H}_2\text{O}$, la fréquence d'élongation $\nu(\text{C=N})$ de mono-anion Hdmg^- qui se trouve à 1447cm^{-1} s'est déplacée vers 1486cm^{-1} ceci montre que la diméthylglyoxime est coordonnée au cobalt par les deux atomes d'azote des fonctions « oxime ».

Le spectre de la diméthylglyoxime présente une bande de vibration à 1139cm^{-1} qui correspond à $\nu(\text{N-O})$, cette bande est déplacée dans le spectre du complexe vers de faible nombre d'ondes à 1126cm^{-1} . La bande de vibration à 740cm^{-1} qui correspond à $\delta(\text{N-O})$, est décalée vers de grand nombre d'onde à 760cm^{-1} sur le spectre du complexe.

Le spectre de complexe exhibe une nouvelle bande à 514cm^{-1} qui est absente dans le spectre de ligand libre. Cette bande est due aux vibrations d'élongation de la liaison cobalt-N : $\nu(\text{Co-N})$.

- Dans le cas de complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{O})]$, les bandes de vibrations à 1139 et à 740cm^{-1} qui correspondent respectivement à $\nu(\text{N-O})$ et à $\delta(\text{N-O})$ du mono-anion Hdmg^- , sont déplacées dans le spectre de complexe vers 1166 et 735cm^{-1} .

Les vibrations d'élongations et de déformations du groupement NH_3^+ sont remplacées par celles de la fonction amine NH_2 . Les $\nu(\text{NH}_2)$ et $\delta(\text{NH}_2)$ qui se trouvaient respectivement vers 3110 et 1584cm^{-1} sur le spectre de la tyrosine sont déplacées sur le spectre de complexe vers 3117 et 1594cm^{-1} . Cela montre que le groupement NH_3^+ est impliqué dans la complexation.

La bande de vibration $\nu_s(\text{COO}^-)$ et $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ qui sont initialement à 1424 et à 1610 cm^{-1} sur le spectre IR de la tyrosine sont décalées vers 1453 et 1608 cm^{-1} respectivement sur le spectre de complexe.

- Pour le complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ade})(\text{H}_2\text{O})]$, une bande d'absorption est observée aux environs de 1598 cm^{-1} dans le spectre de l'adénine libre, elle correspond à la bande de vibration d'élongation de la liaison (C=N). Après complexation cette bande apparaît vers 1564 cm^{-1} .

Des bandes d'absorption de l'adénine à 3273 et 1668 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{NH}_2)$ et $\delta(\text{NH}_2)$ ont subit après compléxation des déplacements vers 3247 et 1645 cm^{-1} respectivement. Cela prouve que l'adénine se trouve dans le complexe.

Les bandes de vibrations d'élongation $\nu(\text{N-O})$ et de déformation $\delta(\text{N-O})$ du mono-anion Hdmg^- , sont déplacées dans le spectre IR de complexe. Le spectre de complexe exhibe des nouvelles bandes à 565 et à 509 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongations de la liaison cobalt-N: $\nu(\text{Co-N})$ et de la liaison Cobalt-O: $\nu(\text{Co-O})$. L'apparition de ces nouvelles bandes prouve que les ligands sont coordonnés au métal [4].

