



Université de Reims
Champagne-Ardenne

THESE DE DOCTORAT*

Présentée par

Nassera TOUNSI

En vue d'obtenir le grade de
Docteur en Sciences de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Spécialité Chimie

**SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES COMPLEXANTES DE
LIGANDS DERIVES DES ACIDES LACTIQUE ET TARTRIQUE.
APPLICATION A LA REACTION D'OXYDATION DU CATECHOL**

Soutenue le 29 novembre 2006 devant la Commission d'Examen :

M. Charles PORTELLA, Professeur, Université de Reims	Président
M. Patrice RUBINI, Professeur, Université de Nancy I	Rapporteur
M. Guy SERRATRICE, Professeur, Université de Grenoble I	Rapporteur
M. Jean-Michel EL HAGE CHAHINE, Directeur de Recherche CNRS, Université de Paris 7	Examineur
M. Michel APLINCOURT, Professeur, Université de Reims	Directeur de thèse
M. Laurent DUPONT, Maître de Conférences, Université de Reims	Examineur

* Arrêté du 30 mars 1992

🌀 Remerciements 🌀

Je tiens, tout d'abord, à remercier Monsieur le Professeur Michel Aplin-court, Directeur du GRECI (Groupe de Recherche en Chimie Inorganique) pour m'avoir accueillie au sein de son unité et pour avoir participé à l'encadrement de ces travaux.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Docteur Laurent Dupont pour m'avoir encadrée tout au long de ces trois années, m'avoir guidée et m'avoir fait bénéficier de son expérience et également pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour ses conseils avisés et discussions scientifiques concernant ce travail.

Par ailleurs, mes remerciements s'adressent à Messieurs les Professeurs Charles Portella (Directeur de l'UMR 6519) et Richard Plantier-Royon ainsi que Monsieur le Docteur Fabien Massicot pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe et m'avoir guidée dans les travaux de synthèse organique.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Patrice Rubini, Professeur à l'Université de Nancy I et à Monsieur Guy Serratrice, Professeur à l'Université de Grenoble I qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner et juger ce travail. Que Monsieur Jean-Michel El Hage Chahine, Directeur de Recherche à l'Université de Paris 7 soit assuré de ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu examiner ce travail. J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Charles Portella d'avoir accepté le jury de ma commission d'examen.

Mes remerciements vont en outre à Monsieur le Docteur Aminou Mohamadou, pour son soutien et son aide précieuse en synthèse des complexes, Monsieur le Docteur Cyril Cadiou pour sa sympathie, sa bonne humeur et les discussions scientifiques que nous avons eues et Monsieur le Professeur Emmanuel Guillon, pour son aide dans l'exploitation de spectres EXAFS. Je remercie également Monsieur le Docteur Stéphane Brandès de l'Université de Dijon pour son aide dans l'exploitation des spectres RPE, Monsieur le Docteur Emmanuel Wenger de l'Université de Nancy I pour les analyses radiocristalligraphiques qu'il a réalisé ainsi que Monsieur Guillaume Rogez de l'Université de Strasbourg pour les mesures de susceptibilité magnétique.

Je remercie par ailleurs tous les membres du GRECI, Jean-Claude Pierrard, Jean Rimbault, Stéphanie Sayen, Bernadette Richalot, José Bouleau, Christian Gérard, Françoise Chuburu, Isabelle Deschamps et Jean-Pierre Barbier pour leur soutien et leurs précieux conseils.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les doctorants, Ziad, Abir, Sanae et Sandrine, qui ont su faire régner une bonne ambiance durant ces années.

A Juliette, Karine, Aude et Annie, qui m'ont toujours soutenue, aidée et conseillée, je leur suis entièrement reconnaissante.

Je ne saurais oublier Catherine, qui par sa naturelle amabilité m'a toujours supportée, écoutée et guidée. Je la remercie pour son attention constante et son humanité.

Je remercie chaleureusement Amina, Djamila, Christine, Nathalie, Laure, Vincent et Sandrine de m'avoir aidée et toujours soutenue.

Ces travaux ont été menés dans le cadre du Contrat d'Objectifs GLYCOVAL (Europol'Agro). Je remercie la Ville de Reims et le Conseil Régional Champagne-Ardenne pour leur soutien financier. Je remercie le Conseil Général de la Marne pour m'avoir accordé une bourse doctorale durant mes trois années de préparation de thèse.

Finalement, j'exprime toute mon affection à ma famille pour leur précieux soutien.

<i>SOMMAIRE</i>

<i>GLOSSAIRE.....</i>	<i>13</i>
<i>INTRODUCTION.....</i>	<i>21</i>
I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE DES LIGANDS ET DES COMPLEXES	25
I.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES GENERALES	25
I.1.a. Techniques de caractérisation des ligands.....	25
I.1.b. Préparation des réactifs.....	26
I.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DES COMPLEXES EN SOLUTION	26
I.2.a. Protométrie.....	26
I.2.a.1. Principe.....	26
I.2.a.2. Dispositif expérimental et acquisition des données	27
I.2.a.3. Mesures protométriques et exploitation des données.....	28
I.2.b. Spectrophotométrie UV-visible.....	30
I.2.b.1. Principe.....	30
I.2.b.2. Instrumentation.....	30
I.2.c. Spectroscopie de masse par ionisation électrospray (ESI-MS)	31
I.2.c.1. Principe.....	31
I.2.c.2. Instrumentation et mesures spectroscopiques	33
I.2.d. Résonance paramagnétique électronique (RPE)	34
I.2.d.1. Principe.....	34
I.2.d.2. Cas des complexes de cuivre (II)	34
I.2.d.3. Instrumentation.....	38
I.2.e. Spectroscopie d'absorption de rayons X (SAX)	38
I.2.e.1. Principe.....	38
I.2.e.2. Instrumentation et conditions expérimentales	42
I.3. ETUDE DES COMPLEXES A L'ETAT SOLIDE.....	46
I.3.a. Spectrométrie ICP/AES.....	46
I.3.a.1. Principe.....	46
I.3.a.2. Instrumentation.....	47
I.3.b. Diffraction de rayons X (DRX).....	47
I.3.b.1. Principe.....	47
I.3.b.2. Instrumentation.....	48
I.3.c. Susceptibilité magnétique	48
I.3.c.1. Principe.....	48
I.3.c.2. Instrumentation et mesures expérimentales	50

I.3.d. Voltampérométrie cyclique	51
I.3.d.1. Principe.....	51
I.3.d.2. Instrumentation et conditions expérimentales	53
II. LIGANDS DERIVES DE L'ACIDE LACTIQUE : SYNTHESE ET PROPRIETES	
COMPLEXANTES.....	57
II.1. L'ACIDE LACTIQUE.....	57
II.1.a. Généralités.....	57
II.1.b. Etudes portant sur des dérivés de l'acide lactique.....	57
II.2. SYNTHESE ET ETUDE PROTOMETRIQUE DES LIGANDS.....	58
II.2.a. Synthèse des ligands.....	58
II.2.a.1. Protocole expérimental.....	58
II.2.a.2. Caractérisation des ligands	59
II.2.b. Etude protométrique et constantes d'acidité des ligands.....	61
II.3. COMPLEXATION DU CUIVRE(II) AVEC LES LIGANDS LACTAMIDES EN SOLUTION	
AQUEUSE	62
II.3.a. Etude du système $\text{Cu}^{2+}/\text{S-(-)-(N-méthylpyridino)lactamide MPL}$	62
II.3.a.1. Analyse qualitative des courbes de neutralisation	62
II.3.a.2. Détermination de la stoechiométrie des complexes par spectrométrie de masse	64
II.3.a.3. Caractérisation des complexes de cuivre par spectrophotométrie UV-visible.....	66
II.3.b. Etude des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{S-(-)-N-(2-diméthylaminoéthyl)lactamide DMAEL}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{S-(-)-N-(3-diméthylaminopropyl)lactamide DMAPL}$	69
II.3.b.1. Etude protométrique	69
II.3.b.2. Etude spectrophotométrique	71
II.3.c. Modélisation thermodynamique des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{ligand Lactamide}$	71
II.3.c.1. Constantes globales de formation des complexes de cuivre.....	71
II.3.c.2. Courbes de répartition et pouvoir complexant.....	74
II.3.c.3. Conclusions.....	75
II.3.d. Caractérisation structurale des complexes des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{ligand Lactamide}$	76
II.3.d.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	76
II.3.d.2. Résonance Paramagnétique Electronique	78
II.3.d.3. Discussion générale	80
II.4. COMPLEXES DE CUIVRE A L'ETAT SOLIDE.....	81
II.4.a. Synthèse des complexes	81

II.4.a.1. Protocole expérimental.....	81
II.4.a.2. Caractérisation des complexes	82
II.4.b. Diffraction des Rayons X des complexes du ligand MPL.....	83
II.4.c. Conclusion	85
II.5. ETUDE DE LA COMPLEXATION DU NICKEL(II) EN SOLUTION AQUEUSE.....	86
II.5.a. Généralités.....	86
II.5.b. Etude protométrique du système Ni^{2+} /ligand MPL	87
II.5.b.1. Protocole expérimental.....	87
II.5.b.2. Analyse qualitative des courbes de neutralisation	87
II.5.b.3. Détermination de la stoechiométrie des complexes par spectrométrie de masse	88
II.5.b.4. Modélisation thermodynamique	90
II.5.c. Caractérisation structurale des complexes du système Ni^{2+} / ligand MPL.....	91
II.6. CONCLUSION.....	94
III. LIGANDS DERIVES DE L'ACIDE TARTRIQUE, SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS	
COMPLEXANTES.....	97
III.1. L'ACIDE TARTRIQUE	97
III.1.a. Généralités.....	97
III.1.b. Etudes portant sur des dérivés de l'acide tartrique	97
III.1.c. Intérêt de la complexation de cations métalliques avec des ligands dérivés de l'acide tartrique.....	99
III.2. SYNTHÈSE ET ETUDE PROTOMETRIQUE DES LIGANDS.....	100
III.2.a. Synthèse des ligands.....	100
III.2.a.1. Protocole expérimental	100
III.2.b. Caractérisation des ligands	101
III.2.c. Constantes d'acidité des ligands.....	103
III.3. ETUDE DE LA COMPLEXATION DU CUIVRE PAR LES LIGANDS DPT, DHET ET DMAPT106	
III.3.a. Etude protométrique des systèmes Cu^{2+} /Ligand Tartramide	106
III.3.a.1. Protocole expérimental général.....	106
III.3.a.2. Exploitation qualitative des courbes de neutralisation.....	106
III.3.a.3. Etude spectrophotométrique	110
III.3.a.4. Détermination de la stoechiométrie des complexes par spectrométrie de masse.....	112
III.3.a.5. Modélisation thermodynamique des systèmes Cu^{2+} /Ligand Tartramide	116
III.3.b. Etude structurale des systèmes Cu^{2+} /Ligand Tartramide	121

III.3.c. Etude à l'état solide du système Cu^{2+} /Ligand DMAPT.....	125
III.3.c.1. Synthèse du complexe de cuivre	126
III.3.c.2. Caractérisation structurale du complexe de cuivre	126
III.4. COMPLEXES DE CUIVRE ET DE NICKEL AVEC LE LIGAND DMPT	128
III.4.a. Etude de la complexation du cuivre et du nickel en solution aqueuse.....	128
III.4.a.1. Etude thermodynamique	128
III.4.a.2. Etude structurale.....	140
III.4.b. Etude de la complexation du cuivre et du nickel à l'état solide	150
III.4.b.1. Synthèse et caractérisation des complexes	150
III.4.b.2. Analyse par diffraction des Rayons X des complexes du ligand DMPT.....	152
III.4.c. Propriétés magnétiques et électrochimiques du complexe de cuivre à l'état solide	155
III.4.c.1. Mesures de susceptibilité magnétique	155
III.4.c.2. Voltampérométrie cyclique	157
III.5. COMPLEXATION DU COBALT PAR LE LIGAND DMPT	159
III.5.a. Etude bibliographique.....	159
III.5.b. Préambule à l'étude thermodynamique en solution aqueuse.....	160
III.5.c. Etude thermodynamique et structurale en solution aqueuse.....	164
III.5.c.1. Conditions expérimentales	164
III.5.c.2. Etude protométrique	164
III.5.c.3. Etude spectrophotométrique UV-visible.....	167
III.5.d. Etude à l'état solide du système Co^{2+} /Ligand DMPT.....	170
III.5.d.1. Synthèse du complexe de cobalt.....	170
III.5.d.2. Caractérisation structurale du complexe de cobalt.....	171
III.5.d.3. Propriétés magnétiques du complexe de cobalt.....	173
III.6. CONCLUSIONS.....	176
III.6.a. Synthèse des résultats.....	176
III.6.b. Essais de 'complexation', de 'synthèse' et de 'réduction'	177
III.6.c. Extension à une voie de valorisation.....	179
IV. VERS L'APPLICATION A LA REACTION D'OXYDATION DU CATECHOL	183
IV.1. CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE	183
IV.1.a. Introduction	183
IV.1.b. Intérêt et description de l'étude.....	184
IV.1.c. Application aux complexes dinucléaires de cuivre dérivés de l'acide tartrique	185

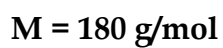
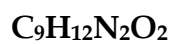
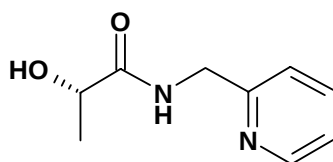
IV.2. METHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	186
IV.2.a. Généralités.....	186
IV.2.b. Protocole expérimental général.....	188
IV.2.c. Activité catalytique du complexe dinucléaire de cuivre formé avec le ligand DMPT 188	
IV.2.c.1. Réaction du complexe $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$ (6) avec le tétrachlorocatéchol..	188
IV.2.c.2. Réaction d'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol.....	190
IV.2.d. Activité catalytique complexe dinucléaire de cuivre formé avec le ligand DMAPT	193
IV.2.e. Bilan réactionnel	194
IV.2.e.1. Test d'iodométrie	195
IV.2.e.2. Mesure de la concentration d'oxygène à l'aide de l'électrode de Clark.....	195
IV.2.e.3. Conclusion.....	196
CONCLUSION.....	199
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	205
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	223

GLOSSAIRE

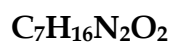
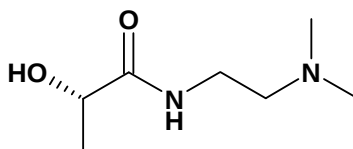
NOMENCLATURE DES LIGANDS

LACTAMIDES

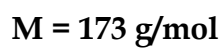
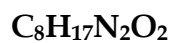
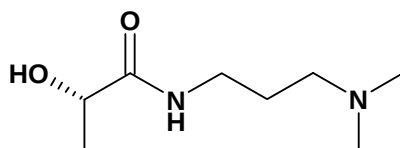
- *S-(-)-(N-méthylpyridino)lactamide MPL*



- *S-(-)-N-(2-Diméthylaminoéthyl)lactamide DMAEL*

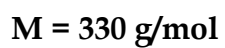
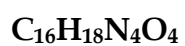
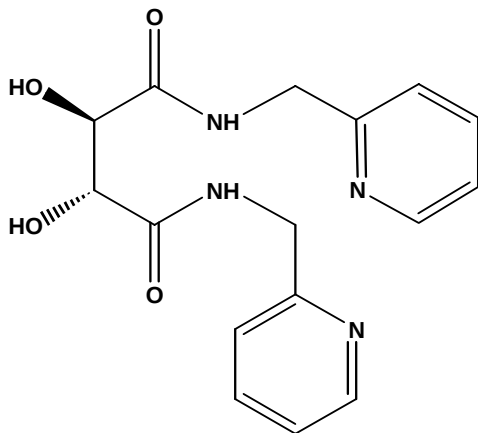


- *S-(-)-N-(3-Diméthylaminopropyl)lactamide DMAPL*

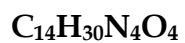
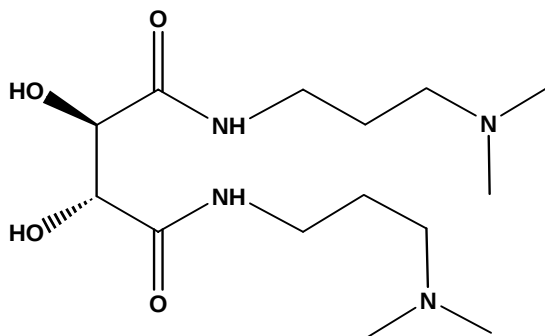


TARTRAMIDES

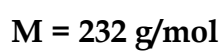
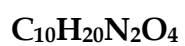
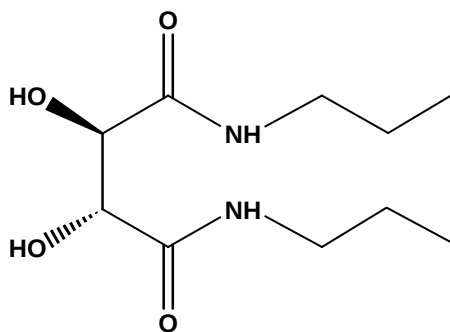
- *(R, R)- (+)-di-N, N'-(méthylpyridino)tartramide DMPT*



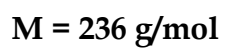
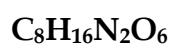
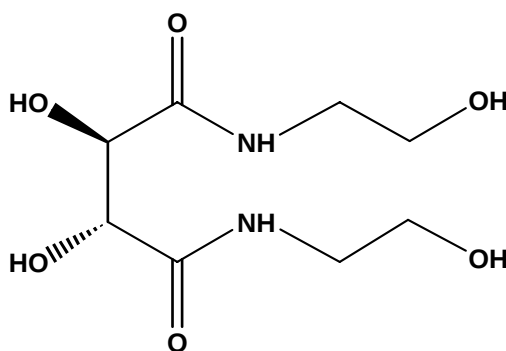
- *(R, R)- (+)-di-N, N'-(3-diméthylaminopropyl)tartramide DMAPT*



▪ *(R, R)-(+)-di-N, N'-propyltartramide DPT*



▪ *(R, R)-(+)-di-N, N'-(2-hydroxyéthyl)tartramide DHET*



ABREVIATIONS

THF	tétrahydrofurane
CH₂Cl₂	dichlorométhane
MeOH	méthanol
EtOH	éthanol
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoamide
AcOEt	acétate d'éthyle
Et₂O	éther
DTBC	3,5-di- <i>tert</i> -butylcatéchol
DTBQ	3,5-di- <i>tert</i> -butylquinone
TCC	tétrachlorocatéchol
RPE	résonance paramagnétique électronique
ESI-MS	spectrométrie de masse par ionisation electrospray
éq.	équivalent
[α]_D²⁰	pouvoir rotatoire
F	point de fusion
IR	infrarouge

INTRODUCTION

INTRODUCTION

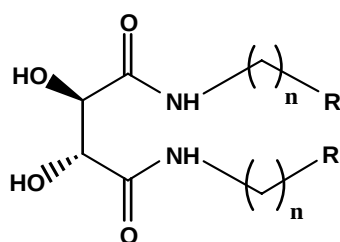
Le blé et le raisin constituent deux ressources principales de la région Champagne-Ardenne du fait de l'augmentation de leur productivité. De nombreux débouchés impliquant la transformation de ces matières premières sont possibles et progressent rapidement. En effet, dans le domaine non-alimentaire, les sous-produits que sont l'hémicellulose et les sels d'acide tartrique générés permettent d'envisager des applications diverses dans le domaine de la chimie fine^[COP97,GAW99].

Dans le cadre du contrat d'objectifs Glycoval (Glycochimie, Valorisation des Glucides issus des Agro-ressources Régionales) que nous avons rejoint en 2003, notre rôle se situe au niveau de la valorisation de co-produits issus de l'industrie vinicole. Les tartrates sont des sous-produits provenant des moûts de vin, précipités au cours du processus de vinification. Leur neutralisation conduit à l'acide tartrique, un tétrose oxydé à 4 carbones, dont la quantité potentielle récupérable à partir de la production du vignoble champenois est de l'ordre de 1200 tonnes par an. Les recherches ont été ainsi tournées vers les transformations chimiques de l'acide tartrique orientées vers la synthèse de molécules originales présentant un intérêt fondamental et économique. Diverses familles de composés sont visées telles que les complexants, les amphiphiles cationiques et des intermédiaires pour la chimie fine.

Notre but est de synthétiser des dérivés de l'acide tartrique à moindre coût et nécessitant peu de transformations chimiques, à l'aide de procédés respectant l'environnement qui relèvent de la chimie couramment nommée 'chimie verte'. Les ligands tartramides (schéma) font partie de ces dérivés du fait de leur préparation en une seule étape par activation micro-ondes^[PLA04] à partir d'acide tartrique et d'amines fonctionnalisées disponibles commercialement. Ces ligands bis-amide, qui conservent les propriétés de l'acide tartrique, se révèlent être des ligands originaux du fait de leur hydrosolubilité et leur polyfonctionnalité. Plusieurs ligands, qui se différencient par les atomes donneurs d'azote et d'oxygène présents sur leur chaîne latérale, ont été synthétisés^[MAS01] au Laboratoire d'Hétérochimie Organique de l'UMR 6519. Cette différenciation permet d'induire une certaine sélectivité dans diverses réactions, notamment les réactions de complexation. Il n'existe pas à notre connaissance^[GAW99] d'étude similaire sur ces composés.

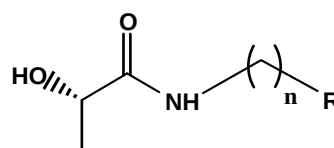
Nous avons donc synthétisé quelques-uns de ces ligands originaux dérivés de l'acide tartrique (schéma), étudié leurs propriétés complexantes avec les éléments de la première série de transition (cuivre, nickel et cobalt) et recherché une voie d'application pour les complexes formés.

Les difficultés rencontrées lors de l'étude exploratoire de ces ligands tartramides ont été en partie résolues en considérant d'autres ligands fonctionnalisés dérivés de l'acide lactique ou lactamides (schéma). En effet, ces ligands lactamides, équivalents à un 'demi-tartramide', possèdent un nombre d'atomes donneurs plus faible ce qui rend l'étude de leurs propriétés complexantes plus simple et peut ensuite faciliter l'interprétation des résultats obtenus avec les ligands bis-amide.



Tartramides

$n=1$, $R=NC_5H_5$;
 $n=2$, $R=OH$ et $R=CH_3$
 $n=3$, $R=N(CH_3)_2$



Lactamides

$n=1$, $R=NC_5H_5$;
 $n=2$, $R=N(CH_3)_2$
 $n=3$, $R=N(CH_3)_2$

Ce mémoire de thèse est divisé en quatre chapitres. Le premier est consacré à la description des techniques et protocoles expérimentaux mis en oeuvre pour acquérir des données thermodynamiques et structurales. Le second porte sur la synthèse des ligands lactamides et l'étude de leurs propriétés complexantes vis-à-vis des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} , en solution aqueuse et à l'état solide. La synthèse des ligands tartramides et la caractérisation des complexes formés avec les cations métalliques font l'objet du troisième chapitre.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous aborderons une des voies d'application potentielle qui consiste à utiliser les complexes dinucléaires de cuivre obtenus en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation 'modèle' d'un catéchol en quinone.

*TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE DES LIGANDS
ET DES COMPLEXES*

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE DES LIGANDS ET DES COMPLEXES

I.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES GENERALES

I.1.a. Techniques de caractérisation des ligands

Les ligands ont été préparés par simple chauffage à reflux dans un solvant anhydre, le tétrahydrofurane (THF), celui-ci étant purifié par distillation sur sodium/benzophénone sous atmosphère d'argon.

L'avancement des réactions de synthèse a été suivi par chromatographie sur couche mince (MERCK Art 5554 DC Alufolien) en utilisant un mélange dichlorométhane-méthanol (80/20) comme éluant. La purification sur chromatographie éclair a été réalisée sur silice Merck 60 (0,040-0,063 mm).

Les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C sont enregistrés avec un appareil BRUCKER AC 250 (^1H à 250 MHz et ^{13}C à 62,5 MHz) dans le chloroforme deutérié CDCl_3 ou le DMSO-d_6 . Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS (tétraméthylsilane) utilisé comme référence interne. Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz, la multiplicité des pics est indiquée par les lettres suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), td (triplet de doublet), m (multiplet).

La notation est la suivante : δ (multiplicité, intégration, constante de couplage, attribution).

Les spectres infrarouge sont enregistrés avec un appareil Spectrafile IR TM Plus M.I.D.A.C. Les ligands sont dispersés sous forme de pastille de bromure de potassium ; les nombres d'onde ν sont donnés en cm^{-1} .

Les analyses élémentaires ont été réalisées dans le Service de Microanalyse de l'UFR Sciences de Reims avec un appareil PERKIN-ELMER CHN 2400.

Les pouvoirs rotatoires (α_D) ont été mesurés avec un polarimètre PERKIN-ELMER 241 à lampe de sodium ($\lambda = 598$ nm, notée D).

Les points de fusion (F) ont été déterminés en tube capillaire à l'aide d'un appareil de TOTTOLI (Buchi 510).

1.1.b. Préparation des réactifs

Les solutions sont préparées en utilisant de l'eau distillée filtrée sur filtre Millipore de porosité $0,2\ \mu\text{m}$ afin de limiter le développement éventuel de microorganismes lors de leur stockage. Elles sont ajustées à une force ionique de 0,1 par ajout d'un sel de fond, le nitrate de sodium NaNO_3 .

Les solutions d'acide nitrique HNO_3 et d'hydroxyde de sodium NaOH à $0,1\ \text{mol.L}^{-1}$ sont préparées par dilution de solutions molaires PROLABO. Les solutions molaires sont préparées à partir de Normadose PROLABO.

Les solutions de cations métalliques sont préparées à une concentration de $0,1\ \text{mol.L}^{-1}$ dans l'eau à partir des nitrates correspondants. Leur titre exact est déterminé par ICP-AES. Des solutions moins concentrées sont préparées par dilution en présence de sel de fond.

I.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DES COMPLEXES EN SOLUTION

1.2.a. Protométrie

1.2.a.1. Principe

La protométrie est utilisée dans le calcul des constantes d'acidité des ligands. Elle est également adaptée à l'étude des réactions de complexation lorsque celles-ci s'accompagnent d'une variation de pH due à la libération des protons du coordinat. Cette méthode est basée sur la comparaison des courbes de neutralisation par la soude du ligand seul, et en présence de métal dans des rapports $R = [\text{L}]/[\text{M}]$ variables, $[\text{L}]$ et $[\text{M}]$ étant respectivement les concentrations analytiques en ligand et en cation métallique introduits en solution. Les

réactions de complexation entraînent une libération de protons supplémentaires par rapport à la neutralisation du ligand seul. La solution a un caractère acide d'autant plus fort que le complexe est stable. Le plus souvent, l'analyse des points d'inflexion permet de déterminer la stoechiométrie des complexes formés.

1.2.a.2. Dispositif expérimental et acquisition des données

La chaîne de mesures informatisée comprend :

- une microburette METROHM Dosimat 665 munie d'une unité interchangeable de 1 mL. L'extrémité de la pointe plongeant dans la solution est munie d'une soupape anti-diffusion en Téflon,
- un pH-mètre à microprocesseur METROHM 713 permettant de mesurer le pH au millième à l'aide d'une électrode combinée METROHM AG 9101 (élément de référence Ag/AgCl et solution de remplissage NaCl 3 mol.L⁻¹), la microburette et le pH-mètre sont pilotés par un logiciel développé au laboratoire,
- une cellule de mesure reliée à un bain thermostaté à circulation d'eau.

L'étalonnage du pH-mètre a été effectué avant chaque dosage, à l'aide d'une solution d'acide nitrique de titre connu exactement (environ 10⁻² mol.L⁻¹) et de force ionique égale à 0,1.

Les titrages protométriques sont effectués à 25 ± 0,1°C, sous atmosphère d'azote. L'azote est préalablement saturé par barbotage dans une solution de NaNO₃ 1 mol.L⁻¹, afin d'éviter l'évaporation de la solution dans la cellule de mesure.

Nous avons déterminé le produit ionique de l'eau à la force ionique de 0,1 et à 25°C. La détermination est basée sur l'exploitation des points expérimentaux de plusieurs courbes de titrages de l'acide nitrique, à différentes concentrations, par l'hydroxyde de sodium. Dans nos conditions, la valeur du produit ionique est de 13,75. Au cours d'une série de manipulations, nous effectuons régulièrement des titrages de solutions d'acide nitrique afin de s'assurer de la reproductibilité de la réponse de l'électrode au cours du temps spécialement en milieu alcalin. La valeur du pK_e est prise en compte lors de l'affinement des titrages protométriques pour calculer les constantes de formation.

L'acquisition des données protométriques (couples V, pH) a été réalisée à l'aide d'un logiciel mis au point au laboratoire qui permet entre autre de :

- choisir les différents incréments de volumes de soude ajoutés au cours du dosage,
- d'imposer un critère de stabilité sur la mesure du pH ainsi que le nombre de mesures sur lequel ce critère doit être vérifié. En général, nous utilisons un critère de stabilité de 0,001 unité pH et pour chaque ajout de réactif, 30 mesures successives de pH sont réalisées. Chacune des mesures est ensuite comparée à la valeur moyenne calculée sur l'ensemble de 30 mesures. La mesure est validée lorsque que le critère de stabilité est vérifié sur 30 mesures consécutives. Si le critère de stabilité n'est pas respecté après 60 mesures consécutives à l'ajout de réactif, une nouvelle valeur de ce critère, moins stricte, est alors automatiquement imposée.

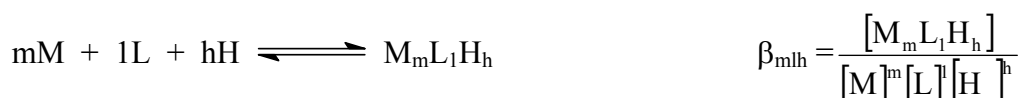
Le logiciel permet également de détecter une éventuelle dérive du pH due à une précipitation de complexes ou d'hydroxydes métalliques.

1.2.a.3. Mesures protométriques et exploitation des données

Les titrages de solutions de volume total 25 mL, en présence et en l'absence de métal à différents rapports $[L]/[M]$, ont été effectués par de l'hydroxyde de sodium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. En outre, les titrages sont réalisés en présence d'un excès d'acide nitrique à une concentration de 4.10^{-3} ou $6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ suivant les ligands étudiés. De même, il convient de préciser que dans la majorité des cas, la concentration en ligand reste constante et seule la concentration du cation métallique varie.

Les données des titrages (couples volume-pH) sont exploitées pour déterminer les constantes de formation par les programmes d'affinement multiparamétrique PROTAF^[FOU87,FOU90] et Hyperquad^[GAN96,GAN98].

Les constantes de formation des complexes sont déterminées en affinant les courbes de neutralisation à partir des hypothèses déduites de l'analyse qualitative d'un ensemble de titrages. Les programmes PROTAF et Hyperquad sont basés sur une méthode des moindres carrés non linéaire, consistant à minimiser la somme pondérée des carrés des résidus sur les variables expérimentales : volume de soude V et pH. Les constantes globales de formation β_{mlh} d'un complexe $M_mL_lH_h$ correspondent aux équilibres du type (les charges sont omises) :



En chaque point i (correspondant à un couple : volume de soude, pH), les trois équations bilan suivantes doivent être vérifiées simultanément :

$$C_{Mi} = [M]_i + \sum_{mlh} m\beta_{mlh} [M]_i^m [L]_i^l [H]_i^h$$

$$C_{Li} = [L]_i + \sum_{mlh} l\beta_{mlh} [M]_i^m [L]_i^l [H]_i^h$$

$$C_{Hi} = [H]_i + \sum_{mlh} h\beta_{mlh} [M]_i^m [L]_i^l [H]_i^h$$

Les résidus sur les variables expérimentales sont définis par:

$$R_{Vi} = V_i (\text{expérimental}) - V_i (\text{ajusté})$$

$$R_{pHi} = pH_i (\text{expérimental}) - pH_i (\text{ajusté})$$

La somme S à minimiser s'écrit : $S = \sum (W_{Vi} R_{Vi}^2 + W_{pHi} R_{pHi}^2)$

où W_{Vi} et W_{pHi} sont les poids respectifs à attribuer à chaque variable.

Il convient de préciser que dans le cas particulier de l'étude d'un ligand seul ($m=0$ et $l=1$), les constantes de protonation β_{01h} sont reliées aux constantes d'acidité par la relation :

$$\beta_{01h} = \prod_{i=1}^h Ka_{h+1-i}^{-1}$$

La qualité de l'affinement est contrôlée de différentes façons.

Un des critères est la bonne superposition des courbes calculées et expérimentales qui peuvent être visualisées à l'écran.

Un second critère consiste à analyser l'écart type global σ entre les courbes calculées et expérimentales. Il est défini par $\sigma = \sqrt{S/(n-p)}$ où n est le nombre de points et p le nombre de paramètres à affiner. Le processus de calcul se fait par corrections successives, après introduction de valeurs approchées des paramètres à affiner, jusqu'à la convergence obtenue lorsque les corrections relatives entre deux cycles successifs sont toutes inférieures à une valeur fixée arbitrairement à 10^{-4} .

Nous pouvons considérer que l'affinement est satisfaisant lorsque l'écart type est inférieur à 10 unités pour une courbe de 150 couples volume-pH.

Dans le cas du programme Hyperquad, la déviation standard sur n mesures est calculée de

la façon suivante :
$$\sigma_A = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (A_k - \bar{A})^2}$$
 avec $\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n A_k$

Les valeurs affinées sont les constantes de formation des différentes espèces présentes en solution. Les titres des solutions peuvent également être affinés en considérant une erreur

relative maximum de 2% provenant de la préparation des solutions et des prélèvements effectués pour le dosage.

Les logiciels PROTAF et Hyperquad permettent d'exploiter simultanément plusieurs titrages protométriques ce qui permet de diminuer la valeur de l'écart type et de préciser la formation éventuelle d'espèces minoritaires. Les valeurs des constantes de formation sont utilisées pour établir le diagramme de spéciation des différents systèmes étudiés en utilisant le programme Hyss^[GAN98].

1.2.b. Spectrophotométrie UV-visible

1.2.b.1. Principe

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée de manière complémentaire à la protométrie. Cette méthode consiste à suivre l'évolution des concentrations des espèces absorbantes en solution en fonction du pH. Le tracé des courbes, représentant la variation de l'absorbance ou la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximum de la solution (λ_{max}) en fonction du pH, peut nous renseigner sur le nombre d'espèces absorbantes et préciser leurs domaines de prépondérance.

Le programme Hyperquad permet l'affinement des titrages spectrophotométriques afin de déterminer les constantes de formation des espèces solubles. Cela nécessite l'enregistrement d'une quarantaine de spectres par titrage, de pH 2 à 11, et de longueur d'onde variant de 200 à 900 nm. A partir des valeurs des constantes de formation affinées, le logiciel permet également de déterminer les spectres d'absorption molaire de chacune des espèces absorbantes considérées dans le calcul. Des informations structurales sur les complexes formés en solution sont déduites de ces spectres.

1.2.b.2. Instrumentation

Les titrages spectrophotométriques ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-visible UV2401PC SHIMADZU en utilisant des cuves en quartz de 10 mm de trajet optique. L'enceinte du spectrophotomètre est thermostatée à 25°C. L'appareil

est relié à un microordinateur Soliton Pro ELONEX. Le logiciel UV-Probe, commercialisé par PERKIN-ELMER, permet l'enregistrement et la visualisation des spectres.

Le spectrophotomètre est équipé d'un système de pompe à piston permettant ainsi le transfert de la solution d'une cellule de titrage à la cuve de mesure du spectre. Les titrages spectrophotométriques sont alors effectués selon un protocole expérimental similaire à celui des études photométriques.

I.2.c. Spectroscopie de masse par ionisation électrospray (ESI-MS)

I.2.c.1. Principe

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de déterminer la formule et la stœchiométrie de composés inorganiques ou organiques, solides, liquides ou gazeux. C'est une technique extrêmement sensible, sélective, reproductible, qualitative et quantitative. Elle repose sur la formation d'édifices pseudo-moléculaires chargés et la détermination de leur rapport m/z .

L'analyse se déroule en trois étapes : les molécules sont d'abord ionisées, l'ion moléculaire formé se fragmente ensuite, et les ions fragments sont séparés par le système dispersif et recueillis sur le détecteur.

Un spectromètre de masse se décompose en trois parties distinctes :

- la source à l'intérieur de laquelle se fait l'ionisation des molécules et la fragmentation des ions,
- le système dispersif où les ions sont séparés suivant leur rapport masse/charge,
- le détecteur qui mesure l'abondance relative de chaque ion.

Il existe plusieurs types de sources en fonction du mode d'ionisation des molécules telles que l'impact électronique (EI), l'ionisation chimique (IC), l'électrospray (ES ou ESI) et le bombardement atomique rapide (FAB).

La technique électrospray s'est avérée la plus efficace pour l'étude de nos échantillons liquides et solides.

L'ionisation par électrospray est une méthode pour laquelle les ions présents en solution sont transférés en phase gazeuse. L'électrospray (figure 1) est produit par application, à pression atmosphérique, d'un haut champ électrique sur un liquide traversant un tube capillaire avec un débit de $1\text{-}10\ \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le champ électrique est obtenu par application d'une différence de potentiel, de 3 à 6 kV, entre le capillaire et la contre-électrode.

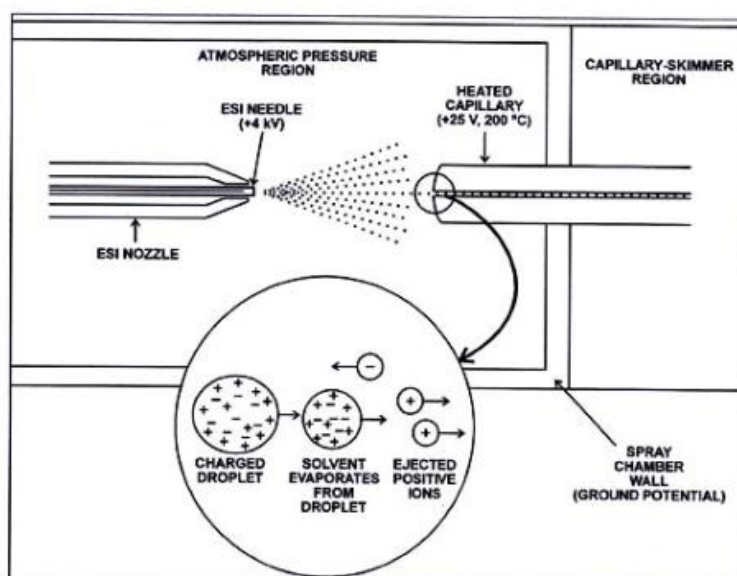


Figure n°1. Nébulation en électrospray

Ce champ provoque un enrichissement d'ions positifs à la surface du liquide, située à l'extrémité du capillaire. Lorsque la force de répulsion entre les charges positives est plus grande que la tension de surface du liquide, cela entraîne une dilatation de la surface du liquide et il se forme le cône de Taylor (figure 2). Les gouttelettes chargées produites par le jet du cône se déplacent vers la contre-électrode.

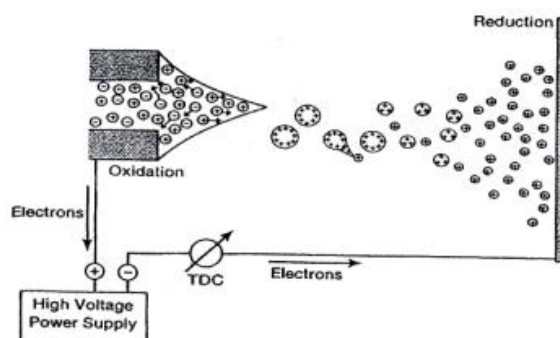


Figure n°2. Schéma des ions présents en solution sous l'action du champ électrique

L'évaporation du solvant provoque une réduction de la taille des gouttelettes pendant leur déplacement vers la contre-électrode, et leur déformation à cause des forces de frottements. L'énergie nécessaire pour la désolvatation est fournie par l'énergie thermique à température ambiante. Les gouttelettes se désagrègent lorsque les forces de répulsion Coulombienne deviennent supérieures aux forces de cohésions du liquide, et donnent naissance à de plus petites gouttelettes polychargées.

L'ionisation électrospray aboutit à la formation d'ions pseudomoléculaires multichargés. Le composé à étudier peut s'ioniser de différentes manières, selon la nature de ses groupements fonctionnels :

- par protonation,
- par déprotonation,
- par cationisation (K^+ , Na^+),
- par perte de contre-ions négatifs ou positifs.

Un composé pur ne conduit pas à une seule espèce moléculaire, mais à un ensemble d'espèces de masse moléculaire différente, dont les proportions relatives varient en fonction de l'abondance des différents isotopes présents dans la molécule. La détermination de la masse moléculaire du composé s'effectue à partir du rapport m/z et de l'allure du massif isotopique. Celui-ci peut posséder un profil caractéristique, ce qui est fréquemment rencontré lors de l'étude de composés comportant des ions métalliques.

I.2.c.2. Instrumentation et mesures spectroscopiques

Les spectres de masse, basse résolution et haute résolution, ont été enregistrés au « Laboratoire Réactions Sélectives et Applications » de l'UMR 6519 de Reims à l'aide d'un spectromètre hybride tandem QTOF Quattro II de géométrie QhQ, équipé d'une source d'ionisation à pression atmosphérique API (Micromass, Manchester, UK). Le potentiel électrospray est de 3 kV en mode positif et le cône de voltage varie de 30 à 90 V. Les spectres de masse haute résolution (HRMS) ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Q-TOFmicro de MicroMass en électrospray, mode positif.

Les solutions ont été préparées dans des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour l'étude protométrique, à la différence près que nous n'avons pas introduit de sel de fond. Elles sont injectées à l'aide d'une seringue dans le tube capillaire avec un débit de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$.

La stœchiométrie des complexes est alors déterminée par simulation des amas isotopiques, à l'aide du logiciel Isopro 3.0^[SEN] où seuls les pics les plus intenses sont considérés. La différence de masse entre les valeurs m/z calculées par le logiciel et les valeurs expérimentales déterminées sur les spectres doit être inférieure ou égale à 0,1 (unité de masse) en mode basse résolution et inférieure à 0,01 en mode haute résolution.

1.2.d. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

1.2.d.1. Principe

La résonance paramagnétique électronique est une technique qui permet l'étude des molécules contenant des électrons non appariés. Elle possède deux grandes applications : la détection de radicaux organiques et la caractérisation de métaux de transition ayant des propriétés paramagnétiques. Elle repose sur l'interaction entre un champ magnétique et un moment magnétique permanent d'origine électronique. Elle permet alors d'obtenir des informations sur la géométrie et la structure électronique des composés.

1.2.d.2. Cas des complexes de cuivre (II)

L'électron possède en plus de sa charge électrique un moment angulaire intrinsèque, le spin de valeur $s = 1/2$, auquel est associé un moment magnétique. Le moment magnétique $\vec{\mu}$ de l'électron célibataire en fonction de son moment cinétique intrinsèque $\vec{S}$ s'exprime par la relation suivante : $\vec{\mu} = \gamma\left(\frac{h}{2\pi}\right)\vec{S} = -g\beta_e\vec{S}$, avec h désignant la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$), γ le rapport gyromagnétique, β_e le magnéton de Bohr ($9,2740 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$) et g le facteur de Landé ($g = 2,0023$ pour l'électron libre).

Dans un champ magnétique, ce moment magnétique est quantifié ce qui entraîne la quantification des niveaux d'énergie (figure 3).

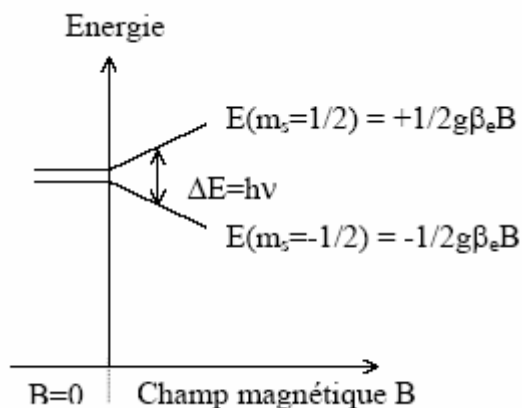


Figure n°3. Dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système de spin $1/2$ en présence d'un champ magnétique

Lorsque l'énergie induite par une onde électromagnétique incidente et la différence entre deux niveaux d'énergie sont égales, le système absorbe l'énergie de cette onde, provoquant le phénomène de résonance paramagnétique électronique. En pratique, on opère à fréquence fixe en faisant varier le champ magnétique pour obtenir la résonance. Le spectre enregistré représente la courbe dérivée de l'absorption en fonction du champ. L'ion cuivre (II) possède un nombre impair d'électrons pour un spin total $S = 1/2$. Sa dégénérescence peut être levée par action d'un champ magnétique, permettant ainsi l'observation d'un spectre RPE.

Dans les complexes métalliques, l'électron possède, en plus de son spin, un moment angulaire non nul ($L \neq 0$). Il en résulte une interaction entre le moment magnétique orbitalaire et le moment magnétique de spin, appelée couplage spin-orbite. Ce couplage donne un moment magnétique total qui modifie la valeur du facteur de Landé de l'ion libre ($g = 2,0023$). L'étude de g nous renseigne sur la symétrie du champ de ligand autour de l'ion métallique. En effet, un spectre RPE est défini par les deux paramètres g et A , désignant respectivement la position du signal et l'espacement entre les raies observées. Ce sont des tenseurs orientés selon les directions x , y , z et ils peuvent être résolus à basse température. Expérimentalement, le champ magnétique est placé de façon à être colinéaire à l'un des axes (par convention l'axe z). Dans ce cas, nous avons, pour une symétrie axiale tétragonale (D_{4h} ou C_{4v}), les paramètres $g_x = g_y = g_{\perp}$ et $g_z = g_{//}$ ainsi que $A_x = A_y = A_{\perp}$ et $A_z = A_{//}$.