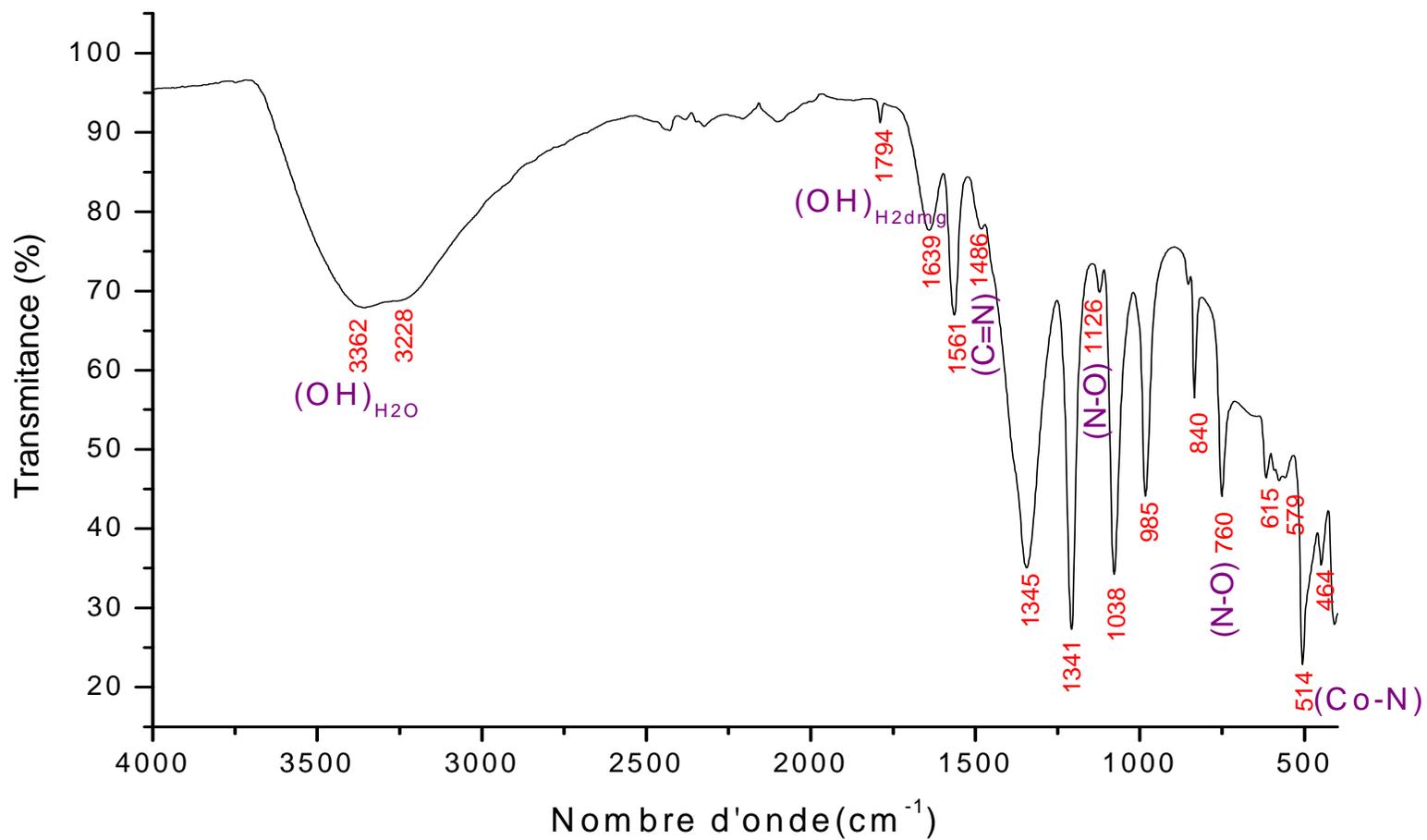


Figure III. 3: Spectre IR du complexe [Co (Hdmg)₃] 2H₂O

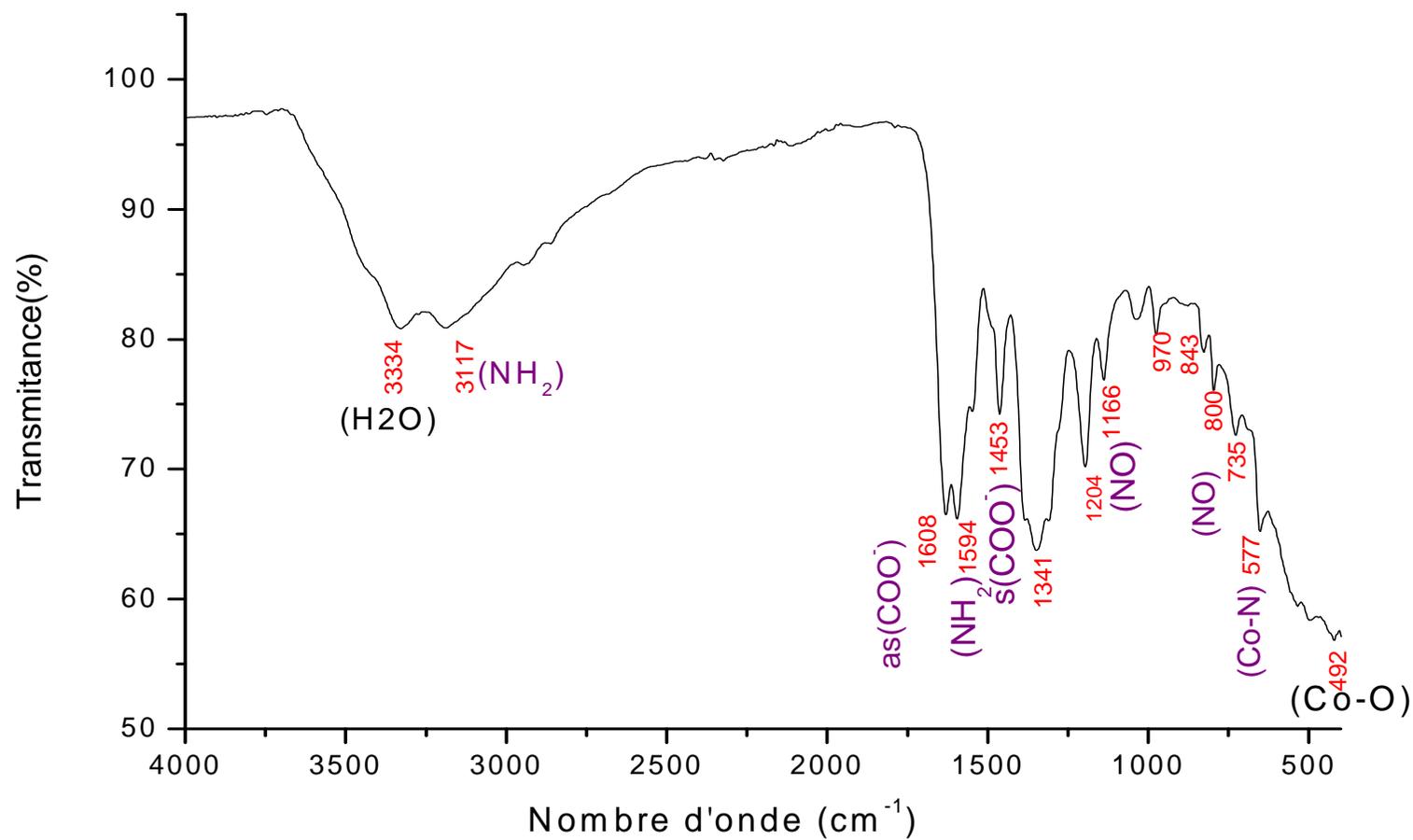


Figure III. 4 : Spectre IR du complexe [Co (Hdmg)₂(Tyr)(H₂O)]

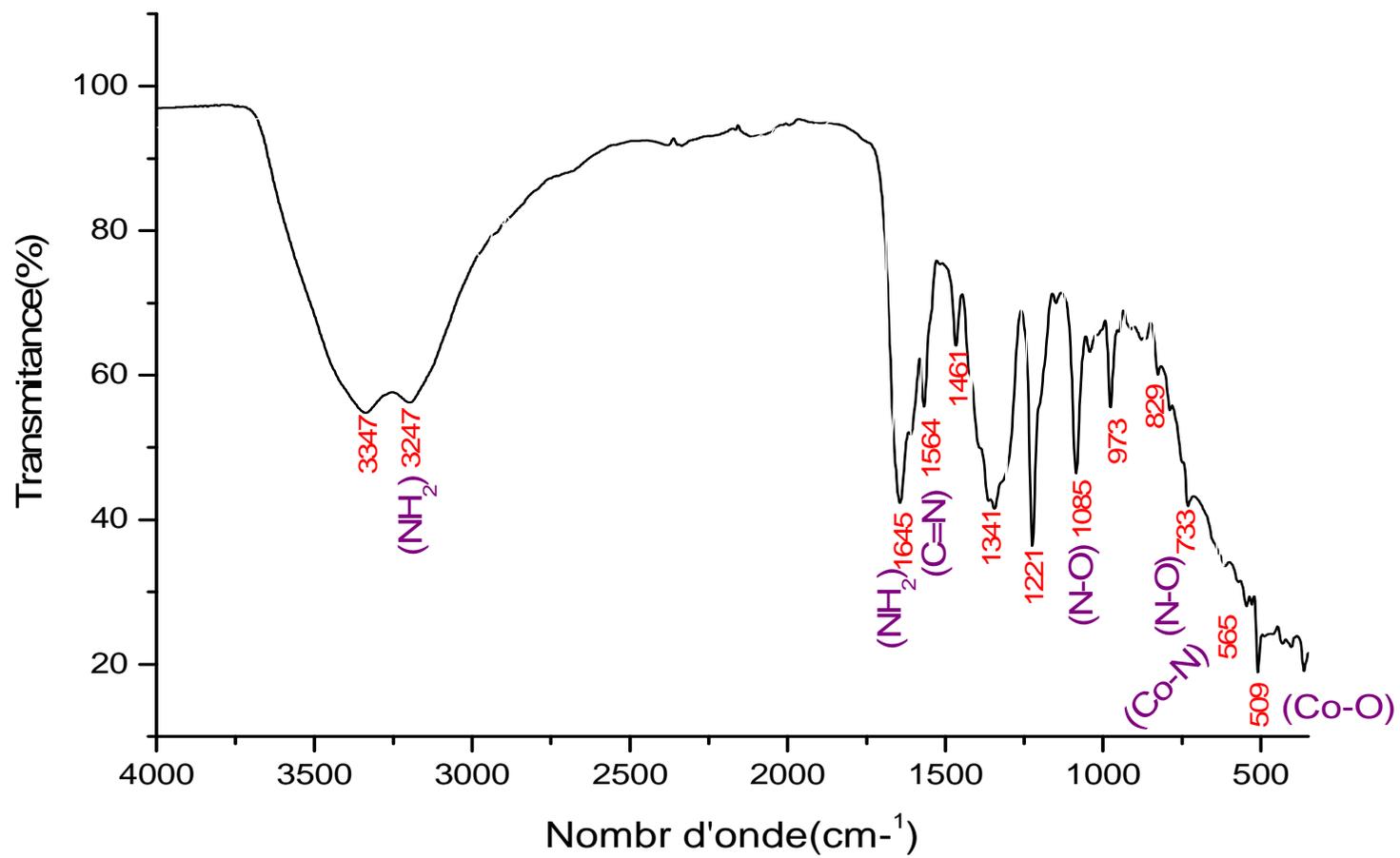


Figure III. 5 : Spectre IR du complexe [Co (Hdmg)₂(Ade)(H₂O)]

Tableau III. 2: Nombres d'ondes (cm^{-1}) des principales vibrations dans l'IR des ligands et des complexes synthétisés.

Composé	ν (O-H) (H_2O)	ν (O-H) H_2dmg	ν (NH_3^+) ν (NH_2)	δ (NH_3^+) δ (NH_2)	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$	$\delta(\text{N}-\text{O})$	$\nu(\text{Co}-\text{N})$	$\nu(\text{Co}-\text{O})$
Lysine	-	-	2927	1509	1499	1585	-	-	-	-	-
Tyrosine	-	-	3110	1584	1424	1610	-	-	-	-	-
Adénine	-	-	3273	1668	-	-	1598	-	-	-	-
H_2dmg	-	3205	-	-	-	-	1447	1139	740	-	-
$[\text{Co}(\text{Lys})_3]3\text{H}_2\text{O}$	3396	-	3120	1585	1447	1605	-	-	-	577	513
$[\text{Co}(\text{Tyr})_3]7\text{H}_2\text{O}$	3318	-	2940	1585	1520	1615	-	-	-	534	492
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_3]2\text{H}_2\text{O}$	3362	1794	-	-	-	-	1486	1126	760	514	-
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})(\text{H}_2\text{O})]$	3334	-	3117	1594	1453	1608	1429	1166	735	577	492
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ade})(\text{H}_2\text{O})]$	3347	-	3247	1645	-	-	1564	1085	733	565	509

III.3.2. L'analyse par UV -Visible

Les spectres électroniques des complexes de cobalt (III) avec les ligands (figure III.6 à III.10) ont été enregistrés dans l'eau à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M pour le visible et de 10^{-5} M pour l'ultra-violet.

Les bandes d'absorption électronique dans l'ultraviolet sont observées entre 200 et 400nm, celles dans le visible, entre 400 et 800 nm. Les résultats des spectres électroniques d'absorption des complexes de cobalt, sont représentés dans le tableau (III.4).

De manière générale, les spectres électroniques des complexes de cobalt (III) à champ fort présentent deux bandes dans le domaine visible, ces bandes correspondent aux transitions électronique d-d, $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ et $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ [27-28].

Les spectres électronique des complexes Co (III) à champ faible, présentent une seule bande dans le visible correspond à la transition $^5E_g \rightarrow ^5t_{2g}$. Ces bandes correspondent a des transitions électronique d-d et sont caractéristique d'une géométrie octaédrique [27].

1. Spectres électroniques d'absorption des ligands

Les spectres électroniques d'absorption des ligands (voire annexe), en l'occurrence ceux de la lysine, la tyrosine, l'adénine et la diméthylglyoxime sont observées dans le domaine ultraviolet.

Le spectre électronique de la lysine exhibe deux bandes l'une à 209 et l'autre à 281nm. Ces transitions sont de type $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ relatives à la fonction carbonyle C=O. On observe également dans le spectre de la tyrosine deux bandes de transitions à 200 et 260nm qui correspond à $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans le spectre de l'adénine une seule bande est observée à 281nm, cette bande correspond probablement à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [28].

Le spectre électronique de diméthylglyoxime indique une bande de transfert de charge intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ [4].

2. Spectres électroniques d'absorption des complexes

D'une manière générale, dans le domaine de l'ultraviolet, tous les spectres électroniques des complexes de cobalt (III) présentent une bande d'absorption située aux alentours de 270 nm et un épaulement aux environs de 350 nm. Ces bandes dans les complexes de Co(III) pourraient être associées aux transitions électroniques intra ligand et de transfert de charge ligand-métal

Dans le domaine de visible, les spectres des complexes exhibent deux bandes aux environs de 500 et 600 nm.

Cette étude nous permet de conclure que les complexes de cobalt formés avec les différents ligands cités précédemment adoptent une géométrie octaédrique.

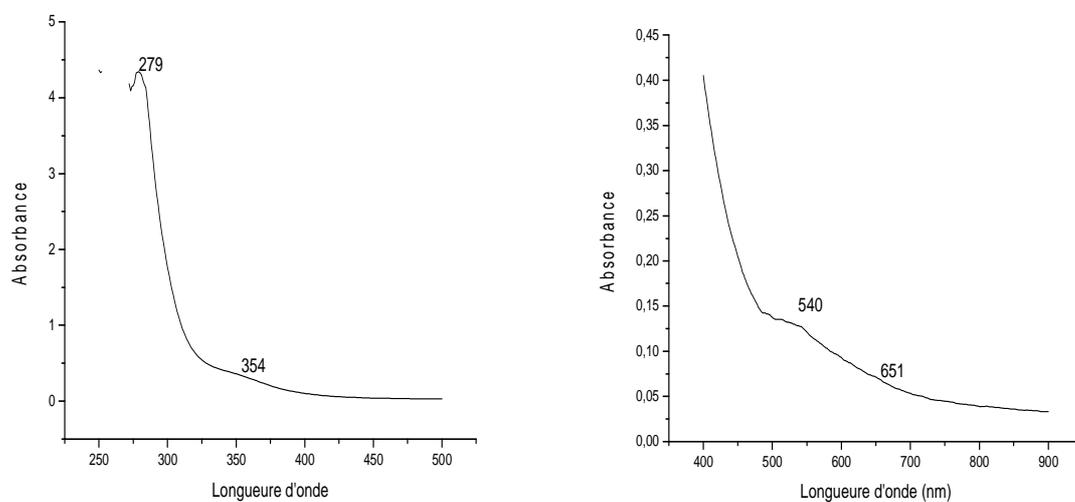


Figure III.6 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{Lys})_3]3\text{H}_2\text{O}$