✓ Structure hyperfine

Lorsque le noyau de l'atome auquel appartient l'électron non apparié a un moment magnétique différent de zéro, une structure hyperfine apparaît dans les spectres. En présence d'un champ magnétique, ce couplage qui résulte de l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire du métal, a pour effet de diviser chaque sous-niveau en $2I+1$ sous-niveaux nucléaires (I = nombre quantique de spin nucléaire). En accord avec les règles de sélection $\Delta M_s = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$, on observe $2I+1$ raies (soit $(2nI+1)$ raies) pour n noyaux équivalents). Dans le cas d'un complexe mononucléaire de cuivre(II), le couplage hyperfin entre le spin nucléaire ($3/2$) et le spin électronique ($1/2$) lève la dégénérescence des états de spin et conduit à l'éclatement du signal en quatre pics (figure 4).

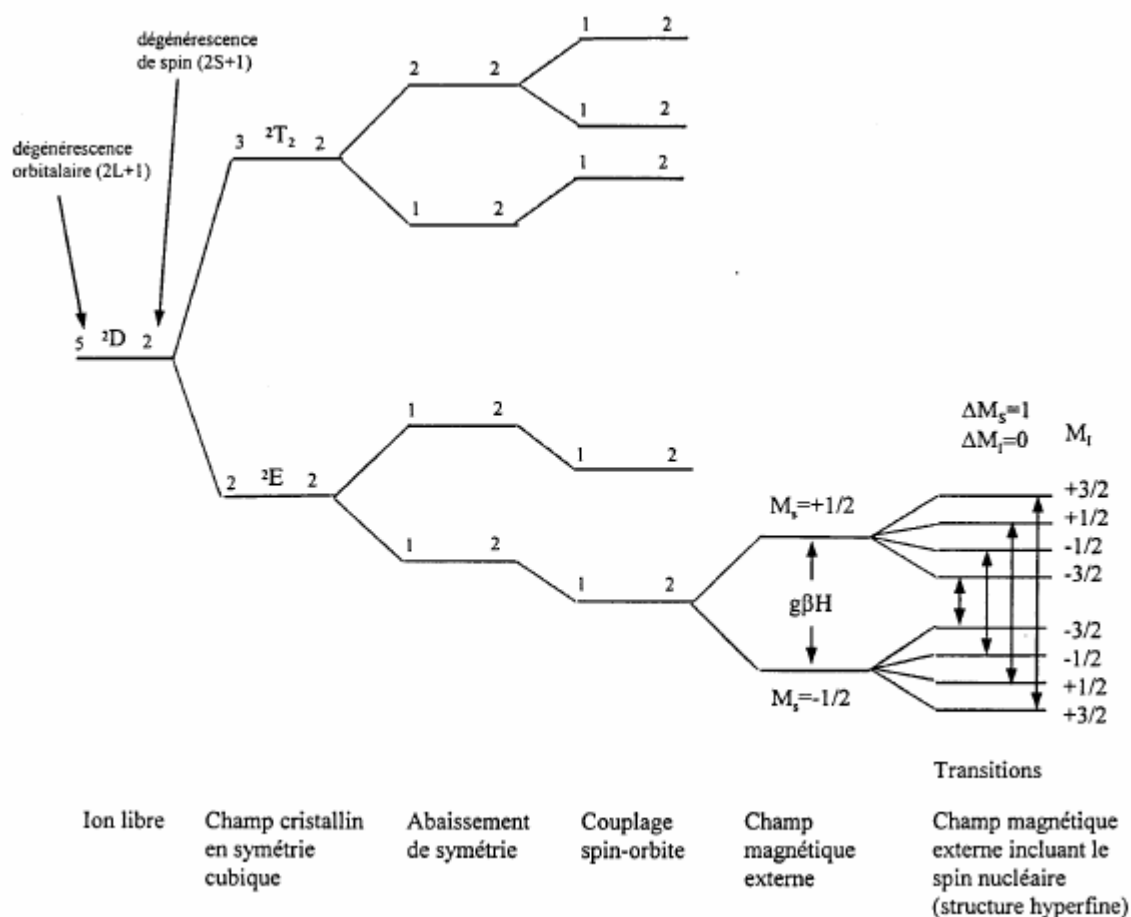


Figure n°4. Diagramme des niveaux d'énergie du cuivre (II) en champ cristallin et magnétique [ALG68]

Dans le cas d'un complexe dinucléaire, pour deux atomes de cuivre séparés d'une distance r , s'il existe une interaction dipolaire entre eux, nous avons $S=1$ et alors $-1 < M_S < 1$. La figure 5 représente le diagramme d'énergie de l'état triplet.

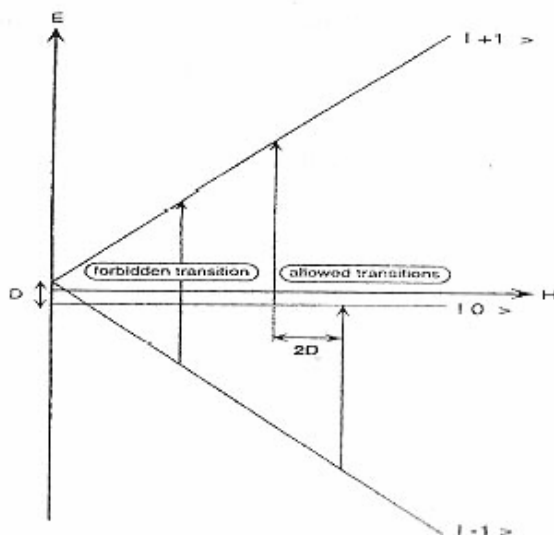


Figure n°5. Diagramme d'énergie dans le cas d'un complexe dinucléaire

Deux transitions sont autorisées, $\Delta M_S = \pm 1$ ($g \approx 2$) et une transition est interdite, $\Delta M_S = \pm 2$ ($g \approx 4$). Chacune de ces transitions devrait donner un système de sept raies en accord avec le couplage hyperfin associé à la présence du spin nucléaire du cuivre. Dans le cas des deux transitions autorisées, nous devrions alors observer deux systèmes de sept raies. Expérimentalement, les deux systèmes de sept raies seront décalés l'un par rapport à l'autre d'un espacement correspondant à une valeur de $2D$ (D étant le paramètre d'éclatement des termes à champ nul, fonction de la distance r entre les deux noyaux^{[BRA96,EAT82,EAT83])}.

✓ Structure superhyperfine

Le couplage superhyperfine résulte de l'interaction magnétique entre le spin électronique du cuivre et le spin nucléaire des noyaux l'environnant. Par exemple, la présence d'un atome d'azote de spin nucléaire $I=1$ entraîne la subdivision des niveaux d'énergie. De ce fait, chaque raie hyperfine se voit décomposée en trois transitions que l'on appelle structure superhyperfine. Lorsqu'un complexe possède n atomes coordonnés ayant le même spin nucléaire, chaque raie de structure hyperfine sera décomposée en $(2nI_i+1)$ raies superhyperfines, et ainsi pour chaque valeur de g , nous observerons théoriquement

$(2I+1)(2nI_i+1)$ raies RPE. Comme le cuivre naturel présente deux isotopes (^{63}Cu et ^{65}Cu), de moments magnétiques légèrement différents, le recouvrement des raies ainsi que leur largeur provoque une dissymétrie du spectre et l'on n'observe généralement pas la cinquième transition.

1.2.d.3. Instrumentation

Les spectres de résonance paramagnétique électronique, réalisés pour les ligands lactamides au Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz (LIMSAG) de l'Université de Dijon, en bande X à 9,40 GHz, ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre BRUKER ESP 300 à double cavité résonante, étalonné avec un échantillon de dp⁺ph (1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl) pour lequel g vaut 2,0037. Les spectres sont enregistrés à la température de l'azote liquide (100 K) ou à température ambiante (293 K). Dans le cas des ligands tartramides, les mesures ont été effectuées dans notre laboratoire sur un spectromètre BRUCKER ESP 300e, en bande X à 9,43 GHz équipé d'un gaussmètre Brucker E035M et d'un fréquencesmètre HP 5350B. Les enregistrements des spectres ont été réalisés à 150 K.

1.2.e. Spectroscopie d'absorption de rayons X (SAX)

1.2.e.1. Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) par les atomes est, de nos jours, un des outils les plus puissants pour l'étude des propriétés physico-chimiques de la matière inerte ou vivante.

Cette technique a connu un développement rapide grâce à la possibilité d'utiliser des sources puissantes de rayons X comme le rayonnement synchrotron, permettant ainsi l'étude systématique et rapide de plusieurs types de matériaux dont l'arrangement atomique ne possède pas d'ordre de répétition (amorphe, verres, films minces, solides très divisés...).

Dans notre cas, cette méthode sera utilisée principalement pour l'analyse de complexes en solution mais également pour celle de complexes solides synthétisés sous forme de poudre pour lesquels aucune structure cristalline n'a été obtenue. Dès lors, nous déterminons le

nombre et la nature des atomes donneurs voisins du centre métallique ainsi que des distances moyennes interatomiques.

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement dipolaire émis par une particule chargée relativiste, soumise à une accélération perpendiculaire à sa vitesse. En fait, lorsque des électrons ou des positrons, se déplaçant à des vitesses proches de celle de la lumière, sont contraints à suivre une trajectoire courbe (sous l'influence d'un champ magnétique), ils perdent un peu de leur énergie sous forme de lumière, celle-ci étant appelée rayonnement synchrotron.

✓ *Principe du phénomène EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)*

Lorsqu'on augmente l'énergie des photons incidents ($h\nu$) envoyée sur les atomes constituant le réseau d'un matériau quelconque, et quand cette énergie est suffisante pour ioniser les couches électroniques profondes (K ou L) des atomes absorbeurs ($h\nu > \text{énergie de liaison de l'électron}$), la variation monotone du coefficient d'absorption correspondant change brutalement, ce qui correspond pour la courbe intensité en fonction de l'énergie au seuil d'absorption de l'orbitale excitée.

Si l'atome est isolé, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone après le seuil, alors que s'il fait partie d'une molécule ou d'une phase condensée, la variation du coefficient d'absorption après ce seuil est sous forme d'oscillations d'amplitude décroissante. Elles peuvent s'étendre de quelques dizaines à quelques centaines d'eV après le seuil, et proviennent des interférences entre l'onde émise par l'atome absorbeur, donc émetteur d'électrons, et l'onde rétrodiffusée par les atomes voisins [CAL80,CLA01,ERC64,KHA74,PIC00,RUS68,SPA00,VAN74].

La spectroscopie EXAFS est liée à la mesure de ce coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie du photon au delà du seuil d'absorption. Dans une expérience d'absorption des rayons X, un faisceau monochromatique d'énergie E_0 et d'intensité I_0 traverse un échantillon d'épaisseur x . Il en résulte une intensité transmise I qui varie exponentiellement suivant la loi de Beer-Lambert : $I = I_0 e^{-\mu(E)x}$, où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption linéaire de l'élément à l'énergie E .

Le spectre d'absorption des rayons X présenté sur la figure 6 correspond à la variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E .

Le spectre d'absorption peut être divisé en trois régions. Avant la région où prédomine le régime *EXAFS* (région 3, débutant environ quelques dizaines d'eV après le seuil d'absorption et qui peut s'étendre jusqu'à 1000 ou 1500 eV après ce seuil), on isole deux autres domaines d'énergie.

La première région est le *préseuil* ; cette zone est située à environ 10 eV au dessous de l'énergie du seuil E_0 , l'énergie du photon étant inférieure à E_0 . L'électron éjecté va alors sonder les états liés inoccupés de l'ion métallique. Pour un ion métallique de la première série de transition, ces états liés sont à caractère dominant 3d. Cette région donne des informations sur la configuration électronique (état de spin et degré d'oxydation) ainsi que des informations sur la géométrie et le nombre de coordination de l'ion.

La seconde région est située entre l'avant seuil et la région *EXAFS*, elle s'étend sur quelques dizaines d'eV au delà du seuil d'absorption. Elle est nommée *XANES* (Xray Absorption Near Edge Structure) et les structures qu'elle présente ont pour origine des effets d'interactions multiélectroniques et de diffusion multiple du photoélectron. Les transitions observées sont attribuées à des transitions $1s \rightarrow 4p$. Elles fournissent un ensemble d'informations à la fois électronique et structurale.

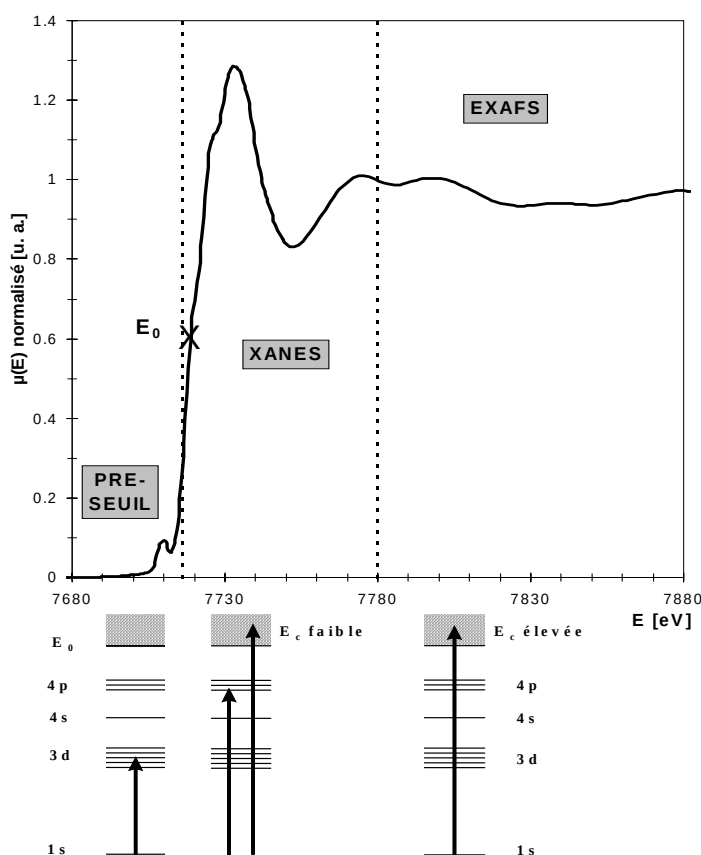


Figure n°6. Diagramme des régions énergétiques dans un spectre d'absorption de rayons X

✓ Formulation théorique simplifiée de l'EXAFS

L'électron éjecté de l'atome par effet photoélectrique peut être représenté par une onde sortante sphérique, ayant pour origine cet atome absorbeur. Si l'atome absorbeur a d'autres atomes autour de lui, l'onde sortante représentant ce photoélectron va être rétrodiffusée par ces atomes voisins et l'état énergétique final de cet ensemble est alors défini comme la somme de l'onde sortante de l'émetteur et des ondes rétrodiffusées par chaque atome voisin. Les interférences entre ces ondes sont ainsi à l'origine d'une variation sinusoïdale du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie.

L'amplitude et la fréquence des oscillations sinusoïdales de $\mu(E)$ dépendent respectivement du nombre et du type d'atomes voisins et de leurs distances par rapport à l'atome absorbeur. Le phénomène *EXAFS* a été formulé dans une théorie générale qui suppose l'approximation d'une rétrodiffusion simple, d'une onde plane donnant des informations structurales à courte distance.

L'expression décrivant les modulations EXAFS du coefficient d'absorption, dans l'approximation onde plane et diffusion simple, est la suivante :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \left[\frac{N_i}{kR_i^2} |f_i(k)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \sin(2kR_i + \Phi_{ij}(k)) \right]$$

où k est le vecteur d'onde associé à l'électron, $k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}}$ et m_e : masse de l'électron et

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Les paramètres électroniques sont :

S_0^2 : terme de réduction d'amplitude dû aux effets multiélectroniques,

$f_i(k)$: amplitude de rétrodiffusion de l'atome de type i ,

$\lambda(k)$: libre parcours moyen de l'électron excité ; ce terme tient compte des pertes inélastiques de l'électron,

$\Phi_{ij}(k)$: déphasage entre l'ion métallique j et les voisins de type i .

Les paramètres structuraux sont :

R_i : longueur du parcours suivi par l'électron entre atomes émetteur et rétrodiffuseur,

N_i : nombre de voisins de type i à la distance R_i ,

σ_i : facteur de Debye-Waller ; dans l'approximation d'une distribution gaussienne, ce facteur comprend un terme de distribution statique (distribution des distances) et dynamique (agitation thermique).

L'incertitude sur les paramètres structuraux, dans nos conditions, est de 0,02 Å pour R_i et de 20% pour N_i .

1.2.e.2. Instrumentation et conditions expérimentales

Les spectres EXAFS et XANES ont été enregistrés au « Elettra Synchrotrone » à Trieste (Italie) sur la ligne de lumière XAFS (BL 11.1). L'anneau de stockage utilisé est caractérisé par une énergie de 2/2,4 GeV et une intensité moyenne de 300/130 mA.

Le dispositif utilisé pour enregistrer un spectre est constitué d'une source de rayons X, d'un monochromateur à double réflexion de Bragg, équipé de doubles cristaux de Si(111), de deux détecteurs pour mesurer les flux de rayons X avant et après la traversée de l'échantillon (en mode transmission, la chambre d'ionisation, dont le gaz est l'air, est à la pression d'environ 0,2 atm), et d'un système de pilotage et de stockage informatisé. Plusieurs modes de détection peuvent être utilisés selon la concentration et la nature des échantillons, la détection par transmission étant le mode le plus répandu.

L'énergie du photon a été calibrée sur le spectre d'une feuille métallique de cuivre ou de cobalt, en assignant la valeur du seuil K au pic de préseuil précisée dans le tableau 1.

Les échantillons solides ont été dispersés dans la cellulose (liant non absorbant), pastillés puis fixés entre deux couches de ruban adhésif en polyimide non absorbant.

Dans le cas des échantillons en solution, l'enregistrement s'est fait en mode transmission dans des cellules étanches et inertes dont le trajet optique varie de 3 à 5 mm. Les solutions ont été préparées dans les mêmes conditions que la protométrie cependant les concentrations ont été doublées afin de minimiser l'absorption du solvant.

L'étude des complexes est faite à l'aide des spectres de composés choisis comme références dont la structure cristalline est connue. Ces composés références ont été choisis pour

représenter une variété de géométries et de modes de coordination susceptibles d'être rencontrés dans nos échantillons. La connaissance des paramètres structuraux des échantillons références permet d'extraire leurs paramètres électroniques (fonctions de phase et d'amplitude), qui seront ensuite introduits dans le calcul de simulation des spectres des échantillons inconnus afin de déterminer les paramètres structuraux (distances interatomiques, nature et nombre d'atomes voisins) de ceux-ci. Les composés références choisis pour chaque métal sont les suivants :

Cuivre : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$

Cobalt : CoCl_2

Chaque spectre résulte de l'accumulation de 3 enregistrements dans le cas du XANES et de 3 ou 5 dans le cas de l'EXAFS. Pour chaque métal sont donnés, dans le tableau 1, les seuils d'absorption, les gammes d'énergie balayées, ainsi que les pas de balayage de ces gammes et les temps d'intégration.

Tableau n°1. Seuils d'absorption, gammes d'énergie et vitesses de balayage

	Seuil K	XANES	EXAFS
	d'absorption	Gamme d'énergie (eV)	Gamme d'énergie (eV)
	(eV)	(pas/ temps d'intégration)	(pas/ temps d'intégration)
Cuivre	8979,0	8920-8960 (2eV/1s)	
		8960-9020 (0,3eV/2s)	8830-9830 (2eV/2s)
		9020-9080 (1eV/1s)	
Cobalt	7708,9	8290-8315 (2eV/1s)	
		8315-9375 (0,3eV/2s)	8180-9300 (2eV/2s)
		9375-9405 (1eV/1s)	

✓ Extraction et traitement du signal EXAFS

Le signal obtenu est le coefficient d'absorption μ de l'élément étudié. La première étape de l'analyse consiste à extraire la contribution EXAFS $\chi(k)$. Cette contribution est la somme de plusieurs termes dont nous cherchons à déterminer les paramètres N_i et R_i . La plupart des programmes d'analyse de données permettent d'accéder à ces paramètres par une technique de filtrage de Fourier (transformation de Fourier directe puis inverse). Dans notre cas, nous

avons utilisé les programmes « EXAFS pour le Mac » et 'EXAFS98'[MIC91,MIC97]. Le principe de l'analyse EXAFS peut être résumé par l'organigramme reporté sur la figure 7.

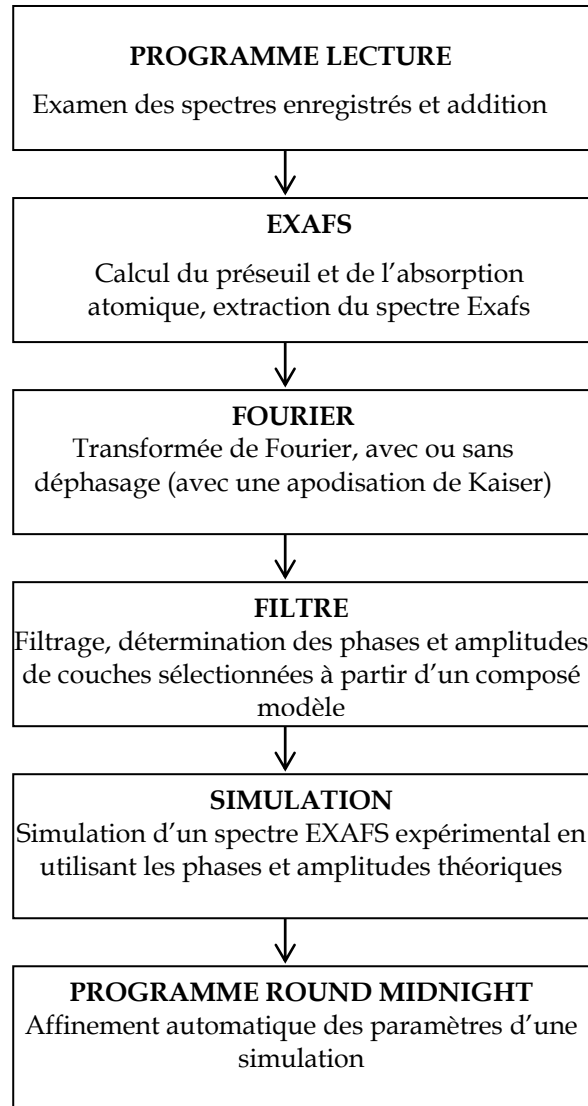


Figure n°7. Résumé du principe de l'analyse EXAFS suivant la chaîne de programmes de Michalowicz[MIC84]

Le signal EXAFS d'un spectre d'absorption X est donné par la fonction d'interférence χ définie sur le domaine EXAFS par : $\chi(k) = (\mu - \mu_0) / (\mu_0 - \mu_c)$,

avec μ : coefficient d'absorption expérimental,

μ_0 : coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur, c'est-à-dire l'absorption qu'aurait cet atome en l'absence d'atomes voisins,

μ_c : absorption du fond continu avant le seuil, dû principalement à la diffusion des photons dans l'élément. Ce fond continu est évalué par une fonction linéaire du signal avant le seuil d'absorption et est soustrait à l'ensemble du signal.