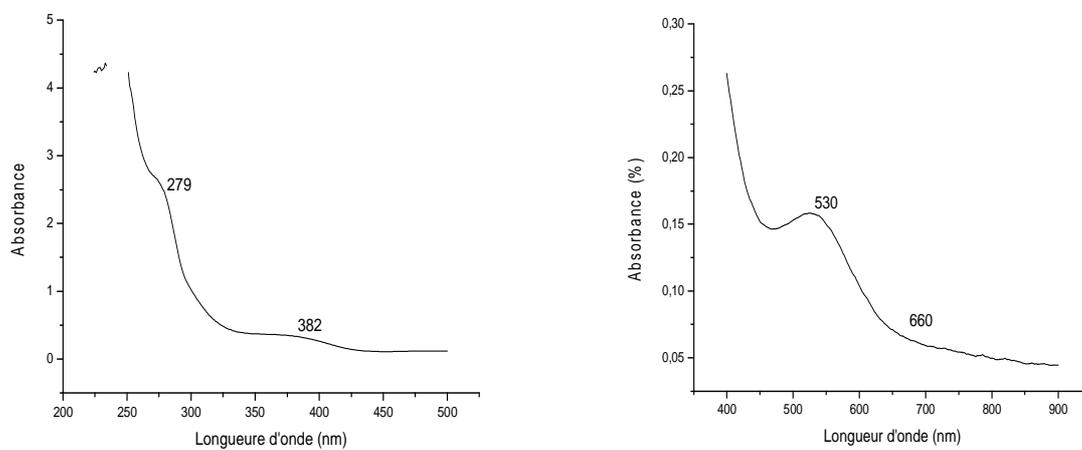


Figure III.7 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{Tyr})_3]7\text{H}_2\text{O}$

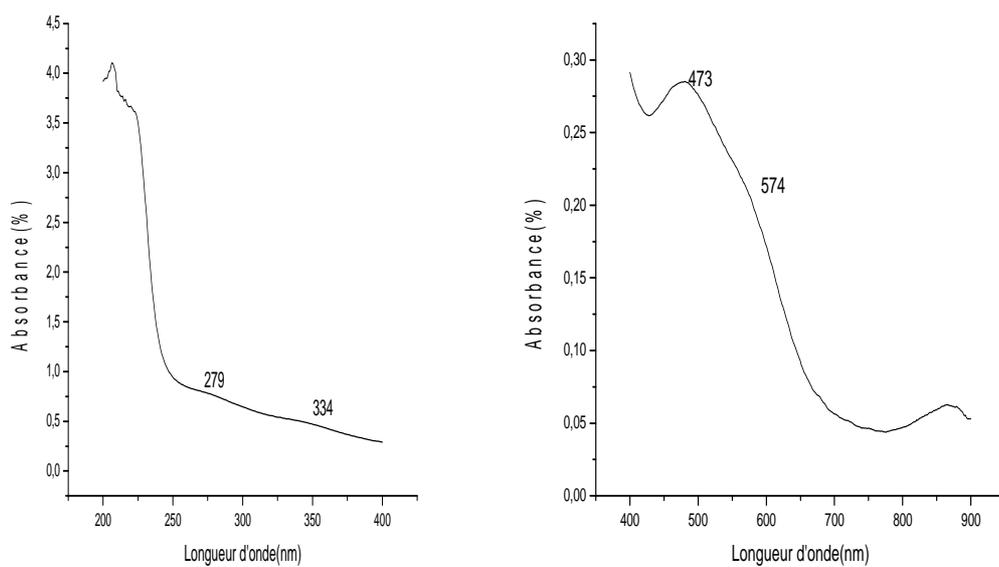


Figure III.8 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dmg})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

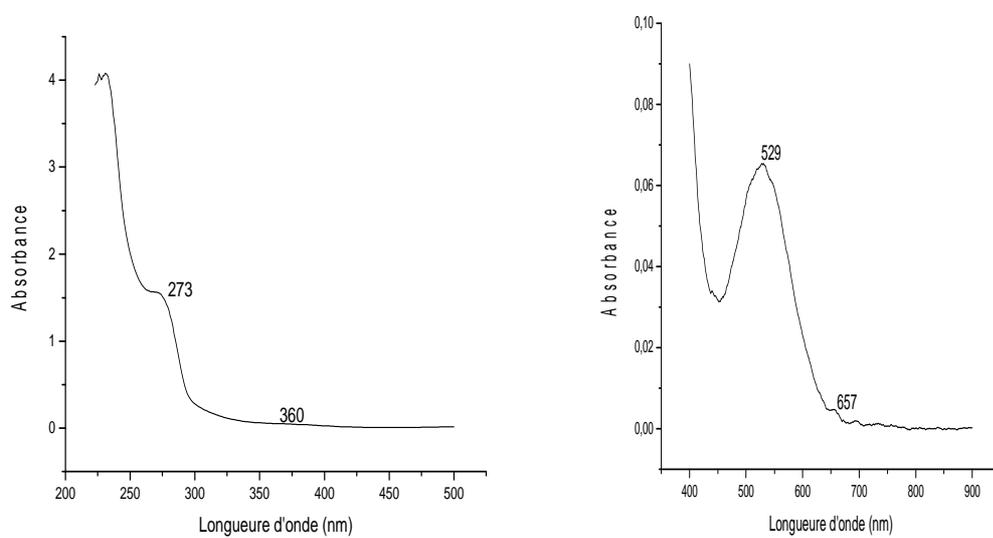


Figure III.9 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$

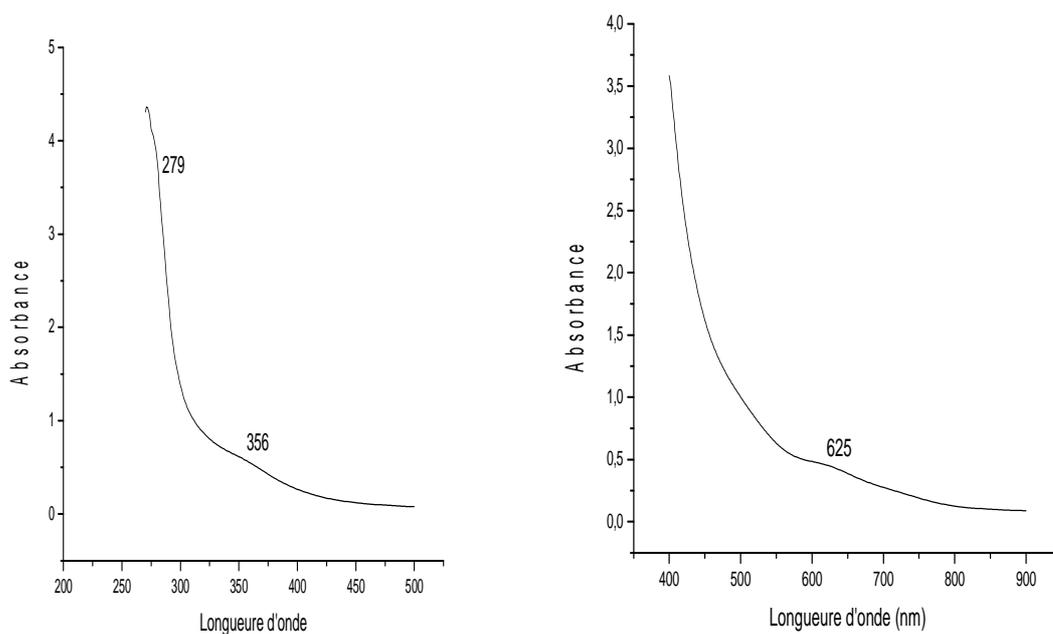


Figure III.10 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dmg})_2(\text{Ade})(\text{H}_2\text{O})]$

Tableau III. 3: Résultats des spectres électroniques d'absorption des ligands

Ligands	Longueur d'onde λ (nm)	Transitions électroniques
Lys	209 281	$\pi - \pi^*$ $n - \pi^*$
Tyr	200 260	$\pi - \pi^*$ $n - \pi^*$
Ade	281	$\pi - \pi^*$
H ₂ dmg	341	$\pi - \pi^*$

Tableau III. 4: Résultats des spectres d'absorption électronique des complexes de Cobalt (III)

Complexes	Longueur d'onde λ (nm)	Transitions électroniques	ν (cm ⁻¹)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ¹)
[Co(Tyr) ₃]7H ₂ O	279	$\pi - \pi^*$	36363	17600
	382	$n - \pi^*$	26178	38000
	530	d-d (¹ A _{1g} → ¹ T _{1g})	18867	35847
	660	d-d (¹ A _{1g} → ¹ T _{2g})	15151	
[Co(Lys) ₃] 3H ₂ O	279	$\pi - \pi^*$	40322	350000
	354	$n - \pi^*$	27100	39000
	540	d-d (¹ A _{1g} → ¹ T _{1g})	18518	36523
	651	d-d (¹ A _{1g} → ¹ T _{2g})	15360	41664
[Co(H ₂ dmg)(Tyr)(H ₂ O)(NO ₃)]	273	$\pi - \pi^*$	35842	250000
	529	d-d (¹ A _{1g} → ¹ T _{1g})	19455	33856
	657	d-d (¹ A _{1g} → ¹ T _{2g})	15220	42048
[Co(Hdmg) ₂ (Ade)(H ₂ O)]	279	$\pi - \pi^*$	35842	388000
	356	$n - \pi^*$	28089	56000
	625	d-d (⁵ E _g - ⁵ t _{2g})	16000	40000
[Co(Hdmg) ₃]2H ₂ O	279	$\pi - \pi^*$	35842	79000
	334	$n - \pi^*$	29940	50000
	473	d-d (¹ A _{1g} → ¹ T _{2g})	21008	30272
	574	(¹ A _{1g} → ¹ T _{1g})	16835	36736

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons effectué la synthèse des complexes de Co(III) avec une série d'acide aminés, une base azotée et dimethylglyoxime.

Les complexes synthétisés ont été caractérisés par spectrophotométrie, absorption atomique, IR et UV visible.

Les propriétés physiques de ces complexes à savoir; la solubilité, le point de fusion ainsi que la conductimétrie révèlent que:

- ils sont soluble dans l'eau
- ils sont des complexes solides
- ils sont stables à température ambiante
- la mesure de leur conductivité indique qu'ils sont dans leur ensemble des électrolytes faibles.

L'étude structurale fondée sur l'analyse IR a permis de mettre en évidence, la coordination des acides aminés au métal par les groupements NH_2 et COO^- et la coordination de la dimethylglyoxime par l'azote de la fonction oxime.

L'interprétation des spectres électroniques d'absorption nous permet également d'observer l'apparition, dans tous les complexes, des bandes d'absorption caractéristiques de la transition (d-d) du métal qui caractérise les complexes à géométrie octaédrique.