La relation EXAFS s'exprime comme une fonction de k . Sur le signal expérimental, il est donc nécessaire de transformer les énergies en vecteur d'onde. Cette transformation s'effectue grâce à la relation : $E - E_0 = (\hbar k)^2 / 2m_e$, ce qui nécessite la détermination de E_0 . L'énergie du seuil E_0 est choisie arbitrairement, mais systématiquement, en général à mi-hauteur du saut d'absorption. L'absorption atomique μ_0 est généralement modélisée par une fonction polynomiale ou spline cubique (figure 8-a). La fonction $\chi(k)$ ainsi obtenue est alors multipliée par une puissance 3 de k (k^3) afin de compenser l'amortissement du signal (figure 8-b). Une transformation de Fourier (TF) du signal EXAFS est ensuite effectuée pour passer de l'espace des k ($\text{\AA}^{-1}$) aux distances R ($\text{\AA}$) (figure 8-c). La transformée de Fourier obtenue par calcul est une fonction possédant une partie réelle et une partie imaginaire. Généralement, on représente le module qui est aussi appelé fonction de distribution radiale (FDR). La fonction de distribution radiale est constituée de différents pics ou composantes qui correspondent aux différentes sphères de coordination de l'atome central. Le filtrage de la couche désirée dans la transformée de Fourier consiste à sélectionner une ou plusieurs de ces composantes (figure 8-c). Le filtrage est ensuite suivi d'une transformation de Fourier inverse de la partie sélectionnée (TF⁻¹) (figure 8-d), pour obtenir la contribution EXAFS (dans l'espace des k) de la couche sélectionnée. La dernière étape de cette analyse consiste à simuler ce signal EXAFS filtré à l'aide du logiciel Round Midnight. Cette simulation permet de déterminer et d'affiner les paramètres structuraux R_i , N_i et σ_i pour la sphère de coordination sélectionnée à partir de fonctions de phases et d'amplitude. Les paramètres électroniques, que sont les fonctions de phase $\Phi_i(k)$ et d'amplitude $A_i(k)$, utilisés lors de la simulation des spectres expérimentaux sont obtenus de deux façons : soit expérimentalement à partir de composés références, soit par calculs théoriques grâce au programme FEFF7^[ZAB95]. Le spectre recalculé ainsi obtenu est comparé au spectre expérimental. Pour être correct, l'affinement doit être inférieur à 2%.

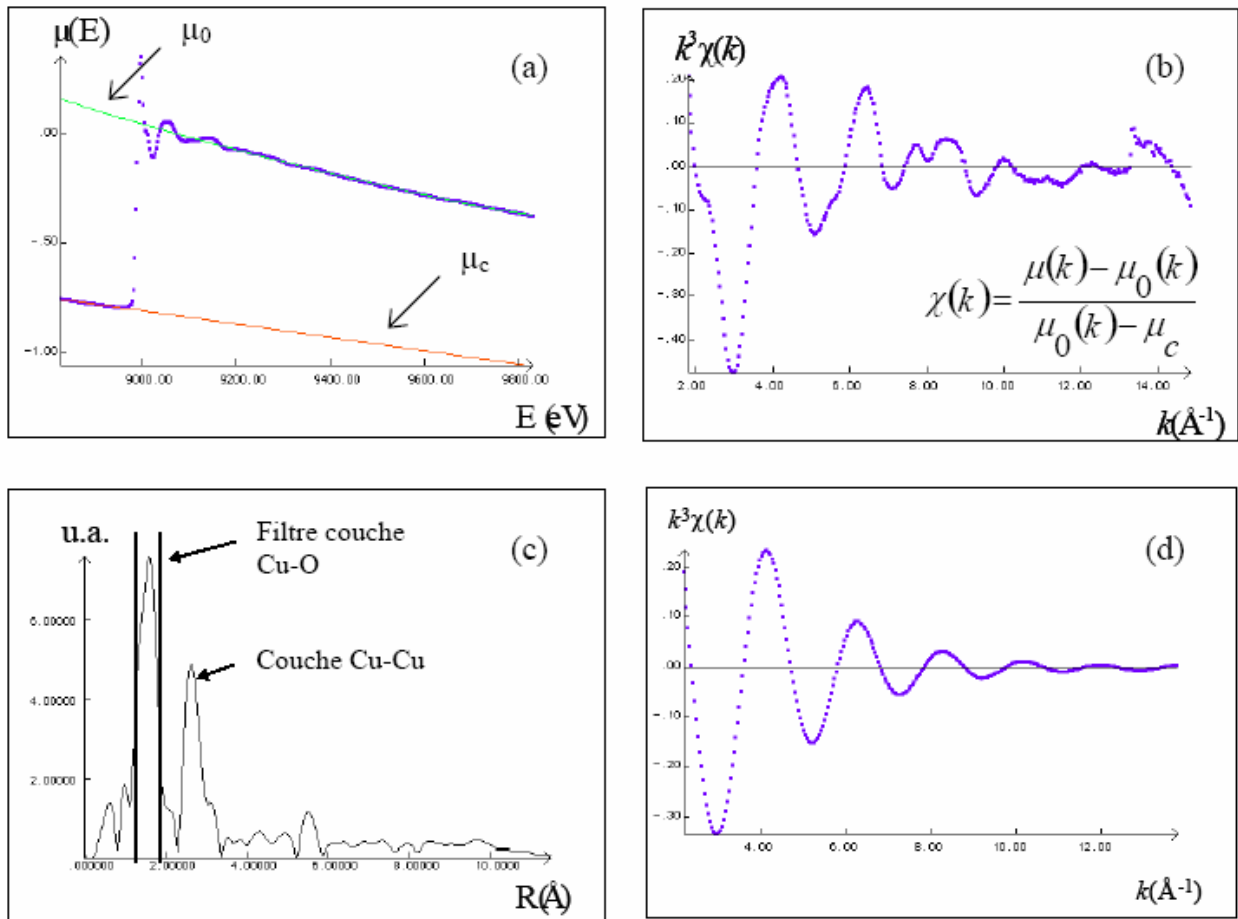


Figure n°8. Traitement du spectre d'absorption X de l'acétate de cuivre :

- (a) spectre d'absorption, calcul du préseuil et traitement de la ligne de base
- (b) calcul du signal EXAFS
- (c) transformée de Fourier
- (d) transformée de Fourier inverse sur un pic filtré

I.3. ETUDE DES COMPLEXES A L'ETAT SOLIDE

I.3.a. Spectrométrie ICP/AES

I.3.a.1. Principe

La spectrométrie d'émission atomique (AES) par couplage à plasma induit (ICP) constitue un des outils privilégiés pour le dosage des éléments métalliques en solution. Cette technique est employée pour déterminer le titre exact des solutions utilisées dans les études

protométriques et spectrophotométriques ainsi que le pourcentage de métal présent dans les complexes synthétisés à l'état solide, en complément de l'analyse élémentaire. Le principe est basé sur la formation d'un plasma dans un flux de gaz rare, ce plasma étant alors formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux. C'est une méthode d'analyse élémentaire utilisant les radiations émises par les éléments dans les domaines du visible et de l'ultra violet. L'échantillon est injecté dans un plasma, à des températures élevées (6000°C à 10000°C) où il est atomisé. A ces températures, la plupart des éléments émettent des rayonnements énergétiques, à des longueurs d'onde caractéristiques (324,75 nm pour le cuivre) qui sont mesurées pour déterminer la concentration des éléments que l'on veut doser.

1.3.a.2. Instrumentation

Nous avons utilisé un appareil VARIAN Liberty Série II pour le dosage des cations métalliques de cuivre, nickel et cobalt. Le spectromètre d'émission atomique est constitué d'un système d'introduction de l'échantillon (nébuliseur et chambre de nébulisation), d'une torche à plasma induit et de ses arrivées de gaz associées, d'un générateur de radiofréquences, d'un spectromètre optique, de détecteurs et d'un contrôle informatisé du stockage des données et de leur analyse.

Les mesures ont été réalisées à partir d'échantillons solides sous forme de poudres ou de cristaux, dissous en milieu acide.

1.3.b. Diffraction de rayons X (DRX)

1.3.b.1. Principe

La radiocristallographie est la technique la plus efficace de détermination de structures cristallines. Cette technique repose sur le fait que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les solides. C'est une condition nécessaire pour qu'une onde électromagnétique diffractée par les entités chimiques placées aux nœuds d'un cristal forme une figure de diffraction. Un atome soumis à un rayonnement X diffuse ce rayonnement dans toutes les directions. L'utilisation des

propriétés de diffraction permet alors d'établir « la carte d'identité » d'un cristal. En effet, la mesure des angles de diffraction constructive et celle des intensités du rayonnement diffracté permettent de localiser la position des entités de la maille ainsi que les distances interatomiques.

1.3.b.2. Instrumentation

Les mesures de DRX ont été réalisées en partie au service des Rayons X de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. Les données sont récupérées à l'aide d'un diffractomètre trois cercles, équipé d'un détecteur bi-dimensionnel CCD, utilisant la radiation monochromatique Mo-K α ($\lambda=0,71073\text{\AA}$). La structure est résolue par la méthode directe et affinée par le logiciel OpenMoleN^[NON97]. D'autres mesures ont été effectuées au Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques (LCM3B) de l'Université Henri Poincaré de Nancy I à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Bruker-Nonius KappaCCD, équipé d'un détecteur bi-dimensionnel CCD. L'affinement de la structure s'effectue à l'aide du programme SHELXL97.

1.3.c. Susceptibilité magnétique

1.3.c.1. Principe

La mesure de la susceptibilité magnétique χ permet généralement de préciser la géométrie ainsi que la structure électronique externe des ions métalliques engagés dans les composés de coordination. Les effets magnétiques sont de deux types :

- le diamagnétisme qui provient du mouvement des électrons est présent dans tous les composés,
- le paramagnétisme, provient, lorsqu'il existe, de mouvements angulaires de spin et orbital des électrons célibataires de la sous-couche d externe du métal.

Dans le cas des ions métalliques de la première série de transition, le moment magnétique, exprimé en magnéton de Bohr (M.B.) s'écrit : $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$ avec L le nombre quantique orbital et S le nombre quantique de spin.

Or, d'après la relation de LANGEVIN : $\chi_M = \frac{N \mu_B^2 g^2}{3k(T - \theta)}$

N : nombre d'Avogadro

g : moment magnétique permanent

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

θ : constante de Curie Weiss

$\mu_B = eh/4\pi mc$: magnéton de Bohr (e : charge de l'électron, m : masse de l'électron, h : constante de Planck, c : vitesse de la lumière)

La valeur de μ_{eff} exprimée en magnéton de Bohr est alors :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3k/N\mu_B^2} \times \sqrt{\chi_M(T - \theta)} = 2,828 \sqrt{\chi_M(T - \theta)}$$

avec $\chi_M = \chi_m \times M$ où χ_m est la susceptibilité par gramme et M la masse molaire.

La valeur de χ_M utilisée doit être corrigée du diamagnétisme sous-jacent par la méthode de Pascal^[EAR68] :

$$\chi_M = \sum n_A \chi_A + \sum \lambda$$

avec n_A : nombre d'atomes A

χ_A : diamagnétisme de chaque atome

λ : corrections de constitution (ordre de liaison, noyau aromatique...)

Cependant ces équations ne sont valables que lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les deux métaux c'est-à-dire lorsque la valeur de χ_M corrigée, divisée par deux, correspond à la valeur de la susceptibilité magnétique attendue pour un seul métal.

La mesure ponctuelle de la susceptibilité magnétique à température ambiante (293 K) ne permet pas d'évaluer les interactions entre les deux centres métalliques.

Le comportement ferromagnétique ou antiferromagnétique des complexes peut être observé lors des mesures de susceptibilités magnétiques à température variable. Voici quelques principes théoriques à considérer permettant l'exploitation des résultats :

- l'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck permet de décrire l'interaction isotrope entre deux spins S_a et S_b sous la forme d'un produit scalaire $H = -J S_a S_b$

- les principes de la mécanique quantique (Hund, Pauli) permettent de prévoir quand les moments magnétiques de deux électrons localisés dans une molécule seront antiparallèles ($\uparrow\downarrow$) et donneront un état fondamental diamagnétique ou seront antiparallèles ($\uparrow\uparrow$) et donneront naissance à un état fondamental triplet.

On peut plus généralement prévoir la nature de l'interaction entre deux centres paramagnétiques voisins, grâce à des modèles orbitaux et à de simples considérations de symétrie : les moments magnétiques de deux spins voisins sont parallèles (interaction ferromagnétique) quand les orbitales sont orthogonales et sont antiparallèles quand les orbitales se recouvrent (interaction antiferromagnétique). La constante d'interaction (ou de couplage) J entre les deux spins S_a et S_b est positive si le couplage est ferromagnétique et négative s'il est antiferromagnétique (figure 9).

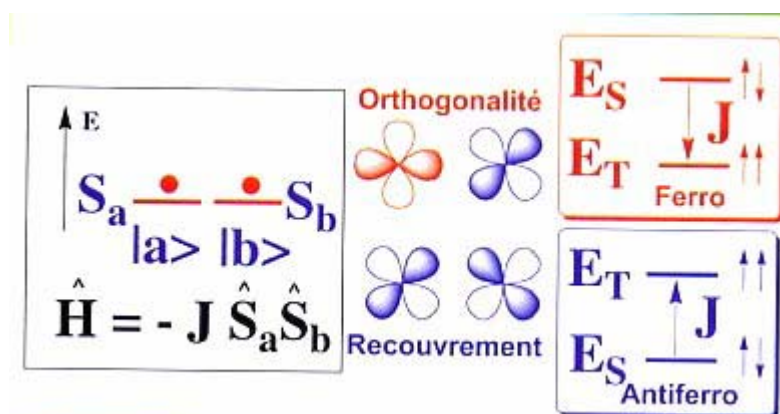


Figure n°9. Symétrie et recouvrement des orbitales des électrons non appariés

I.3.c.2. Instrumentation et mesures expérimentales

Les mesures du magnétisme à température ambiante sont réalisées à l'aide d'une balance CURIE-CHENEVEAU.

Cette balance permet de mesurer les susceptibilités magnétiques massiques χ_m des composés à étudier, par comparaison avec un corps de susceptibilité magnétique connue χ_m' . La substance de référence utilisée est $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ dont la susceptibilité massique χ_m' est égale à $16,44 \cdot 10^{-6}$ uem cgs à 20°C , $\frac{d\chi_m}{dT} = -0,05 \cdot 10^{-6}$ uem cgs.K $^{-1}$. La susceptibilité massique χ_m' est proportionnelle à la déviation Δ mesurée à l'aide de la balance.

Des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont également été effectuées sur des échantillons solides de cuivre et de cobalt. Elles ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS-UMR 7504 CNRS) en utilisant un magnétomètre Quantum Design MPMS-XL SQUID, la température variant de 1,8 à 300 K avec un champ de 5 kOe.

Les mesures ont été effectuées sur les échantillons solides sous forme de cristaux dans le cas du cuivre et sous forme de poudre dans le cas du cobalt.

1.3.d. Voltampérométrie cyclique

1.3.d.1. Principe

La voltampérométrie cyclique permet de connaître le comportement rédox 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 10), 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 coulombs), T la température absolue et E^0 le potentiel standard, (Ox) et (Red) sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice.

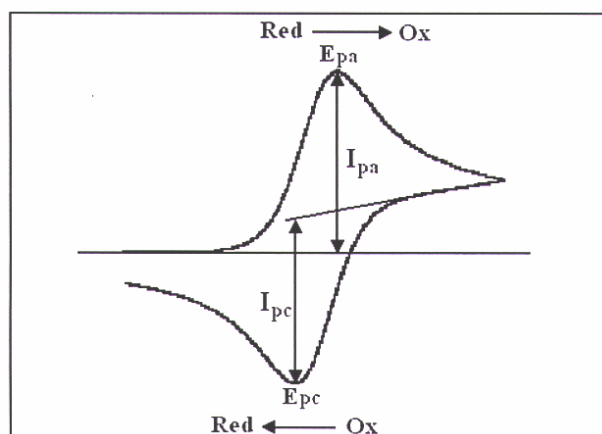


Figure n°10. Voltampérogramme cyclique pour un couple Ox-Réd réversible

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 $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$ 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 oxydantes et réductrices 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. Cependant, 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^[BAR83]

permettant de montrer, l'influence des différents substituants et la nature des atomes coordonnés sur le pouvoir oxydo-réducteur de ces composés.

I.3.d.2. Instrumentation et conditions expérimentales

Les études voltamperométriques ont été réalisées avec un appareil comprenant :

- un potentiostat-galvanostat Autolab PGSTAT12,
- un stand pour analyse polarographique et voltamperométrique Métrohm VA663 avec cellule thermostatée comprenant une électrode de référence Hg/Hg₂Cl₂/KCl (3 mol.L⁻¹), un agitateur mécanique et un dispositif de désaération,
- un module Autolab IME663 assurant la connexion entre le stand et le potentiostat.

Cet ensemble, interfacé à un ordinateur, est piloté par le logiciel GPES 4.8 qui permet d'imposer les paramètres électrochimiques, la saisie des valeurs expérimentales et leur traitement.

La cellule de mesure est thermostatée à $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ par un bain à circulation Haake DC10/K15.

Cette cellule contient trois électrodes permettant la mesure du courant circulant entre une électrode de travail en carbone vitreux (ECV) et la contre électrode (CE) en platine, en fonction du potentiel imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (RE) au calomel. L'électrode au carbone vitreux est polie avec de l'alumine avant chaque mesure.

Les solutions de complexes obtenues à partir d'échantillons solides sous forme de poudre ont été préparées à des concentrations de 10^{-3} mol.L⁻¹ dans le DMF en utilisant le tétrabutylammoniumhexafluorophosphate (Bu₄NPF₆) 0,1 mol.L⁻¹ comme électrolyte. Elles sont désaérées, avant analyse, par barbotage d'argon, durant dix minutes environ.

*LIGANDS DERIVES DE L'ACIDE LACTIQUE : SYNTHÈSE ET
PROPRIÉTÉS COMPLEXANTES*

II. LIGANDS DERIVES DE L'ACIDE LACTIQUE: SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS COMPLEXANTES

II.1. L'ACIDE LACTIQUE

II.1.a. Généralités

L'acide lactique, de nom systématique 'acide 2-hydroxy-propanoïque' et de formule HOOC-CHOH-CH_3 intervient dans divers processus biochimiques. Il provient principalement du lait et de l'amidon et fait partie de la famille des α -hydroxyacides (AHA) au même titre que l'acide tartrique. La configuration du carbone asymétrique est 2S. Il est principalement utilisé en tant qu'additif alimentaire afin d'améliorer la conservation, le goût et l'aspect de produits alimentaires de base. On l'utilise aussi en cosmétique comme agent anti-bactérien dans la formulation de crèmes, gels et autres produits nettoyants ou exfoliants.

II.1.b. Etudes portant sur des dérivés de l'acide lactique

Dans le cas des dérivés de l'acide lactique, peu d'études sont reportées dans la littérature. Notons la synthèse de molécules tensioactives utilisant l'acide lactique et le ligand N,N-diméthylamino-N-propyl-lactamide comme intermédiaires de synthèse^[ANO00]. D'autre part, des complexes de fer, de cuivre, de nickel et de cobalt ont été préparés, avec des ligands dérivés de l'acide lactique, par oxydation électrochimique en solution non-aqueuse^[ELA04].

Une des applications potentielles de dérivés de l'acide lactique se situe dans le domaine de la chimie supramoléculaire. Elle a été mise en évidence par les travaux de Carballo et *al.*^[CAR01] qui ont montré que les dérivés d' α -hydroxyacides servaient à construire des 'super-structures' grâce à la possibilité de former des auto-assemblages stabilisés par liaison hydrogène. Ils ont ainsi étudié la coordination de polymères de cuivre formés avec des ligands lactate ou 2-méthyllactate.

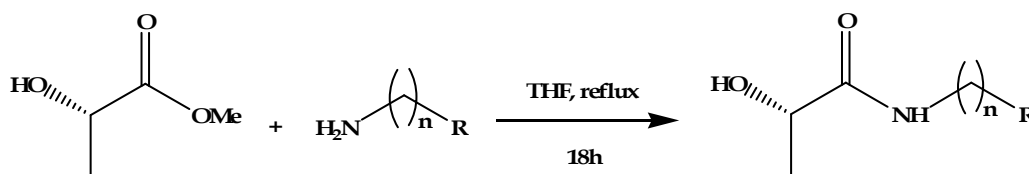
II.2.SYNTHESE ET ETUDE PROTOMETRIQUE DES LIGANDS

II.2.a. Synthèse des ligands

II.2.a.1. Protocole expérimental

Les ligands lactamides ont été synthétisés à partir d'amines primaires fonctionnalisées et de l'ester S-(-) lactate de méthyle en utilisant la réaction d'aminolyse des esters^[SEE77]. Cette méthode consiste à faire réagir un excès d'amine sur l'ester pour former l'amide secondaire correspondant. Les produits obtenus peuvent être purifiés par simple recristallisation et les rendements sont satisfaisants, de l'ordre de 80%.

✓ Réaction de synthèse générale pour la préparation des lactamides



Le mode opératoire utilisé pour la synthèse de chaque ligand est identique, seuls diffèrent les solvants de recristallisation ainsi que le volume de THF nécessaire à la dissolution des réactifs.

✓ Mode opératoire général

Les réactifs de départ, l'ester (1 équivalent) et l'amine (1,4 équivalents) sont mélangés dans un ballon muni d'un réfrigérant et placé sous argon. Un volume de THF anhydre, préalablement distillé, est ajouté au mélange et le tout est porté à reflux pendant 18 heures. Le THF est ensuite évaporé et le précipité recueilli est alors recristallisé. Les cristaux sont filtrés sur fritté puis lavés à l'éther et enfin séchés sous vide. Le spectre infrarouge, l'analyse élémentaire, le point de fusion F, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ ainsi que la résonance magnétique nucléaire sont réalisés pour contrôler la pureté des ligands.