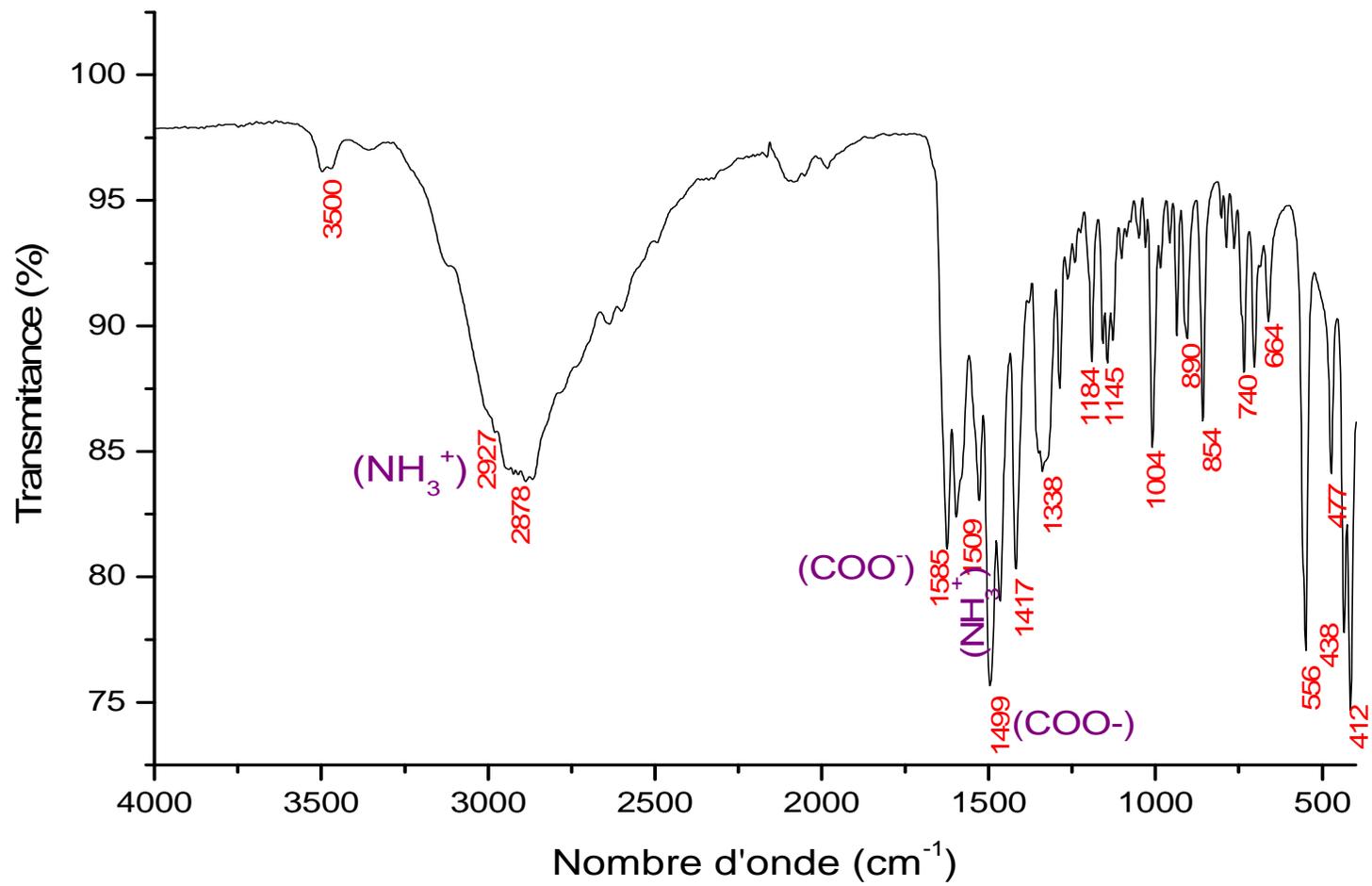
Références bibliographiques

Références bibliographiques

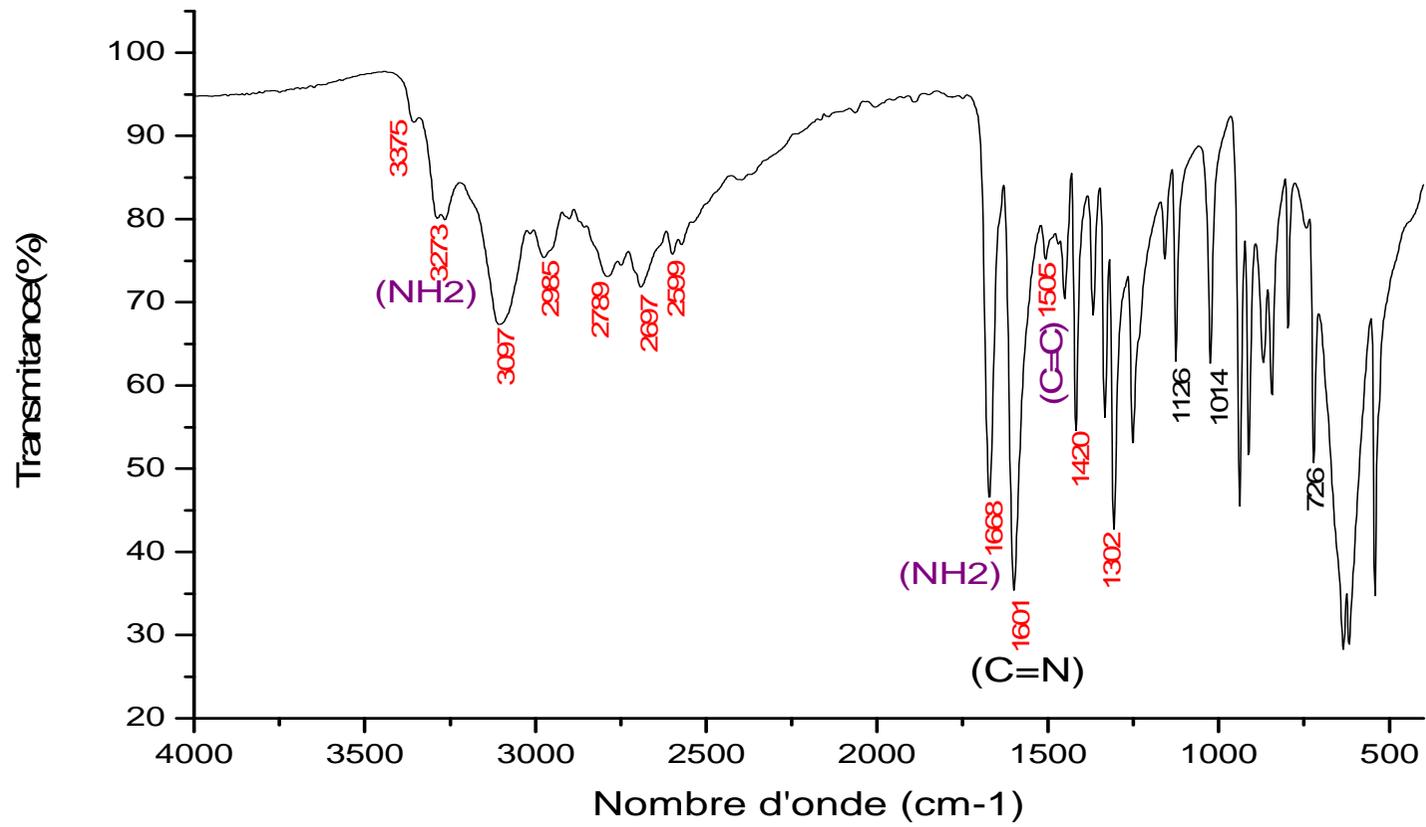
- [1]: Ivan V. Korendovych and Elena V. Rybak-AKimova *Acta Cryst.* (2004). C60, m82-m84.
- [2]: Isabelle Ecollan de Coligny Guy Fontaine-Marc Laurette Adolphe Tomasino, chimie générale, Paris (1976), p. 236-238.
- [3]: Olmez, O. Z. Yesilel, H. Icbudak, *J. Therm. Analy, Calorimetry*, Vol. **63** (2001) 105-116.
- [4]: R. K. Ray, George B. Kauffman, *Plyhedron*, Vol. 13, No. 18, P. 2591-2598.
- [5]: E.A. Lewis, W.B. Tolman, *Chem. Rev.* 104 (2004) 1047-1076.
- [6]: Palomba Christine, Balme Sebastien. *Chimie Moléculaire ; COMPLEXES DE WERNER*, 1999.
- [7]: A. Chakravarty. *Coord. Chem. Rev.* 13 (1974) 1.
- [8]: Graham Ssolomons, Graig Fruhle, chimie organique © Modulo Editeur (2000) 233, av. Dunbar, Bureau 300 Mont-Royale (Québec).
- [9]: Isabelle Ecollan de Coligny Guy Fontaine-Marc Lautrette Adolphe Tomasino, chimie générale, Paris (1976), p. 236-238.
- [10]: Edward Coropceau, Lilia Croitor, Maria Gdaniec, Barbara Wicher, Marina Fonari. *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 2151-2158.
- [11]: M. M. Alam, S. M. M. Rahman, M. M. Rahman, and S. M. S. Islam *J.Sci.Res.***2** (1), 91-98 (2010).
- [12]: Brigando. *C. R.* (1938) 206-1467.
- [13]: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 64 (2001) 843-856.
- [14]: Brigando. *C. R.* (1952) 234-2604.
- [15]: Sarma, Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* (1955) 77-5480.
- [16]: P. Ghoshi, Tapas. K. Mukhopadbyay and Asit. R. Sarkar, *Transition Met, Chem*, **9**(1984) 46-48.
- [17]: *INORG. NUCL. CHEM. LETTERS* Vol12, pp.237-241,1976 Pergamon Press. In Great Britain.
- [18]: *Spectrochimica Acta Part A* 69 (2008) 230–238.
- [19]: *Inorganica Chimica Acta* 332 (2002) 115–122.
- [20]: *J.inorg.nucl.Chem.*,1977.Vol.39.pp.345-347.
- [21]: IN-KYUNG LEE and MOO-JIN JUN.Vol.15,No.24,pp.4367-4371.1996.
- [22]: Mansuy, D. Battoni, p. *Bioinorganic catalysis*,Reedijk, J, Bouwaman, E-, Eds; Marcel Dekker, Inc.: New York, U.S.A., 1999; pp 323-354.