II.2.a.2. Caractérisation des ligands

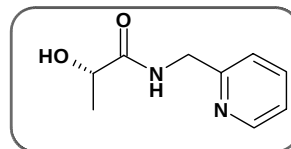
✓ S-(-)-(N- méthylpyridino)lactamide MPL

S-(-) lactate de méthyle : 8,9 g (85 mmoles)

2-(aminométhyl)pyridine : 13,1 g (120 mmoles)

Solide blanc / solvant de recristallisation : AcOEt, Essence G

Rendement : 62% (6,3 g)



F = 77°C

 $[\alpha]_D^{20} = -13$ (c = 0,5, CHCl₃)

RMN ¹H (CDCl₃) : δ = 1,47 (d, 3H, ³J = 6,9 Hz, CH₃) ; 4,31 (q, 1H, ³J = 6,9 Hz, CHOH) ; 4,45-4,65 (m, 2H, CH₂) ; 7,18-7,30 (m, 2H, 2 CH pyridine) ; 7,66 (td, 1H, ³J = 9,1 Hz, ⁴J = 1,7 Hz, CH pyridine) ; 7,92 (m, 1H, NH) ; 8,46-8,53 (m, 1H, CH pyridine).

RMN ¹³C (CDCl₃) : δ = 21,6 (CH₃) ; 44,4 (CH₂) ; 68,8 (CH) ; 122,8 (CH pyr) ; 123,0 (CH pyr) ; 137,6 (CH pyr) ; 149,3 (CH pyr) ; 157,0 (C_q pyr) ; 175,5 (C=O).

IR (KBr) : 3291 (ν_{OH}) ; 3163 (ν_{NH}) ; 1653 ($\nu_{C=O}$) ; 1123 (ν_{C-O}).

Microanalyse : C₉H₁₂N₂O₂ *théorique* : C, 59,99 ; H, 6,71 ; N, 15,55.

expérimental : C, 59,63 ; H, 6,78 ; N, 15,42.

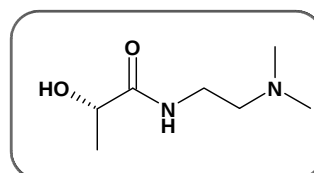
✓ S-(-)-N-(2-diméthylaminoéthyl)lactamide DMAEL

S-(-) lactate de méthyle : 5,2 g (50 mmoles)

N,N-(diméthylamino)éthylamine : 6,2 g (70 mmoles)

Huile jaune / solvant de recristallisation : AcOEt, Essence G

Rendement : 75% (6,0 g)

 $[\alpha]_D^{20} = -23,7$ (c = 0,5, CHCl₃)

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 1,42$ (d, 3H, $^3J = 6,8$ Hz, CH_3) ; $2,27$ (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; $2,48$ (t, 2H, $^3J = 5,7$ Hz, CH_2) ; $3,35$ - $3,50$ (m, 2H, CH_2) ; $4,23$ (q, 1H, $^3J = 6,8$ Hz, CH) ; $7,60$ (tl, 1H, NH).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 22,1$ (CH_3) ; $36,4$ (CH_2) ; $45,5$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; $59,2$ (CH_2) ; $68,6$ (CH) ; $175,5$ ($\text{C}=\text{O}$).

IR (KBr) : 3347 (ν_{OH}) ; 1653 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) ; 1125 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$).

Microanalyse : $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$ *théorique* : C, 51,27 ; H, 10,01 ; N, 17,10.
expérimental : C, 51,15 ; H, 10,28 ; N, 17,33.

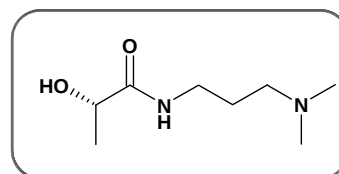
✓ *S-(-)-N-(3-diméthylaminopropyl)lactamide DMAPL*

S-(-) lactate de méthyle : 5,2 g (50 mmoles)

3-diméthylamino-1-propylamine : 7,2 g (70 mmoles)

Huile jaune / recristallisation par chromatographie éclair
 sur gel de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 90/10)

Rendement : 89% (5,9 g)



$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11,6$ ($c = 0,5$, CHCl_3)

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 1,20$ (d, 3H, $^3J = 6,8$ Hz, CH_3) ; $1,53$ (m, 2H, CH_2) ; $2,05$ (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; $2,18$ (t, 2H, $^3J = 7$ Hz, CH_2) ; $3,10$ (m, 2H, CH_2) ; $3,98$ (q, 1H, $^3J = 6,8$ Hz, CH) ; $7,44$ (tl, 1H, NH).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 20,8$ (CH_3) ; $26,5$ (CH_2) ; $36,8$ (CH_2) ; $44,8$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; $56,7$ (CH_2) ; $67,5$ (CH) ; $175,4$ ($\text{C}=\text{O}$).

IR (KBr) : 3323 (ν_{OH}) ; 1653 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) ; 1125 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$).

Microanalyse : $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$ *théorique* : C, 54,00 ; H, 10,36 ; N, 15,75.
expérimental : C, 54,00 ; H, 10,22 ; N, 16,11.

La structure des ligands est confirmée par les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C . L'analyse élémentaire indique un taux de pureté supérieur à 99% pour les trois ligands synthétisés.

II.2.b. Etude protométrique et constantes d'acidité des ligands

Des solutions de ligand de concentrations comprises entre $1,2$ à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'acide nitrique $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sont titrées par l'hydroxyde de sodium $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ jusque pH 11. Un exemple de courbes de neutralisation est reporté sur la figure 11 pour les trois ligands.

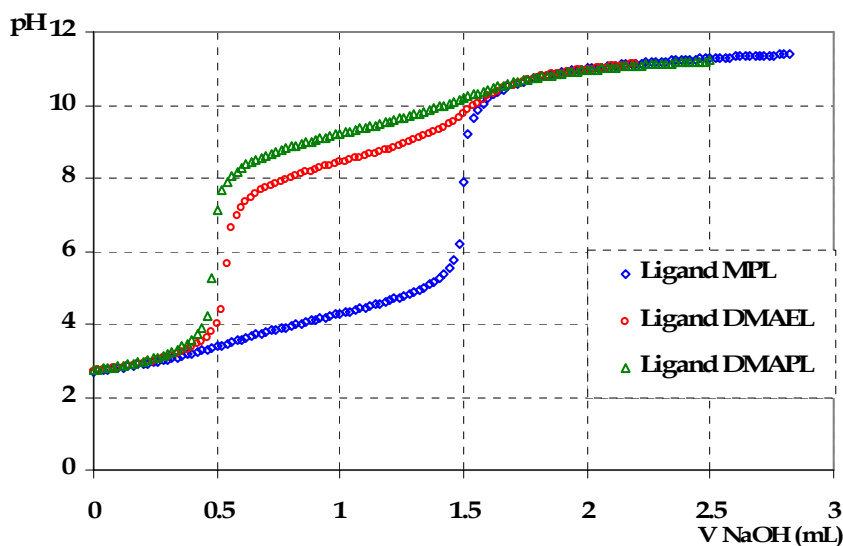


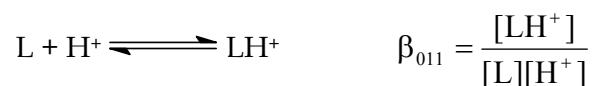
Figure n°11. Courbes de neutralisation des ligands lactamides (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

L'acidité des lactamides est liée à l'atome d'azote de la fonction pyridine dans le cas du ligand MPL ou à l'atome d'azote du groupement amine de la chaîne latérale dans le cas des ligands DMAEL et DMAPL.

Dans le cas des ligands DMAEL et DMAPL, en présence d'un excès d'acide nitrique, les ligands sont sous forme LH^+ , l'atome d'azote de la fonction amine étant alors totalement protoné. Les courbes de neutralisation présentent deux inflexions à pH 6 et 10 correspondant respectivement à la neutralisation de l'acide en excès et à la déprotonation de l'atome d'azote de la fonction amine selon la réaction : $\text{LH}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{L} + \text{H}_2\text{O}$.

Dans le cas du ligand MPL, la courbe de neutralisation présente une première inflexion, peu marquée, vers pH 3,5 correspondant à la neutralisation de l'acide en excès et une seconde inflexion à pH 8 correspondant à la neutralisation du groupement pyridinium.

L'affinement des courbes de neutralisation par le programme PROTAF permet de déterminer la constante globale de formation β_{mlh} correspondant à l'équilibre :



Elle est reliée à la constante d'acidité du ligand par la relation $\beta_{011}=1/K_{a1}$ soit $pK_{a1}=\log \beta_{011}$.

Les constantes d'acidité sont reportées dans le tableau 2 et la valeur indiquée entre parenthèses correspond à l'écart type déterminé directement par le logiciel de calcul (cf paragraphe I.2.a.3.) sur l'ensemble des couples (V, pH).

Tableau n°2. Constantes d'acidité des ligands lactamides à 25°C et à force ionique 0,1

	MPL	DMAEL	DMAPL
pKa ₁	4,26 (1)	8,46 (1)	9,21 (1)

II.3.COMPLEXATION DU CUIVRE(II) AVEC LES LIGANDS LACTAMIDES EN SOLUTION AQUEUSE

II.3.a. Etude du système Cu²⁺/S-(-)-(N-méthylpyridino)lactamide MPL

II.3.a.1. Analyse qualitative des courbes de neutralisation

Les titrages protométriques ont été réalisés en présence et en absence de métal, pour des rapports [L]/[M] variant de 1 à 4, la concentration du ligand MPL étant égale à 4.10⁻³ mol.L⁻¹. La figure 12 présente les résultats expérimentaux des courbes de neutralisation du ligand seul et en présence de métal pour des rapports [L]/[M] de 1 et 2. L'axe des abscisses est

gradué en équivalents OH^- afin de mettre en évidence le nombre de protons neutralisés aux points d'équivalence. En effet, un équivalent OH^- représente la quantité de base nécessaire pour neutraliser une acidité du ligand. Le ligand seul est pris comme référence. A l'origine, tous les protons introduits, par addition d'acide nitrique, ont été neutralisés et, en présence d'ions Cu^{2+} , l'excès de soude versé sert à neutraliser les protons supplémentaires libérés par la complexation.

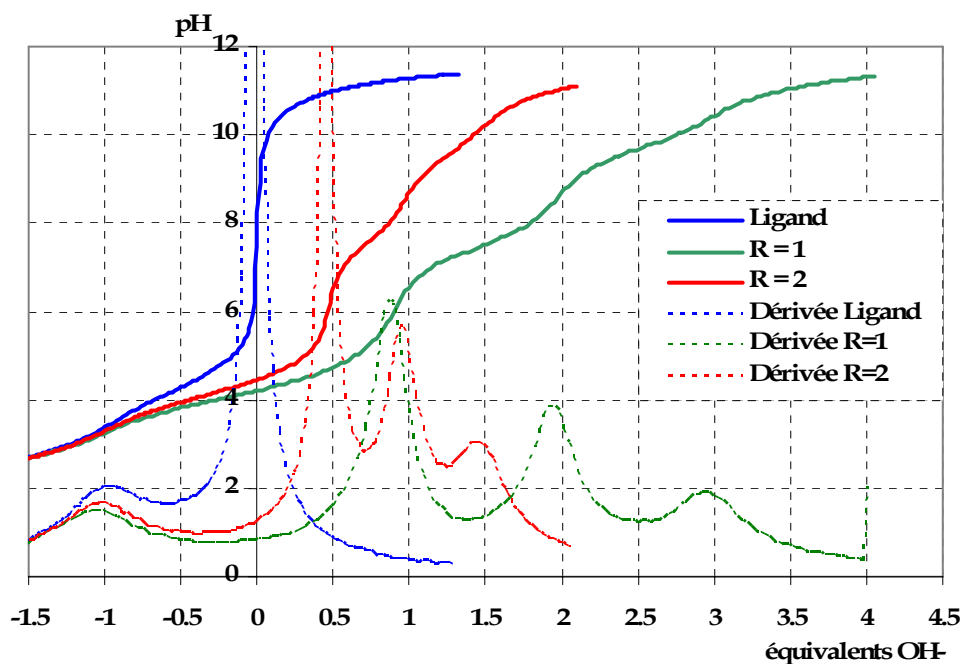
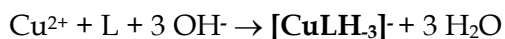
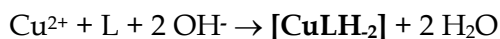
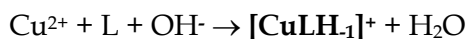


Figure n°12. Courbes de neutralisation et courbes dérivées du système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$ à différents rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3]=6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]=4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Nous observons que les courbes de neutralisation se superposent en dessous de pH 3,5. Au delà de pH 3,5, les courbes de neutralisation en présence de métal présentent un abaissement de pH par rapport à celle du ligand seul : ce phénomène est attribué à la formation de complexes qui entraîne la libération de protons supplémentaires.

La courbe de neutralisation réalisée en présence d'ions Cu^{2+} dans un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 1 présente trois points d'inflexion marqués aux pH de 6, 8,5 et 10,5, correspondant respectivement à 1, 2 et 3 équivalents OH^- versés soit à la neutralisation de 1, 2 et 3 protons par ion Cu^{2+} . Nous pouvons émettre l'hypothèse de la formation des espèces de stoechiométrie 1:1 selon les schémas réactionnels suivants :



Avec un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 2, la courbe de neutralisation présente également trois points d'inflexion aux mêmes valeurs de pH, pour des volumes de base correspondant respectivement à 0,5, 1 et 1,5 équivalents OH^- soit comme précédemment à la neutralisation de 1, 2 et 3 protons par ion Cu^{2+} . Ainsi, nous avons émis l'hypothèse de la formation de complexes mononucléaires quelque soit le rapport étudié. Afin de confirmer cette hypothèse, une étude par spectrométrie de masse a été menée.

II.3.a.2. Détermination de la stoechiométrie des complexes par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse par ionisation électrospray permet de mettre en évidence le nombre de ligands et de métaux impliqués dans la complexation et ceci grâce à l'interprétation des spectres de masse précisant les masses molaires des complexes formés en solution aqueuse.

Nous considérerons le cas du ligand MPL en présence d'ions Cu^{2+} dont l'étude a été réalisée pour les rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ égaux à 1 et 2. Les espèces majoritaires se situent à des pH de 6-6,5 et 8-8,5. Par souci de simplification, les solutions seront annotées de la façon suivante :

- solution A : $[\text{L}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{M}^{2+}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $R = 1$; pH 6-6,5
- solution B : $[\text{L}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{M}^{2+}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $R = 1$; pH 8-8,5
- solution C : $[\text{L}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{M}^{2+}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $R = 2$; pH 6-6,5

La figure 13 représente les spectres de masse haute résolution de la solution A, en mode positif, pour des masses m/z comprises entre 0 et 350 dans le cas du spectre (a), et entre 350 et 800 dans le cas du spectre (b).

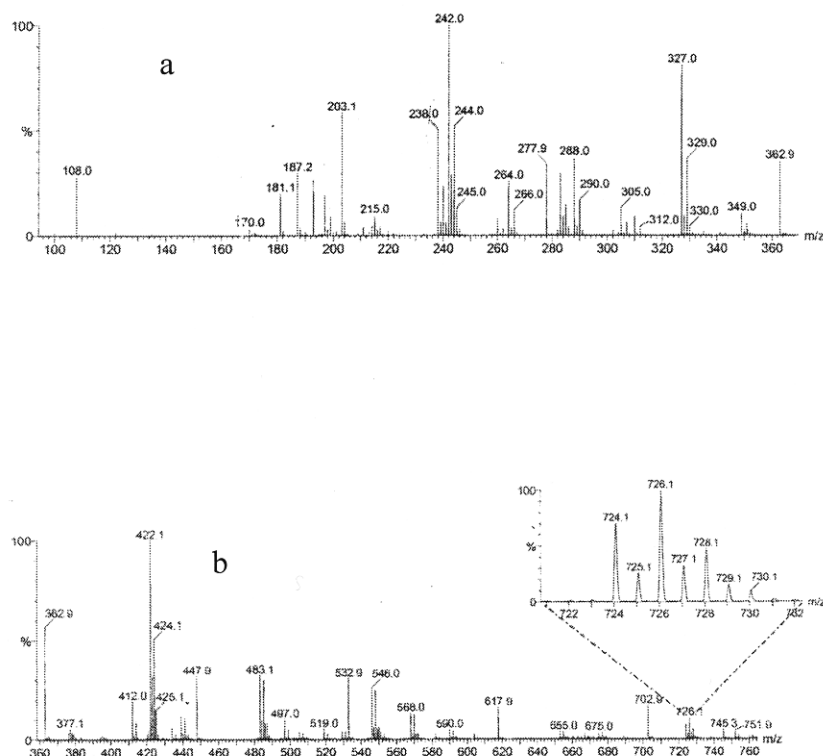


Figure n°13. Spectres de masse ESI-MS, en mode positif, des complexes de cuivre du ligand MPL (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Les spectres de masse présentent un nombre de pics important. Les principaux pics correspondent aux complexes monochargés, les autres pics proviennent en fait d'adduits générés par le spray^[FER02,XU96]. En effet, il peut s'agir d'ions sodium, de l'électrolyte NaNO_3 , du ligand seul ou de l'acide nitrique HNO_3 . Le tableau 3 rassemble les attributions des principaux pics.

Le ligand, de masse molaire 180 g.mol^{-1} , est détecté sous forme de son adduit protoné ou sodique à des masses molaires respectives de 181 et 203 g.mol^{-1} . Les pics des complexes de cuivre ont été détectés en identifiant leur profil isotopique dû à l'existence des deux isotopes du cuivre (^{63}Cu et ^{65}Cu). Dans un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 1 et à pH 6,5 (solution A), les complexes de cuivre sont détectés à des masses molaires m/z égales à 242, 327, 422, 483, 546, 568 et 724. Le pic à 242 correspond au complexe CuLH_1 seul, ceux à 327 et 422 correspondant à ce même complexe en présence d'adduits NaNO_3 ou ligand MPL. Nous pouvons également noter que ces trois pics sont également observés avec la solution C pour laquelle le rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ est égal à 2. Ensuite, les pics à m/z 483, 546 et 568 correspondent à l'addition du complexe CuLH_1 avec un complexe neutre de cuivre de stœchiométrie CuLH_2 , seul ou en présence des adduits HNO_3 ou NaNO_3 . Le pic à m/z 724 est attribué à l'ensemble représenté par le complexe monochargé CuLH_1 et deux complexes neutres CuLH_2 . A pH 8,5

(solution B), les pics des complexes se situent à des masses m/z de 505, 599 et 675. Le pic à 505 correspond à deux complexes neutres CuLH_2 associés au sodium ; ceux à 599 et 675 sont attribués aux mêmes espèces avec un adduit de nitrate de sodium.

Tableau n°3. Complexes monochargés du système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$ détectés par électrospray

solution	m/z	Formule brute	Complexe
A	181,1	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$	MPL, H^+
	203,08	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$	MPL, Na^+
	242,01	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{MPLH}_1)^+$
	326,99	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5\text{CuNa}$	$\text{Cu}(\text{MPLH}_1)^+, \text{NaNO}_3$
	422,10	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{MPLH}_1)^+, \text{MPL}$
	483,02	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}_2$	$\text{Cu}(\text{MPLH}_1)^+, \text{Cu}(\text{MPLH}_2)$
	546,01	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_7\text{Cu}_2$	$\text{Cu}(\text{MPLH}_1)^+, \text{Cu}(\text{MPLH}_2), \text{HNO}_3$
	567,99	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_7\text{Cu}_2\text{Na}$	$\text{Cu}(\text{MPLH}_1)^+, \text{Cu}(\text{MPLH}_2), \text{NaNO}_3$
	724,02	$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cu}_3$	$\text{Cu}(\text{MPLH}_1)^+, 2 \text{ Cu}(\text{MPLH}_2)$
B	504,99	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}_2\text{Na}$	$2 \text{ Cu}(\text{MPLH}_2), \text{Na}^+$
	598,98	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_7\text{Cu}_2\text{Na}_2$	$2 \text{ Cu}(\text{MPLH}_2), \text{NaNO}_3, \text{Na}^+$
	674,95	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Cu}_2\text{Na}_3$	$2 \text{ Cu}(\text{MPLH}_2), 2 \text{ NaNO}_3, \text{Na}^+$
C	242,01	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{MPLH}_1)^+$
	326,99	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5\text{CuNa}$	$\text{Cu}(\text{MPLH}_1)^+, \text{NaNO}_3$
	422,10	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{MPLH}_1)^+, \text{MPL}$

Quelque soit le rapport étudié, l'hypothèse de la formation de complexes de type 1:1 émise lors de l'étude protométrique, est confirmée par cette technique.

II.3.a.3. Caractérisation des complexes de cuivre par spectrophotométrie UV-visible

Afin de compléter les résultats de l'étude protométrique, nous avons réalisé un suivi spectrophotométrique de solutions de ligand en présence de cuivre pour des rapports de 1, 2 et 4, dans les mêmes conditions que les titrages protométriques.

Les valeurs de l'absorbance, corrigées au préalable de l'effet de dilution, permettent de calculer le coefficient d'extinction molaire moyen de la solution noté $\bar{\epsilon}$.

$\bar{\epsilon}$ est défini par la relation : $\bar{\epsilon} = \frac{A}{l \times C}$ avec A : absorbance, l : longueur de la cuve (en cm) et

C : concentration du métal dans la solution (en mol.L⁻¹).

La figure 14 représente l'évolution des spectres $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ d'une solution de rapport [L]/[M] égal à 1, les concentrations en métal et en ligand étant égales à 4.10⁻³ mol.L⁻¹.

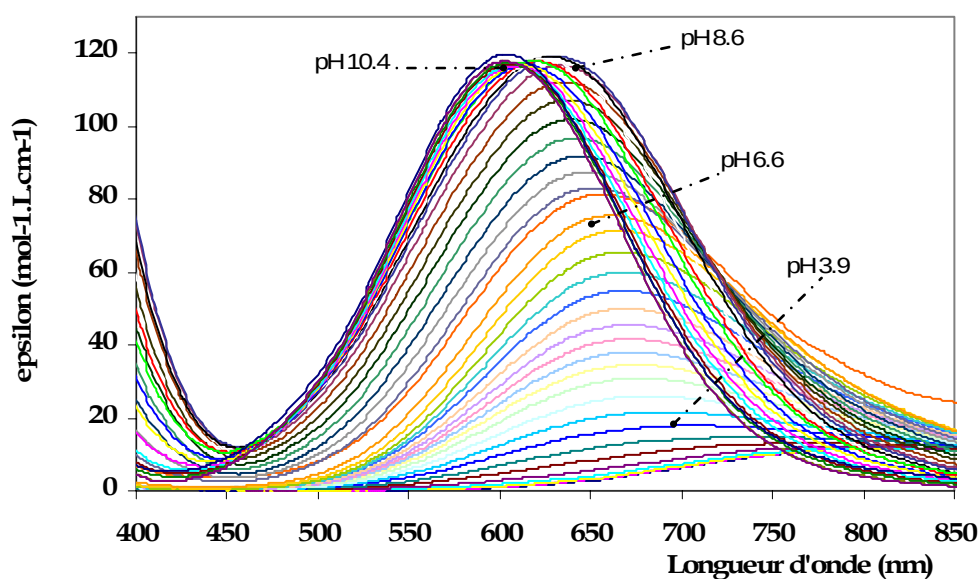


Figure n°14. Spectres électroniques à pH variable du système Cu²⁺/MPL (milieu NaNO₃ 0,1 mol.L⁻¹, [L]=4.10⁻³ mol.L⁻¹, [M²⁺]=4.10⁻³ mol.L⁻¹)

Pour des pH inférieurs à 3,9, l'absorbance est principalement due aux ions Cu²⁺ dont la longueur d'onde maximum $\lambda_{\max}$ est estimée à environ 800 nm. L'addition de base provoque une augmentation de l'absorbance et un déplacement du maximum d'absorbance vers les faibles longueurs d'onde jusqu'à pH 6,6. Entre pH 6,6 et 8,6, la présence d'un point isobestique à 700 nm traduit l'existence de deux espèces absorbantes. Pour des pH compris entre 8,6 et 10,4, le spectre se déplace vers les longueurs d'onde plus faibles mais l'absorbance reste pratiquement constante : à pH 10,4, le spectre présente une bande d'absorption dont la longueur d'onde maximum $\lambda_{\max}$ se situe à environ 600 nm et le coefficient d'extinction molaire $\bar{\epsilon}$ vaut environ 120 mol⁻¹. L.cm⁻¹.

L'influence du rapport $[L]/[M]$ sur les équilibres de complexation est mise en évidence en représentant les variations de la longueur d'onde du maximum d'absorbance $\lambda_{\max}$ en fonction du pH (figure 15). Classiquement, de telles courbes permettent de faire apparaître des paliers correspondants aux domaines de prédominance des espèces majoritaires. Cette méthodologie est bien adaptée à l'analyse de la complexation des ions Cu^{2+} car une seule transition électronique apparaît dans le domaine du visible.

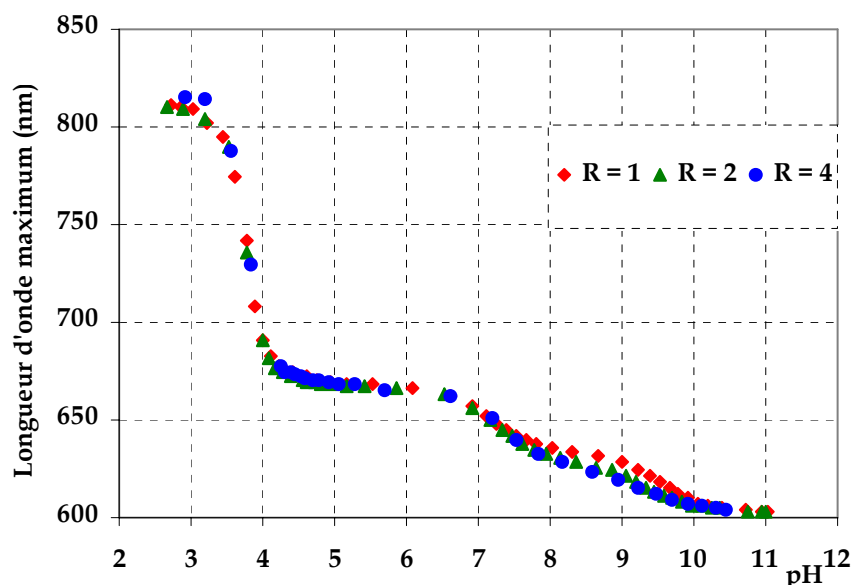


Figure n°15. Evolution de la longueur d'onde du maximum d'absorbance en fonction du pH à différents rapports $[L]/[M]$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L⁻¹, $[L]=4.10^{-3}$ mol.L⁻¹)

D'une manière générale, les courbes $\lambda_{\max} = f(\text{pH})$ présentent trois paliers à 670, 635 et 605 nm. Le premier palier est compris dans le domaine de pH de 4,5 à 6,5, le second palier s'étend de pH 8 à 9 et le troisième palier se situe à des pH supérieurs à 10. En se basant sur l'analyse qualitative des courbes de neutralisation, nous pouvons attribuer ces paliers respectivement à la formation majoritaire des espèces de stœchiométrie CuLH_1 , CuLH_2 et CuLH_3 dans les trois domaines de pH considérés.

La principale information que nous pouvons déduire de ce graphe est la bonne superposition des courbes, ce qui indique que les espèces formées en solution sont identiques quelque soit le rapport $[L]/[M]$. Cette étude permet donc de confirmer la formation majoritaire de complexes de type 1:1, hypothèse déduite des études protométriques et de spectrométrie de masse.

En complément de ces techniques, l'analyse de solutions Cu(II)-MPL par résonance paramagnétique électronique, détaillée ultérieurement (cf paragraphe II.3.d.2.), confirme la stoechiométrie des complexes par la présence de quatre raies dans la structure hyperfine des spectres obtenus à différents rapports.

II.3.b. Etude des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{S}(-)\text{-N}-(2\text{-diméthylaminoéthyl})\text{lactamide DMAEL et } \text{Cu}^{2+}/\text{S}(-)\text{-N}-(3\text{-diméthylaminopropyl})\text{lactamide DMAPL}$

II.3.b.1. Etude protométrique

Nous avons effectué des titrages protométriques du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAEL}$ dans les mêmes conditions de concentration que celles utilisées pour l'étude du système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$. Nous avons observé l'apparition d'une phase précipitée lorsque le pH est supérieur à 5. Ce précipité se dissout ensuite progressivement lorsque le pH augmente et la solution redevient homogène au delà de pH 7. Nous avons isolé ce précipité et réalisé un spectre infrarouge : le spectre obtenu correspond à l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$. La formation de ce précipité ne permet pas d'exploiter quantitativement les courbes de neutralisation obtenues.

La figure 16 représente les courbes de neutralisation du ligand seul et en présence d'ions Cu^{2+} pour des rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ de 2 et 4. La zone de pH correspondant à l'apparition d'une phase précipitée est représentée en points ronds.

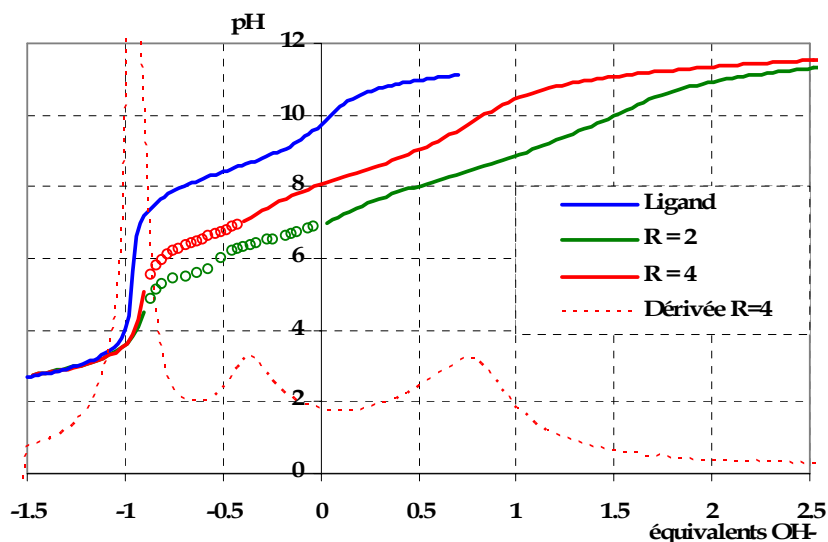
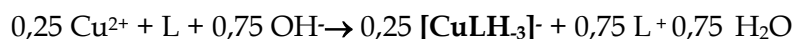


Figure n°16. Courbes de neutralisation et courbe dérivée du système Cu^{2+} /DMAEL à différents rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3]=6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]=4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

La courbe de neutralisation du système Cu^{2+} /DMAEL, dans un rapport $R = 4$, présente deux inflexions marquées pour -1 et 0,75 équivalents de base versé. L'inflexion située à pH 5,6 (à -1 équivalent OH^-) correspond à la neutralisation de l'acide nitrique en excès. Celle située à pH 9,7 (à 0,75 équivalents OH^-) peut être attribuée à la formation de l'espèce CuLH_3 selon le schéma réactionnel suivant :



Nous aboutissons aux mêmes conclusions dans le cas de la courbe de neutralisation obtenue avec un rapport $R = 2$.

Nous avons été confronté au même problème dans le cas du ligand DMAPL : pour des rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ égaux à 2 et 4, nous avons observé une phase précipitée à partir de pH 6, celle-ci se redissout complètement pour des pH supérieurs à 9. En milieu alcalin, nous avons également mis en évidence la formation majoritaire de l'espèce CuLH_3 .

II.3.b.2. Etude spectrophotométrique

Une étude par spectrophotométrie UV-visible a été menée sur ces systèmes dans les mêmes conditions expérimentales que celles du système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$. Nous avons représenté, sur la figure 17, la longueur d'onde du maximum d'absorbance λ_{max} en fonction du pH pour le système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAEL}$, et ceci en considérant les rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ égaux à 1, 2 et 4.

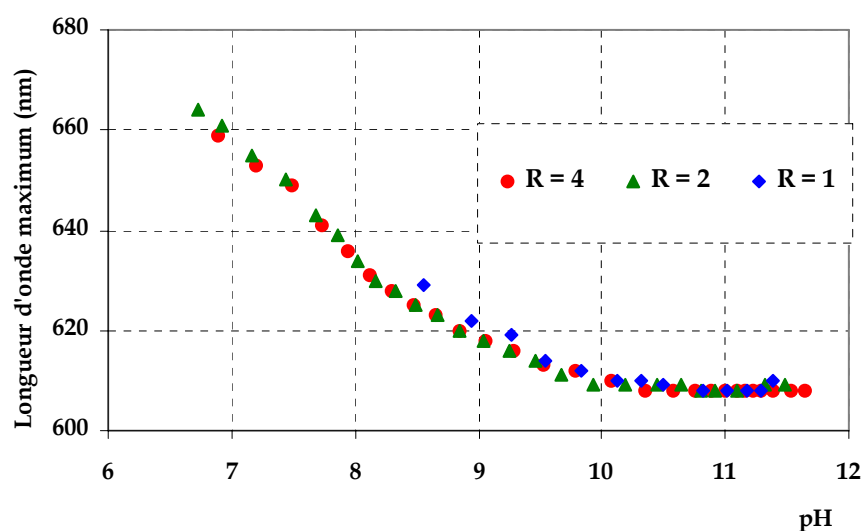


Figure n°17. Evolution de la longueur d'onde du maximum d'absorbance en fonction du pH à différents rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

On remarque la formation d'un palier, en milieu alcalin, vers 610 nm correspondant à la formation de l'espèce CuLH_3 . Les courbes se superposent quelque soit le rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$, ce qui est en faveur de la formation de complexes de stoechiométrie 1:1.

II.3.c. Modélisation thermodynamique des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{ligand Lactamide}$

II.3.c.1. Constantes globales de formation des complexes de cuivre

Dans le cas du ligand MPL, les espèces introduites lors du calcul, dans le programme d'affinement PROTAF, sont les complexes mis en évidence par l'analyse qualitative des courbes de neutralisation, soient les complexes CuLH_1 , CuLH_2 et CuLH_3 . La constante de protonation de l'espèce LH^+ ainsi que les constantes de formation des espèces hydroxylées

du cuivre $\text{Cu}(\text{OH})^+$ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ sont également introduites. Les constantes globales de formation de ces deux espèces hydroxylées ont été prises égales à $\log\beta_{10-1} = -7,68$ pour $\text{Cu}(\text{OH})^+$ et $\log\beta_{20-2} = -10,54$ pour $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ($I = 0,1$; $T = 25^\circ\text{C}$) d'après la compilation « Critical Stability Constants »^[NIS95]. L'affinement est réalisé simultanément sur un ensemble de cinq titrages protométriques afin d'obtenir des valeurs de constantes de formation homogènes. La figure 18 illustre la qualité de l'affinement représenté par la bonne superposition de la courbe calculée avec les points expérimentaux, pour un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 2.

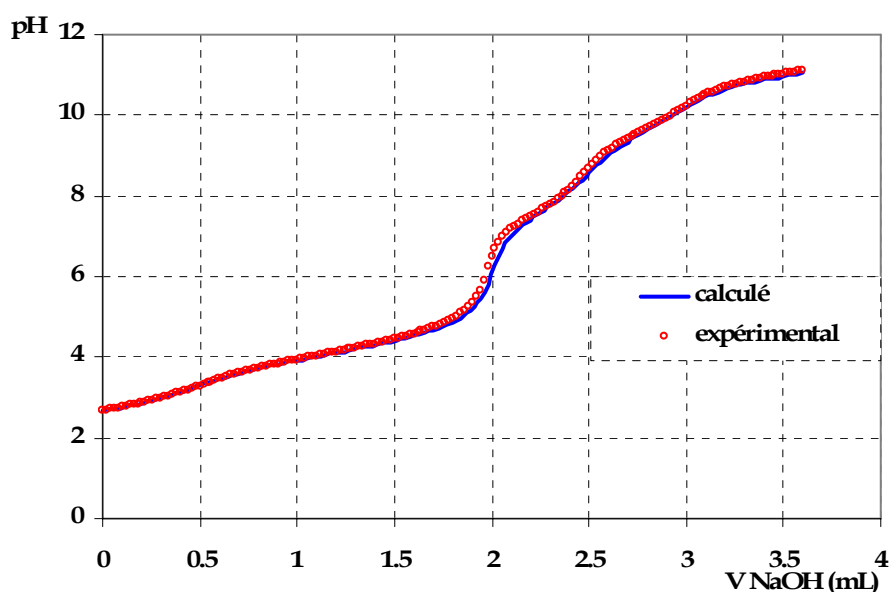


Figure n°18. Courbe de neutralisation affinée du système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

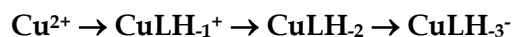
Dans le cas des ligands DMAEL et DMAPL, l'affinement des courbes de neutralisation s'avère délicat en raison de la formation de la phase précipitée et surtout de la difficulté à apprécier précisément le pH pour lequel le précipité est totalement dissout. Pour y remédier, nous avons réalisé des titrages protométriques en présence d'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. La formation d'un complexe soluble $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ empêche la formation d'hydroxyde de cuivre de pH 5 à 7 mais ne limite pas la formation des complexes des systèmes $\text{Cu}(\text{II})/\text{DMAEL}$ et $\text{Cu}(\text{II})/\text{DMAPL}$ plus stables que les complexes oxalato de cuivre. Dans ces conditions, il est possible d'exploiter quantitativement les courbes de neutralisation sur une gamme de pH de 2,5 à 11,5. Il était nécessaire de déterminer au préalable la constante d'acidité de l'ion oxalate HC_2O_4^- ainsi que les constantes de formation des complexes CuC_2O_4 et $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$. Elles ont

été déterminées dans nos conditions expérimentales à partir de titrages protométriques et sont reportées dans le tableau 4.

Tableau n°4. Constantes de formation de l'ion oxalate et des complexes oxalato de cuivre à 25°C et à force ionique 0,1

	HC ₂ O ₄ ⁻	CuC ₂ O ₄	Cu(C ₂ O ₄) ₂ ²⁻
mlh	011	110	120
log β _{mlh}	3,81 (2)	5,51 (2)	9,28 (2)

A partir de l'exploitation des courbes de neutralisation, nous avons émis une hypothèse de séquence de complexation correspondant à la formation de complexes mononucléaires dans le cas des trois ligands et ce, quelque soit le rapport [L]/[M] étudié :



Quelque soit le ligand étudié, la complexation du cation métallique implique la déprotonation de l'azote amidique^[CON65,MAS67,NAW67]. Le complexe formé est alors noté CuLH₁, les complexes CuLH₂ et CuLH₃ formés à des pH plus élevés résultent de déprotonations supplémentaires de molécules d'eau et/ou du groupement hydroxyle du ligand.

Nous avons volontairement introduit d'autres espèces de type Cu₂L ou CuL₂ mais, soit le calcul ne converge pas, soit la courbe calculée ne se superpose pas à la courbe expérimentale ce qui n'améliore pas la qualité de l'affinement. Les meilleurs affinements des courbes sont donc obtenus en faisant intervenir seulement les trois espèces mononucléaires. Les valeurs des logarithmes de leurs constantes globales de formation sont rassemblées dans le tableau 5. Parallèlement, nous avons affiné les spectres des titrages réalisés par spectrophotométrie UV-visible, les constantes de formation déterminées par le code de calcul Hyperquad sont également mentionnées en italique dans le tableau. La bonne adéquation des valeurs obtenues par les deux techniques confirme la validité du modèle chimique proposé.

Les constantes de formation de chaque espèce sont définies par les équilibres suivants :

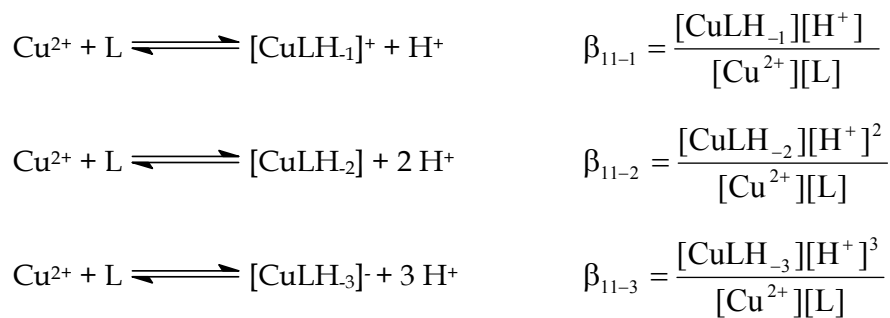


Tableau n°5. Logarithmes des constantes globales de formation des complexes Cu(II)/ lactamides

	$\log \beta_{11-1}$	$\log \beta_{11-2}$	$\log \beta_{11-3}$
MPL	-1,47 (1)	-8,98 (1)	-18,61 (2)
	-1,45 (2)	-9,01 (1)	-18,93 (1)
DMAEL	-1,81 (2)	-10,44 (1)	-19,96 (1)
	-1,90 (1)	-10,21 (2)	-20,05 (3)
DMAPL	-1,80 (3)	-11,46 (2)	-21,81 (3)
	-1,82 (2)	-11,50 (1)	-22,03 (2)

II.3.c.2. Courbes de répartition et pouvoir complexant

Le programme Hyss permet de tracer les courbes de répartition des espèces complexes à partir de leurs constantes de formation introduites dans le calcul (exemple figure 19) et ainsi, de visualiser les domaines de prédominance des différentes espèces en fonction du pH.

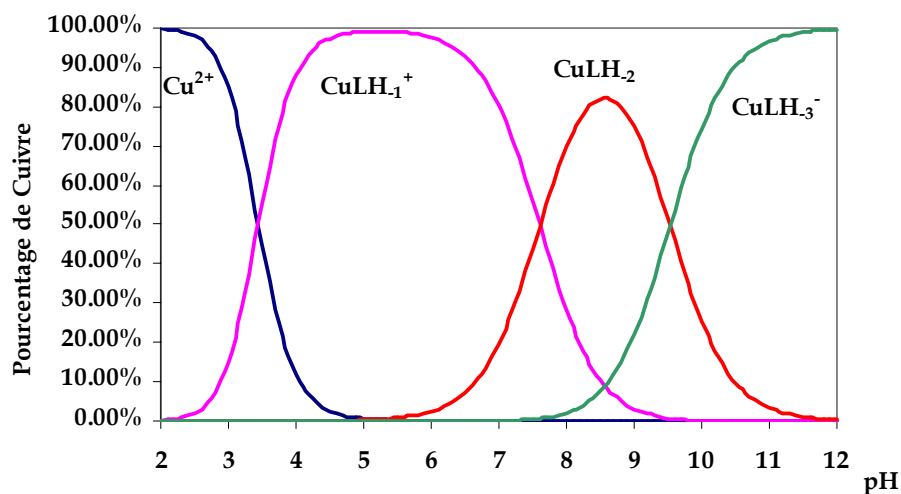


Figure n°19. Courbes de répartition du système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]=4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Afin de comparer le pouvoir complexant des trois ligands, nous avons calculé la fraction de métal libre restant en solution en utilisant le programme Hyss. Ce calcul est réalisé entre pH 9 et pH 11, zone de pH où le précipité d'hydroxyde de cuivre est complètement dissout. Les valeurs de la fraction de métal libre sont regroupées dans le tableau 6.

Tableau n°6. Logarithmes de la fraction de métal libre $\log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}} / [\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}})$

	pH 9	pH 11
MPL	-5,60	-10,88
DMAEL	-4,17	-9,53
DMAPL	-3,35	-7,47

Pour un même pH, plus la fraction de métal libre est faible plus le pouvoir complexant est fort ; celui-ci décroît donc dans l'ordre : $\text{MPL} > \text{DMAEL} > \text{DAPL}$

II.3.c.3. Conclusions

D'après l'ensemble des résultats obtenus précédemment, il ressort de l'étude protométrique des trois systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{ligand}$ Lactamide les points essentiels suivants :

- quelque soit le rapport $[L]/[M]$ étudié, les complexes formés sont de type 1:1,
- la complexation implique la déprotonation de l'azote amidique,
- le ligand MPL forme des complexes plus stables avec le cuivre par comparaison avec les ligands DMAEL et DMAPL.

La présence d'un azote pyridinique sur la chaîne latérale peut expliquer la stabilité plus importante des complexes avec le ligand MPL. Pour étayer cette hypothèse, on peut citer les travaux de Kim *et al.*,^[KIM96,KIM98] ainsi que Martell *et al.*,^[BED82,HAR78,TIM82] qui ont montré que les constantes de stabilité des éléments de la première série de transition avec des ligands pyridiniques sont plus fortes que celles de leurs analogues polyamines, cette stabilité pouvant être attribuée à la liaison π entre les orbitales π ou π^* de la pyridine et les orbitales d des ions métalliques^[HAR78,KIM98].

Les ligands Lactamides possèdent plusieurs atomes d'oxygène et d'azote électrodonneurs et, c'est dans le but de déterminer le nombre et la nature des atomes autour du cation métallique que nous avons entrepris une étude structurale en solution aqueuse.

II.3.d. Caractérisation structurale des complexes des systèmes Cu^{2+} /ligand Lactamide

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation permettant d'obtenir des informations d'ordre structural. De même, la résonance paramagnétique électronique a apporté des informations sur les atomes coordonnant le cation métallique mais également sur la géométrie des complexes. Le chromophore a ainsi pu être défini en comparant les paramètres spectraux à ceux trouvés dans la littérature.

II.3.d.1. Spectrophotométrie UV-visible

Grâce à l'affinement des spectres électroniques expérimentaux, le programme Hyperquad a permis de tracer les courbes théoriques d'absorption molaire $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ présentées sur la figure 20 dans le cas du ligand MPL et ce, pour chacune des espèces considérées dans le calcul.