- [23]: L.J.Bellamy « the Infrared Spectra of complexes Molecules »,3th Ed ;Wiley New York,(1996),p226.
- [24]: V.K.Saxena,M. N. Srivastava,Synt. React. Inorg. Met. Org. Chem 26 (1996) 166.
- [25]: M. S. Masoud, A. A. Soayed, A. E. Ali, Spectrochimica, Acta. Part A, **60** (2004) 1907-1915.
- [26]: K. K. Narang, V. P. Singh and D. Bhattacharya, *Transition Met Chem.* **22** (1997) 333-337.
- [27]: A. Marucu, A. Stanila, O. Cozar, L. David ; Journal of optoelectronics and materials. **10** (2008) 830-833.
- [28]: V. A. Sawant, S. N. Gotpagar, B. A. Yamgar, S. K. Sawant, R. D. Kankariya, S. S. Chavan, *Spectrochimica. Acta Part A* **72** (2009) 663-669.

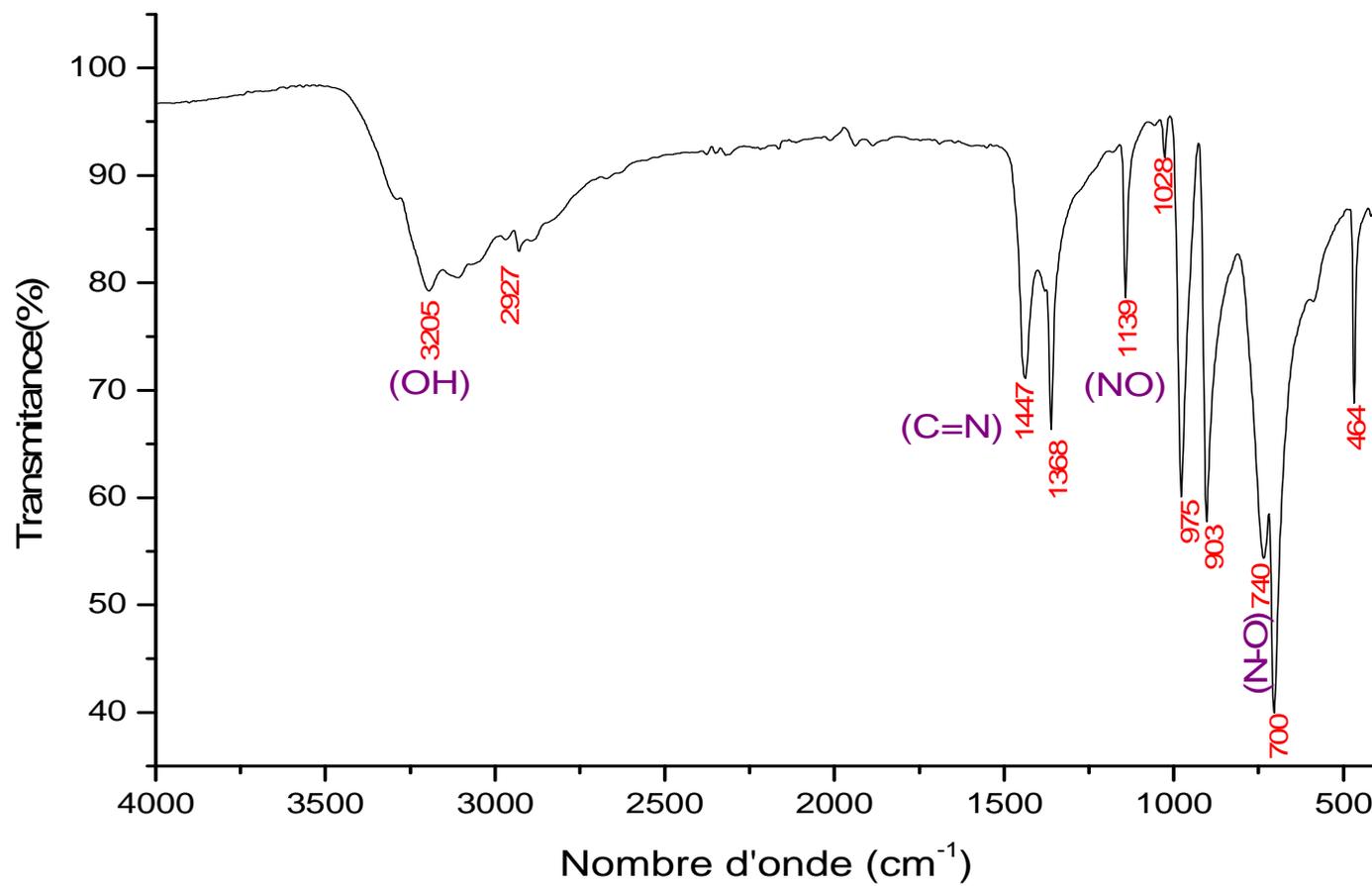
Annexes



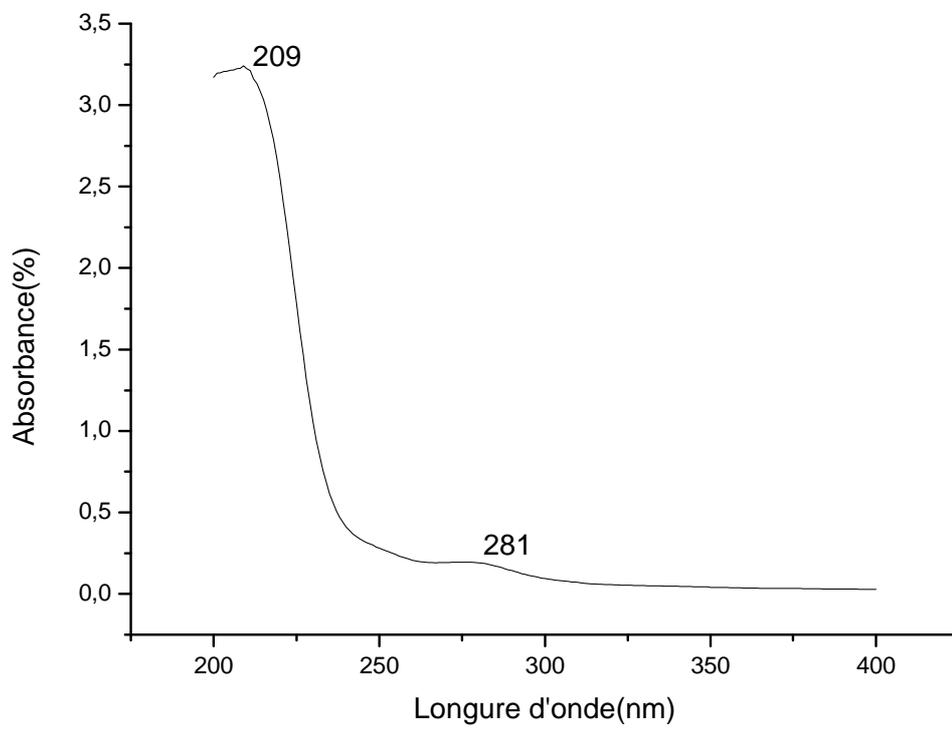
Spectre de la lysine



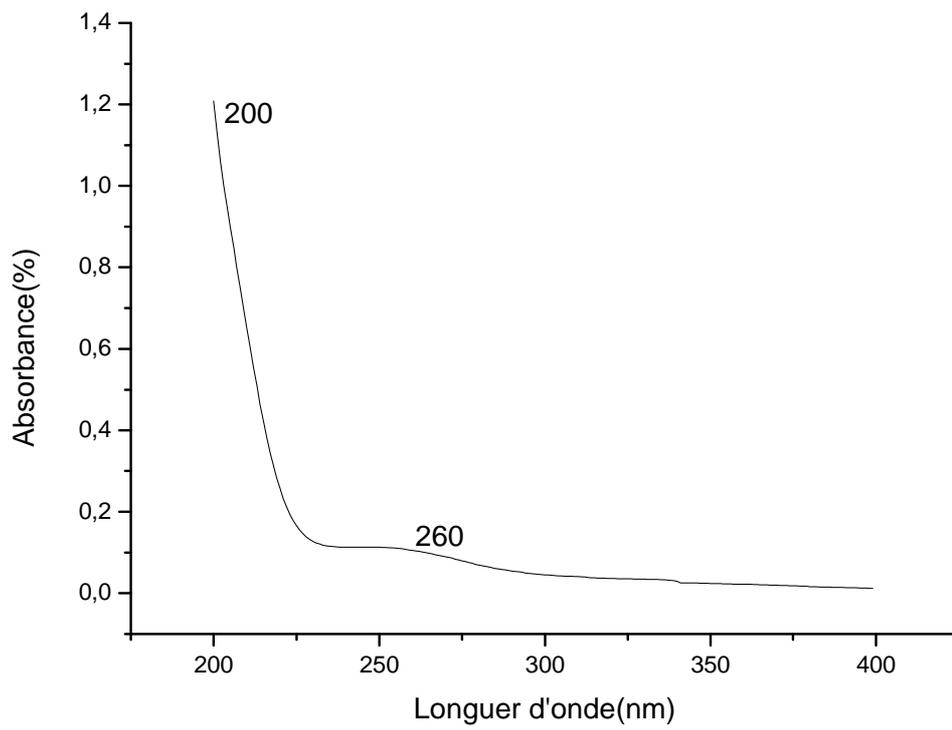
Spectre de l'adénine



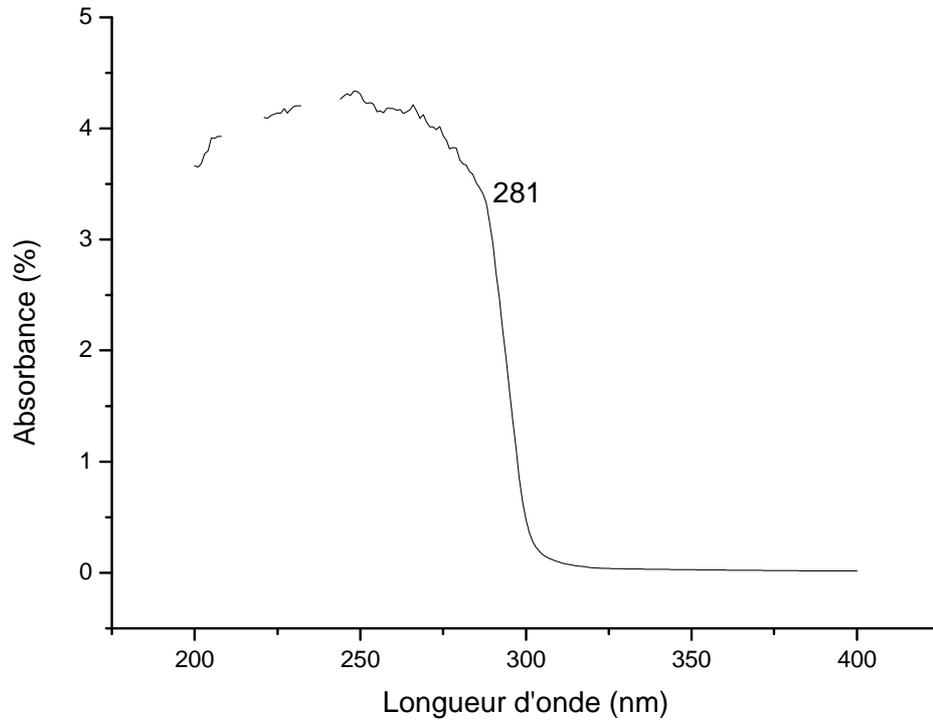
Spectre de H₂dmg



Spectre électronique d'absorption de la lysine



Spectre électronique d'absorption de la tyrosine



Spectre électronique d'absorption de l'adénine