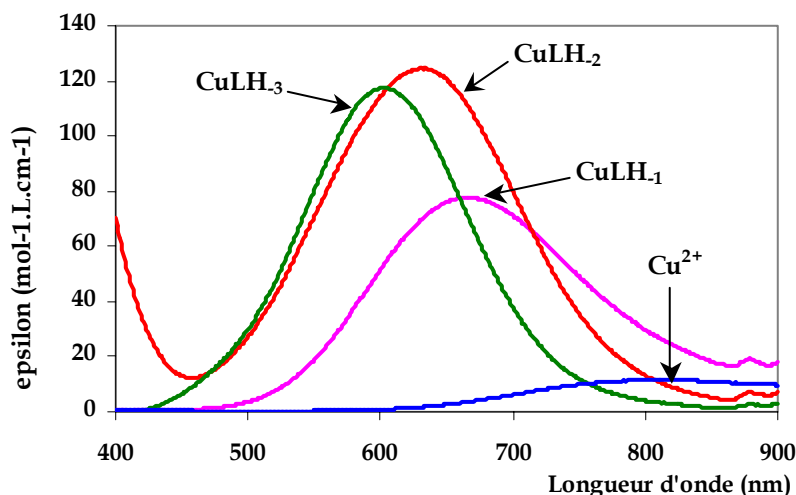


Figure n°20. Spectres d'absorption molaire calculés des complexes de cuivre avec le ligand MPL (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire maximums se situent autour de 650 nm ($\bar{\epsilon} \approx 80 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) pour CuLH_1 , 620 nm ($\bar{\epsilon} \approx 127 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) pour CuLH_2 et 605 nm ($\bar{\epsilon} \approx 120 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) pour CuLH_3 .

L'allure des spectres est fortement influencée par l'environnement autour du cation métallique. La bande de transfert de charge principalement due au ligand^[HAT70] se situe en dessous de 450 nm. Dans la région du visible, la bande d'absorption correspond à la transition électronique mettant en jeu uniquement des orbitales d. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire comprises entre 80 et 127 $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$ sont caractéristiques d'une géométrie pyramide à base carrée pour l'ion Cu^{2+} , comparativement à celles trouvées dans la littérature^[HAT70,HAT87,MUR97]. Les valeurs de la longueur d'onde du maximum d'absorbance λ_{max} des complexes, de 600 à 650 nm, sont en accord avec la coordination des deux atomes d'azote amidique (N_{amide}) et pyridinique (N_{pyr}) d'après de nombreux auteurs qui ont mené des travaux sur des complexes de cuivre-peptides^[KOW03,SAN01,VAR00].

Nous avons procédé à des études similaires avec les ligands DMAEL et DMAPL. Les valeurs de longueur d'onde λ_{max} et de coefficient d'extinction molaire de chaque système sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau n°7. Paramètres spectroscopiques UV-visible des complexes de cuivre

	MPL $\lambda_{\max}(\text{nm})/\bar{\epsilon}(\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	DMAEL $\lambda_{\max}(\text{nm})/\bar{\epsilon}(\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	DMAPL $\lambda_{\max}(\text{nm})/\bar{\epsilon}(\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$
CuLH ₁	650/80	660/80	-
CuLH ₂	620/127	630/138	655/75
CuLH ₃	605/120	608/143	613/80

Les valeurs obtenues sont à peu près identiques dans le cas des ligands MPL et DMAEL ; elles diffèrent au niveau du coefficient d'extinction molaire pour le ligand DMAPL mais nous pouvons néanmoins affirmer que les complexes de cuivre formés avec les trois ligands lactamides ont la même géométrie.

II.3.d.2. Résonance Paramagnétique Electronique

Nous avons réalisé des spectres RPE sur des solutions de complexes formés avec les trois ligands, et à différents pH correspondant à la prédominance des espèces CuLH₁, CuLH₂ et CuLH₃. Nous avons ajouté quelques gouttes de glycérol dans chaque échantillon avant chaque mesure. Les spectres ont été enregistrés à une température de 100 K. Sur la figure 21 sont représentés les spectres dans le cas du ligand DMAEL pour un rapport [L]/[M] égal à 2.

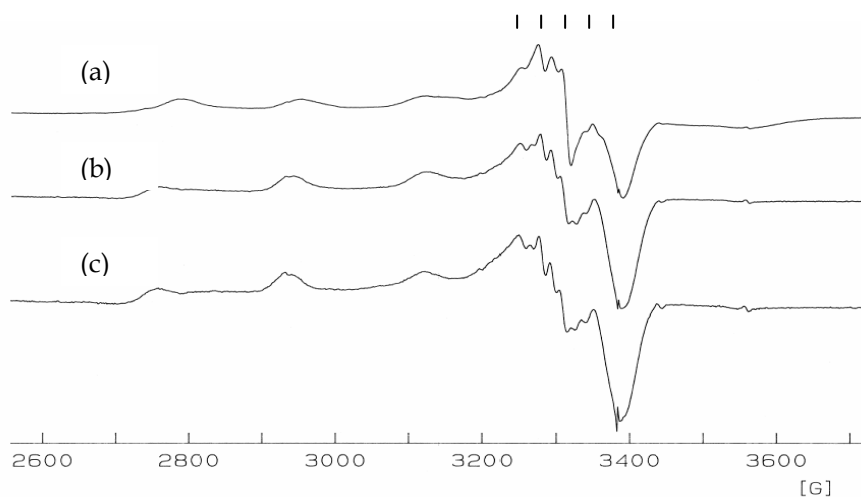


Figure n°21. Spectres RPE des complexes Cu²⁺-DMAEL (milieu NaNO₃ 0,1 mol.L⁻¹, [L]=4.10⁻³ mol.L⁻¹, [M²⁺]=2.10⁻³ mol.L⁻¹) (a) pH 11, (b) pH 9, (c) pH 7

Des informations structurales sont déduites à partir de l'allure des spectres et des valeurs des paramètres g et A .

Nous observons un signal de quatre raies équidistantes et de même intensité dans la région hyperfine dont l'une est masquée dans la région perpendiculaire. Cette allure est caractéristique de complexes mononucléaires. Dans la région superhyperfine, la présence de cinq raies indique une coordination par deux atomes d'azote (le spin nucléaire I de l'azote vaut 1 et on doit observer $2nI+1$ raies avec n le nombre d'atomes). Afin de mettre en évidence la géométrie des espèces formées en solution, les paramètres spectraux caractéristiques $g_{//}$, $g_{\perp}$ et $A_{//}$ sont rassemblés dans le tableau 8 pour les complexes formés avec chaque ligand.

Tableau n°8. Paramètres spectraux RPE des complexes de cuivre en solution aqueuse

		$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}$ (10^{-4} cm^{-1})	$g_{//}/A_{//}$ (cm)
MPL	CuLH ₁	2,26	2,06	173	130
	CuLH ₂	2,24	2,05	193	116
	CuLH ₃	2,24	2,06	188	119
DMAEL	CuLH ₃	2,24	2,05	198	113
DMAPL	CuLH ₃	2,23	2,05	173	129

Les paramètres spectraux sont en accord avec une géométrie pyramide à base carrée par comparaison avec ceux obtenus pour les complexes formés avec des ligands pentadentates étudiés par MacLachlan^[McL95] ($g_{//}=2.24$, $g_{\perp}=2.06$ et $A_{//}=179.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Ils sont également très proches de ceux trouvés dans le cas du système modèle cuivre-bléomycine étudié par Brown et al.^[BRO86] ($g_{//}=2.06$, $g_{\perp}=2.22$ et $A_{//}=84.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

Le rapport $g_{//}/A_{//}$ reflète la distorsion des complexes de cuivre^[SAK79]. En effet, des valeurs inférieures à 135 cm sont observées pour des structures carrées planes ou faiblement distordues, alors que celles supérieures à 150 cm sont rencontrées pour des composés présentant une distorsion tétraédrique importante. Nous pouvons alors comparé nos valeurs avec celles de Ray et al.^[RAY94] ($g_{//}/A_{//}= 130 \text{ cm}$) dont les travaux ont porté sur des complexes de cuivre avec des ligands dérivés comportant des fonctions '2-pyridine carboxamide'.

Dans notre cas, la faible valeur obtenue du facteur $g_{//}/A_{//}$ (113 à 130 cm) et la valeur élevée de $A_{//}$ correspondraient alors à des complexes pentacoordonnés de géométrie pyramide à base carrée.

II.3.d.3. Discussion générale

Les principaux résultats obtenus pour les systèmes Cu^{2+} /ligand Lactamide à l'aide des techniques de caractérisation thermodynamique et structurale sont les suivants :

- la complexation du cuivre (II), en solution aqueuse, implique la formation de trois complexes mononucléaires CuLH_1 , CuLH_2 et CuLH_3 dont la stabilité a pu être déterminée par protométrie et par spectrophotométrie UV-visible. Les faibles variations des paramètres spectraux en fonction du pH sont en accord avec une déprotonation successive plutôt que la chélation d'un nouveau ligand.
- la position des bandes d'absorption d-d observées par spectrophotométrie UV-visible ainsi que les paramètres spectraux RPE laissent supposer que le cuivre est pentacoordonné, la géométrie du complexe étant pyramidale à base carrée avec un chromophore CuN_2O_3 .

Dans le cas du ligand MPL, le cuivre serait lié à l'atome d'azote amidique déprotoné, à l'azote pyridinique et à l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle. Le complexe CuLH_1 formé posséderait deux cycles à cinq chaîons, la coordinence du cuivre étant alors complétée par deux molécules d'eau. Les complexes de cuivre formés avec les deux autres ligands possèderaient le même mode de coordination en considérant l'azote de la fonction amine, le complexe de cuivre avec le ligand DMAPL possédant alors un cycle à cinq et un cycle à six chaîons.

La figure 22 représente un schéma des hypothèses structurales les plus plausibles en se basant sur les résultats des études spectroscopiques d'une part et, sur l'analyse structurale d'un complexe Cu(II) -ligand MPL obtenu à l'état solide, décrite ultérieurement, d'autre part. Seule l'espèce CuLH_1 est présentée dans le cas des ligands MPL, DMAEL et DMAPL. Les molécules d'eau (omisées volontairement sur le schéma) viennent compléter la coordinence du cuivre et nous pouvons en déduire les structures des deux autres espèces qui sont formées par déprotonation de molécules d'eau et/ou du groupement hydroxyle.

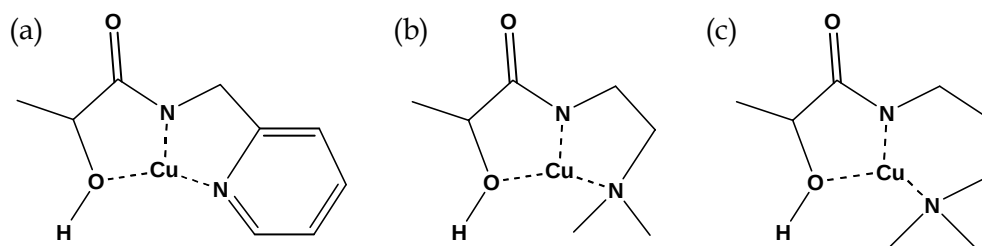


Figure n°22. Hypothèses de structure avec les ligands (a) MPL, (b) DMAEL, (c) DMAPL

Ces informations structurales sont basées principalement sur des paramètres que nous avons comparés à ceux déterminés sur des ligands voisins des nôtres, comportant notamment des fonctions carboxamides et étudiés par différents auteurs^[CHA96,ROW01]. L'étude des complexes à l'état solide permet de confirmer les hypothèses de structures émises.

II.4.COMPLEXES DE CUIVRE A L'ETAT SOLIDE

II.4.a. Synthèse des complexes

II.4.a.1. Protocole expérimental

A 40 mL d'une solution éthanolique contenant 10^{-3} mole de ligand est ajouté goutte à goutte 10^{-3} mole de perchlorate de cuivre hexahydraté dissous dans 10 mL d'éthanol. Le précipité formé est dissous par quelques gouttes d'eau. Le mélange est chauffé pendant dix minutes, la solution bleue obtenue est ensuite filtrée et concentrée à température ambiante. Un excès de chlorure ou bromure de tétraéthylammonium ($1,5 \cdot 10^{-3}$ mole) est additionné au filtrat, celui-ci étant ensuite concentré à température ambiante.

Des cristaux bleus apparaissent au bout de trois semaines dans le cas du ligand MPL et des composés solides bleus sous forme de poudre sont obtenus dans le cas des ligands DMAEL et DMAPL.

II.4.a.2. Caractérisation des complexes

Les formules et les analyses élémentaires de ces complexes ainsi que les rendements sont rassemblés dans le tableau 9.

Tableau n°9. Analyses des complexes de cuivre obtenus à l'état solide avec les ligands lactamides

Formule		%C	%H	%N	%Cu	R(%)
[Cu(MPLH ₁)Cl]H ₂ O						60
C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₃ ClCu	calculé	36,6	4,1	9,5	21,5	
	expérimental	36,6	4,3	9,3	21,4	
[Cu(MPLH ₁)Br]H ₂ O						55
C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₃ BrCu	calculé	31,7	3,8	8,2	18,6	
	expérimental	31,5	3,9	8,1	18,3	
[Cu(DMAELH ₁)H ₂ O](ClO ₄).H ₂ O						50
C ₇ H ₁₉ N ₂ O ₈ ClCu	calculé	23,5	5,3	7,8	17,8	
	expérimental	23,7	5,6	7,6	17,5	
[Cu(DMAPLH ₁)H ₂ O](ClO ₄).H ₂ O						45
C ₈ H ₂₁ N ₂ O ₈ ClCu	calculé	25,8	5,7	7,5	17,1	
	expérimental	25,7	5,6	7,6	17,3	

Les spectres infrarouges des complexes font apparaître les bandes caractéristiques des ligands ainsi que les bandes de vibration de l'anion perchlorate (1090 cm⁻¹) lorsque celui-ci est présent dans les complexes. Les principales bandes infrarouges, exprimées en cm⁻¹, des complexes sont données ci-après :

[Cu(MPLH₁)Cl]H₂O (**1**) : 3450-3280 (ν_{OH}) ; 3000-2650 (ν_{C-H}) ; 1600 (ν_{C=O}) ; 1560, 1450 (ν_{pyr}) ; 1565, 1310 (ν_{C-N}, δ_{N-H}).

[Cu(MPLH₁)Br]H₂O (**2**) : 3450-3280 (ν_{OH}) ; 3000-2650 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1600 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1560, 1450 (ν_{pyr}) ; 1565, 1310 ($\nu_{\text{C-N}}$, $\delta_{\text{N-H}}$).

[Cu(DMAELH₁)H₂O](ClO₄).H₂O (**3**) : 3400-3150 ($\nu_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{O-H}}$) ; 2940-2850 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1615 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1565, 1460 (ν_{pyr}) ; 1570, 1310 ($\nu_{\text{C-N}}$, $\delta_{\text{N-H}}$) ; 1091 ($\nu_{\text{ClO}_4^-}$).

[Cu(DMAPLH₁)H₂O](ClO₄).H₂O (**4**) : 3450-3100 ($\nu_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{O-H}}$) ; 2940-2850 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1610 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1570, 1474 (ν_{pyr}) ; 1565, 1310 ($\nu_{\text{C-N}}$, $\delta_{\text{N-H}}$) ; 1090 ($\nu_{\text{ClO}_4^-}$).

La formation des complexes est confirmée par la position de la bande de la fonction amide $\nu_{\text{C=O}}$ située vers 1600 cm⁻¹ que l'on peut comparer à celle des ligands seuls ($\nu_{\text{C=O}} \approx 1650$ cm⁻¹). En effet Martell et Kim^[KIM66] ont montré que cette bande se déplace vers les basses fréquences lorsque l'atome d'azote amidique est déprotoné^[NAK78].

La présence des molécules d'eau dans les complexes est mise en évidence par la bande large observée à environ 3400 cm⁻¹, il peut s'agir de molécules d'eau de cristallisation ou coordonnées au métal.

Une analyse par spectrophotométrie UV-visible des complexes à l'état solide et mis en solution dans le DMF a été réalisée. Les valeurs des longueurs d'onde maximum et des coefficients d'extinction molaire sont les suivantes pour les quatre composés : λ_a (état solide) ; λ_b , ϵ (solution DMF)

(**1**) : $\lambda_a = 660$ nm ; $\lambda_b = 675$ nm, $\epsilon = 93$ mol⁻¹.L.cm⁻¹

(**2**) : $\lambda_a = 660$ nm ; $\lambda_b = 675$ nm, $\epsilon = 92$ mol⁻¹.L.cm⁻¹

(**3**) : $\lambda_a = 630$ nm ; $\lambda_b = 642$ nm, $\epsilon = 88$ mol⁻¹.L.cm⁻¹

(**4**) : $\lambda_a = 640$ nm ; $\lambda_b = 606$ nm, $\epsilon = 35$ mol⁻¹.L.cm⁻¹

Les paramètres spectroscopiques ainsi déterminés sont en accord avec la géométrie proposée dans le cas de l'étude en solution aqueuse.

II.4.b. Diffraction des Rayons X des complexes du ligand MPL

Nous avons obtenu deux composés sous forme de monocristaux, l'un possédant un ligand chloro, l'autre un ligand bromo. Ces composés ont été alors soumis à une analyse

radiocristallographique. La structure représentée sur la figure 23 correspond au complexe $[\text{Cu}(\text{MPLH}_{-1})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$ (les molécules d'eau et les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté).

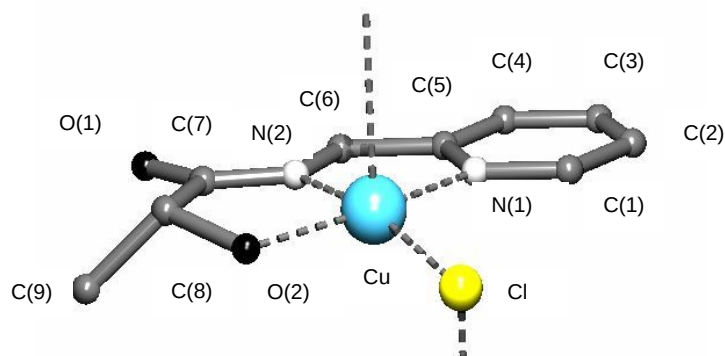


Figure n°23. Structure du monocristal $[(\text{CuMPLH}_{-1})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$

La structure obtenue dans le cas du ligand bromo est similaire, seules les distances interatomiques diffèrent. Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont donnés dans le tableau 10.

Tableau n°10. Longueurs et angles de liaisons des complexes $[\text{Cu}(\text{MPLH}_{-1})\text{X}]\text{H}_2\text{O}$, $\text{X}=\text{Cl}$ ou Br

	$[\text{Cu}(\text{MPLH}_{-1})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{MPLH}_{-1})\text{Br}]\text{H}_2\text{O}$
<i>distances (angströms)</i>		
Cu-N(1)	1,988(2)	1,991(4)
Cu-N(2)	1,911(2)	1,903(4)
Cu-O(2)	1,985(2)	1,993(3)
Cu-X	2,222(5)	2,364(6)
<i>angles (degrés)</i>		
N(1)-Cu-N(2)	82,47(7)	82,7(2)
N(1)-Cu-O(2)	162,44(6)	162,2(1)
N(1)-Cu-X	100,62(5)	100,6(1)
N(2)-Cu-X	167,15(5)	165,9(1)
N(2)-Cu-O(2)	80,64(7)	80,4(1)
X-Cu-O(2)	94,98(4)	94,51(4)

D'après la figure 23, le cuivre est pentacoordonné selon une géométrie pyramidale à base carrée. Il est lié à l'atome du groupement amidique déprotoné (N(2)), à l'atome d'azote pyridinique (N(1)), à l'oxygène du groupement hydroxyle (O(2)) ainsi qu'à deux ligands

chloro. Les ligands chloro occupent le sommet de la pyramide ainsi qu'un des sites équatoriaux et sont situés en pont entre deux atomes de cuivre comme le montre la structure en chaîne représentée sur la figure 24. La distance Cu-Cl_{apical} et la distance inter-monomère Cu-Cu valent respectivement 2,996 et 4,018 Å. La liaison Cu-N_{amide} (1,911 Å) plus courte que la liaison Cu-N_{pyridine} est caractéristique d'un groupement amidique déprotoné^[JUB02]. Les quatre atomes N(1), N(2), O(2) et Cl sont pratiquement coplanaires, l'atome de cuivre étant situé légèrement au dessus du plan.

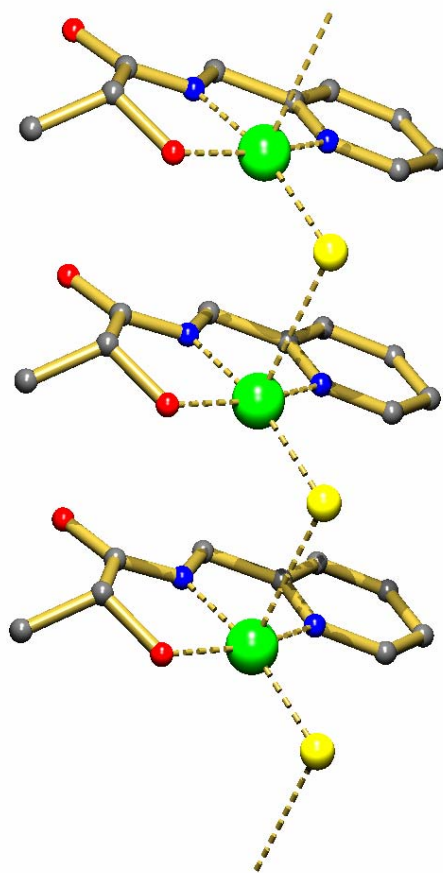


Figure n°24. Structure en chaîne du complexe $[Cu(MPLH-1)Cl]H_2O$

II.4.c. Conclusion

L'étude cristallographique des composés (1) et (2) a permis de conforter l'hypothèse de structure émise en solution aqueuse dans le cas des trois ligands. En solution, le cuivre posséderait, en effet le même mode de coordination, les atomes de chlore sont probablement

remplacés par des molécules d'eau qui se déprotonent alors successivement pour former les espèces CuLH_2 et CuLH_3 (figure 25).

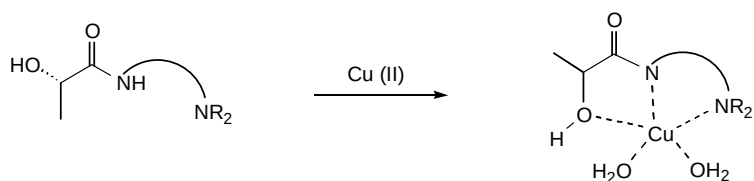


Figure n°25. Complexation du cuivre avec les ligands lactamides

II.5. ETUDE DE LA COMPLEXATION DU NICKEL(II) EN SOLUTION AQUEUSE

II.5.a. Généralités

Le nickel, comme le cuivre, est un cation métallique très utilisé dans l'étude des propriétés complexantes de ligands possédant des fonctions amide et/ou des atomes donneurs d'azote et d'oxygène et ceci en raison de nombreuses applications dans des domaines tels que la catalyse énantiosélective^[SIR01] ou en tant que modèles dans les processus enzymatiques^[SIG88]. De plus, il est connu dans la littérature que les ions Ni^{2+} forment des complexes stables avec des peptides ou des protéines^[KOZ99,THA01,ZER91]. Le ligand MPL était le meilleur candidat pour l'étude de la complexation avec le nickel du fait de son fort pouvoir complexant.

Les techniques expérimentales d'étude sont les mêmes que celles utilisées dans le cas du cuivre (protométrie, spectrophotométrie UV-visible et spectrométrie de masse). Nous n'avons malheureusement pas obtenu de composés définis à l'état solide, nous nous contenterons alors d'émettre des hypothèses sur les structures possibles des complexes solubles à partir de la spectrophotométrie UV-visible en sachant que les géométries que peut adopter le nickel sont principalement octaédrique ou carré plan^[SIG88].

II.5.b. Etude protométrique du système Ni^{2+} /ligand MPL

II.5.b.1. Protocole expérimental

Nous avons réalisé les titrages protométriques en présence d'un excès d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et effectué des titrages de 25 mL de solution par l'hydroxyde de sodium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les concentrations en ligand sont égales à $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. En dessous d'un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 3, nous avons observé une phase précipitée verdâtre correspondant, d'après le spectre infrarouge, à la formation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Nous nous sommes alors limités à l'étude de rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ compris entre 3 et 6,7.

II.5.b.2. Analyse qualitative des courbes de neutralisation

La figure 26 représente les courbes de neutralisation du ligand seul et en présence de métal pour un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ de 3,4.

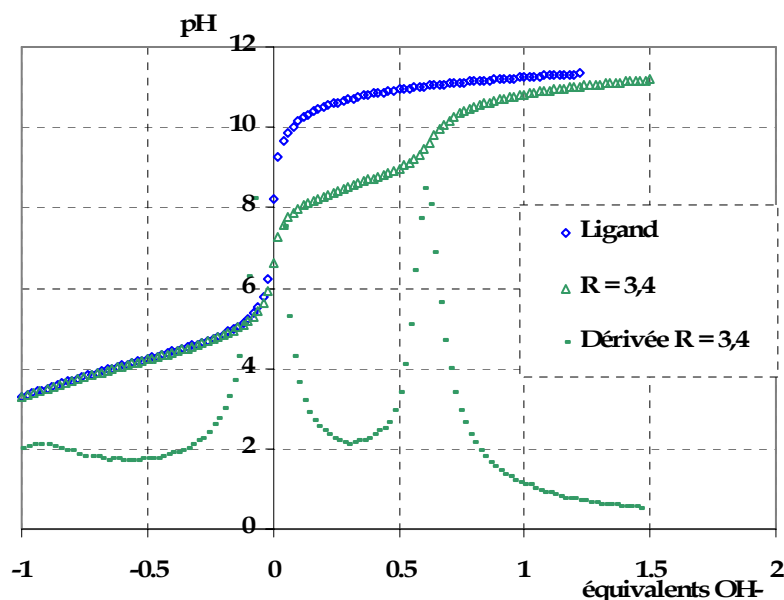
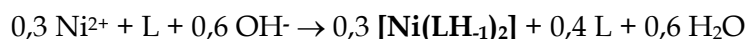


Figure n°26. Courbes de neutralisation et courbe dérivée du système Ni^{2+} /MPL à un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ de 3,4 (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 1,2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Au delà de pH 7, les courbes de neutralisation en absence et en présence de métal ne se superposent plus. On note une inflexion située vers pH 10 pour 0,6 équivalents OH⁻ correspondant à la libération de deux protons par nickel. Nous pouvons émettre l'hypothèse de la formation de l'espèce NiLH₂. Cependant compte tenu du rapport [L]/[M] = 3,4, il est plus probable qu'il s'agisse de l'espèce de stoechiométrie 1:2, Ni(LH₁)₂. Nous pouvons alors proposer le schéma réactionnel suivant :



Cette espèce Ni(LH₁)₂ se forme majoritairement à partir de pH 9. Vers pH 11, le décalage observé entre la courbe du ligand seul et celle en présence de métal indique une libération supplémentaire de protons en accord avec la formation d'un complexe plus déprotoné.

Afin de s'assurer de la validité de ces hypothèses, nous avons utilisé une autre technique, la spectrométrie de masse qui nous renseigne sur les masses molaires et permet ainsi de déterminer les complexes formés.

II.5.b.3. Détermination de la stoechiométrie des complexes par spectrométrie de masse

Les manipulations ont été réalisées sur des solutions de complexes de nickel de rapport [L]/[M] compris entre 4, 5 et 6,7, vers pH 10 où l'on observe le maximum de formation des espèces. Les spectres de masse sont similaires quelque soit le rapport étudié. Nous présentons, sur la figure 27, le spectre de masse en mode positif dans le cas d'un rapport 4.

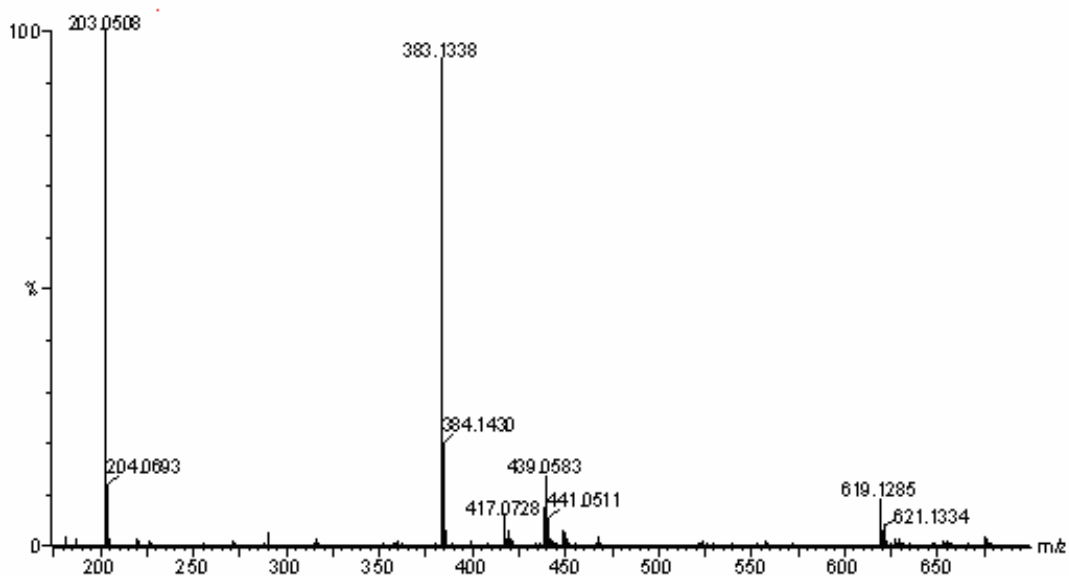


Figure n°27. Spectre de masse ESI-MS des complexes de nickel du ligand MPL (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]=8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Les pics observés à m/z égal 203,1 et 383,1 correspondent respectivement au ligand en présence d'un adduit sodium et au dimère avec un adduit de sodium également. Les complexes de nickel sont identifiés à partir de leur profil isotopique et se situent à m/z 417,1, 439,1 et 619,1. Le tableau 11 rassemble les valeurs des rapports m/z et les attributions des pics.

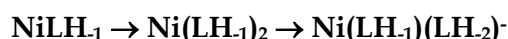
Tableau n°11. Complexes monochargés du système $\text{Ni}^{2+}/\text{MPL}$ détectés par électrospray

m/z	Formule brute	Complexe
203,1	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$	MPL, Na^+
383,1	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{Na}$	$2 \text{ MPL}, \text{Na}^+$
417,1	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{MPLH}_1)_2, \text{H}^+$
439,1	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{NiNa}$	$\text{Ni}(\text{MPLH}_1)_2, \text{Na}^+$
619,1	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6\text{NiNa}$	$\text{Ni}(\text{MPLH}_1)_2, \text{Na}^+, \text{MPL}$

L'hypothèse de la formation des complexes de stoechiométrie 1:2 déterminée par protométrie est validée par cette technique. A partir de ces résultats, nous pouvons considérer que, quelque soit le rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ étudié, l'espèce majoritaire présente en solution est de stoechiométrie $\text{Ni}(\text{LH}_1)_2$.

II.5.b.4. Modélisation thermodynamique

L'ensemble des couples (pH, volume de base), à différents rapports $[L]/[M]$ compris entre 3 et 6,7, est traité par le logiciel Hyperquad, en essayant plusieurs hypothèses de formation de complexes (NiL , NiL_2 , $NiL_3...$). Le meilleur affinement est obtenu en considérant le schéma de complexation suivant :



Les logarithmes des constantes de formation des espèces ainsi calculées sont regroupés dans le tableau 12. De la même façon, les spectres électroniques expérimentaux réalisés en spectrophotométrie UV-visible ont été affinés et les constantes de formation sont indiquées en italique dans le tableau.

Tableau n°12. Logarithmes des constantes globales de formation des complexes $Ni(II)/$ lactamides

	$\log \beta_{11-1}$	$\log \beta_{12-2}$	$\log \beta_{12-3}$
MPL	-6,82 (3)	-11,85 (2)	-23,48 (5)
	-6,45 (2)	-11,95 (2)	-23,75 (3)

Les constantes de stabilité des complexes introduites dans le programme Hyss nous ont permis d'évaluer le pourcentage de formation de chaque espèce en fonction du pH. La figure 28 précise, dans le cas d'un rapport $[L]/[M]$ égal à 4, les domaines de prédominance des complexes $NiLH_1$, $Ni(LH_1)_2$ (noté NiL_2H_2) et $Ni(LH_1)(LH_2)$ (noté NiL_2H_3). L'espèce $NiLH_1$ se forme en faible proportion, n'excédant pas 20% ce qui est en accord avec le rapport $[L]/[M]$ choisi. Le complexe $Ni(LH_1)_2$ est majoritaire à partir de pH 9 et atteint presque 100% de formation vers pH 10-10,5. L'espèce $Ni(LH_1)(LH_2)$ se forme en milieu très alcalin, au delà de pH 11.

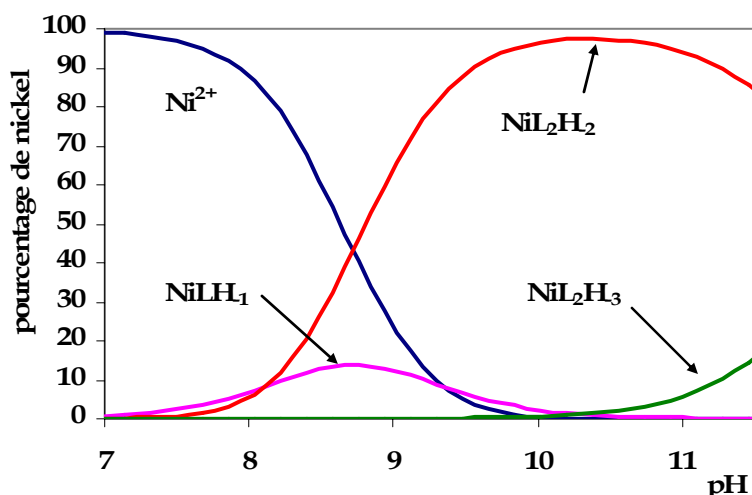


Figure n°28. Courbes de répartition du système Ni^{2+} /MPL (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Le logarithme de la fraction de métal libre à pH 9 est égal à -5,60 dans le cas du cuivre (cf paragraphe II.3.c.2.) et à -2,40 dans le cas du nickel. Le pouvoir complexant du nickel vis-à-vis du ligand MPL est plus faible que celui du cuivre.

II.5.c. Caractérisation structurale des complexes du système Ni^{2+} /ligand MPL

Afin de déterminer les propriétés structurales des espèces, un suivi spectrophotométrique a été réalisé sur une solution de ligand MPL en présence d'ions Ni^{2+} dans un rapport égal à 4. Le pH varie de 4,6 à 11,6 par ajout d'hydroxyde de sodium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Nous avons tracé une quarantaine de spectres pour chaque titrage. L'ensemble des spectres obtenus $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ est présenté sur la figure 29. L'enregistrement des spectres sur le spectrophotomètre Shimadzu n'a pu se faire que sur une gamme de longueurs d'onde comprises entre 300 et 900 nm. Seules les transitions du nickel ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ et ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ ont pu être observées, contrairement à la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ qui se situe entre 1000 et 1100 nm.

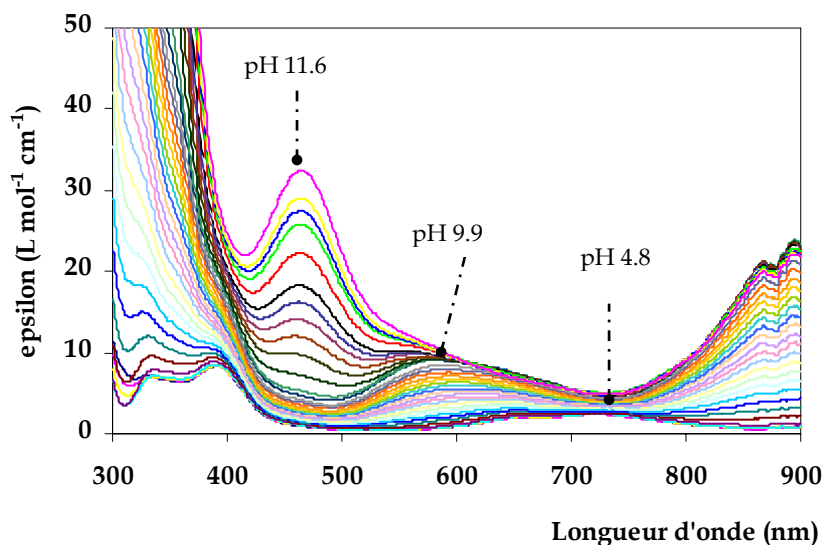


Figure n°29. Spectres électroniques à pH variable du système $\text{Ni}^{2+}/\text{MPL}$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]=8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

A pH 4,8, seuls les ions Ni^{2+} absorbent à une longueur d'onde maximum estimée à environ 720 nm. Lorsque le pH augmente, on observe une bande dont le maximum se situe à 560 nm pour un pH = 9,9 avec un faible coefficient d'extinction molaire de $10 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$, cette bande est attribuée à l'espèce NiL_2H_2 . Ensuite, de pH 10 à pH 11,6, une seconde bande apparaît à une longueur d'onde maximum de 460 nm. Dans cette zone de pH, la solution vire du vert au jaune ce qui est indicatif d'un changement de coordination du nickel et de la formation d'une autre espèce, probablement NiL_2H_3 .

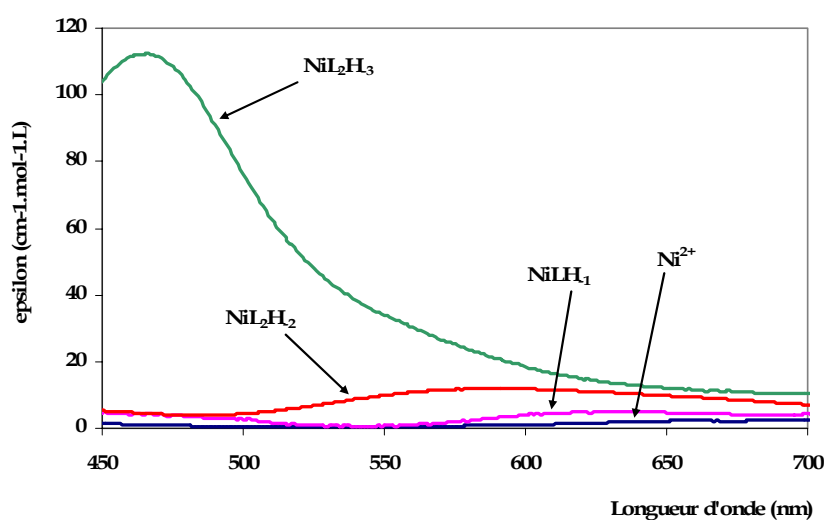


Figure n°30. Spectres d'absorption molaire calculés des complexes de nickel avec le ligand MPL (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]=8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Les géométries probables des espèces NiLH_1 et NiL_2H_2 peuvent être déduites des faibles valeurs du coefficient d'extinction molaire ($10 < \bar{\epsilon} < 35 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) pour lesquelles la géométrie octaédrique du nickel semble être la plus plausible.

Dans le cas du complexe NiL_2H_2 , les atomes d'azote amidique déprotonés et les atomes d'azote pyridinique sont liés. La coordinence du nickel est complétée par deux molécules d'eau, conférant ainsi au nickel une géométrie octaédrique et un chromophore NiN_4O_2 (figure 31).

Pour émettre une hypothèse de structure plausible pour l'espèce NiL_2H_3 , nous nous sommes d'abord appuyés sur les travaux de Lachkar et *al.* [LAC98] qui ont étudié des complexes dinucléaires de nickel et montré, qu'en solution aqueuse, ces complexes de nickel présentaient un équilibre entre une géométrie octaédrique (haut spin) et une géométrie carré plan (bas spin) en passant d'une couleur bleue à jaune respectivement. De plus, d'après Cotton et Wilkinson[COT88], la majorité des complexes de nickel tétracoordonnés possèdent une géométrie carré plan, sont de couleur jaune ou marron et ils présentent une bande d'absorption située entre 450 et 600 nm. La bande observée en spectrophotométrie UV-visible se situe à 460 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $115 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$ (figure 30).

De cette analyse, nous en déduisons que l'espèce qui se forme en milieu alcalin correspondrait à une déprotonation supplémentaire de l'espèce NiL_2H_2 pour former le complexe NiL_2H_3 avec un changement de géométrie du nickel. En effet, l'observation de la solution qui passe du vert au jaune durant le titrage est une indication significative du passage d'un complexe octaédrique (NiL_2H_2) à un complexe de géométrie pyramide à base carrée (NiL_2H_3).

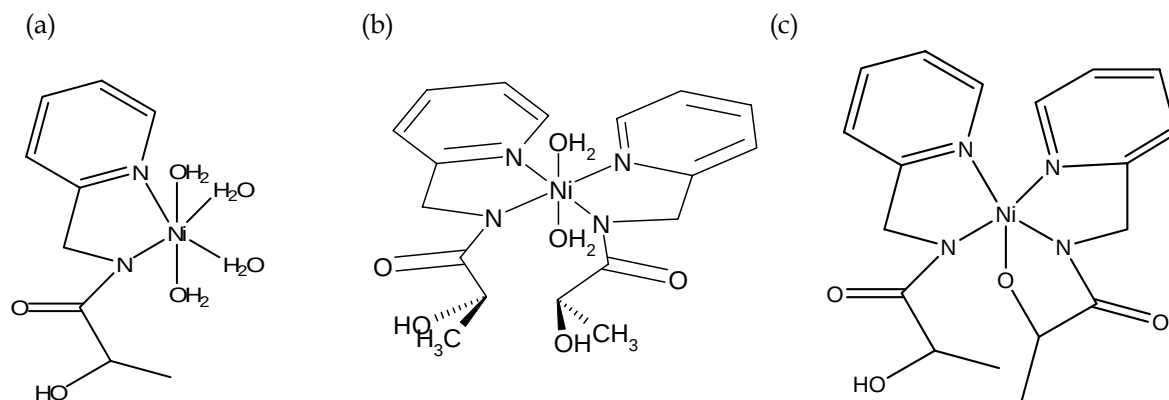


Figure n°31. Hypothèses de structure des espèces (a) NiLH_1 , (b) NiL_2H_2 (c) NiL_2H_3

En résumé, les complexes majoritaires formés en solution aqueuse sont de stœchiométrie 1:1 et 1:2. La formation des complexes de nickel s'effectue par la déprotonation de l'atome d'azote amidique et d'un des groupements hydroxyles dans le cas du complexe NiL_2H_3 . De l'étude spectrophotométrique, nous avons déduit un changement de géométrie du nickel en fonction du pH, l'environnement proposé est octaédrique pour les espèces formées de pH 5 à 10 environ, puis pyramide à base carré pour le complexe NiL_2H_3 formé au delà de pH 11.

II.6.CONCLUSION

Les ligands lactamides présentent, en solution aqueuse, une bonne affinité pour les cations métalliques cuivre(II) et nickel(II). Les complexes, à l'état solide, se sont révélés probants dans le cas du cuivre plus particulièrement avec le ligand MPL. Les complexes obtenus sont mononucléaires. D'autres études de complexation ont été réalisées avec le cobalt(II) cependant la formation d'hydroxyde de cobalt sur une large gamme de pH n'a pas permis d'exploiter les résultats.

Ces résultats obtenus dans le cas des ligands lactamides ont permis par la suite d'expliquer ceux obtenus avec les ligands tartramides.

*LIGANDS DERIVES DE L'ACIDE TARTRIQUE, SYNTHÈSE ET
PROPRIÉTÉS COMPLEXANTES*

III. *LIGANDS DERIVES DE L'ACIDE TARTRIQUE, SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS COMPLEXANTES*

III.1. L'ACIDE TARTRIQUE

III.1.a. Généralités

L'acide tartrique est l'acide du vin et il est produit à environ 35000 tonnes dans le monde. On le trouve principalement dans le raisin sous sa forme naturelle L(+) et son nom systématique est l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque de formule $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$. C'est une molécule polaire, polyfonctionnelle, chirale et optiquement pure. Elle présente également un axe de symétrie C_2 et possède deux carbones de configuration absolue (2R,3R). Les différentes applications de l'acide tartrique se situent au niveau de l'industrie alimentaire en tant qu'acidifiant et antioxydant (boissons, confiseries...), de l'industrie pharmaceutique comme excipient (effervescent...) et dans l'industrie des ciments où il est utilisé comme retardateur de durcissement du plâtre. Néanmoins la principale utilisation de l'acide tartrique reste dans l'industrie vinicole où il est employé pour corriger l'acidité des moûts.

L'acide tartrique est un produit peu onéreux en raison notamment de la concurrence asiatique (Chine). C'est pourquoi il est intéressant de trouver de nouvelles applications de l'acide tartrique et ses dérivés. Les champs d'application en chimie fine sont variés, et les travaux de synthèse asymétrique se sont énormément développés depuis la découverte de Pasteur^[PAS48] sur l'isomérisation optique de l'acide tartrique.

III.1.b. Etudes portant sur des dérivés de l'acide tartrique

L'acide tartrique est utilisé comme agent complexant des cations métalliques ; dans la littérature^[GYL98], plusieurs études ont reporté ces propriétés complexantes vis-à-vis de cations tels que le cuivre, le fer et le zinc. Ces propriétés trouvent une application dans des procédés de dépollution des eaux contaminées.

Le système Cu^{2+} -tartrate a fait l'objet d'études plus approfondies en raison de son intérêt dans les processus catalytiques et biologiques. Néanmoins, les résultats trouvés dans la littérature divergent suivant les auteurs : Ramamoorthy et Manning^[RAM72] ont mis en évidence, par des études potentiométriques, la formation de complexes mononucléaires cuivre(II)-tartrate, alors que Chasteen et Belford^[CHA70] ainsi que Bottari et Vicedomini^[BOT71] proposent la formation de complexes dinucléaires. Les travaux de Chasteen et Belford^[CHA70] sont confortés par l'analyse radiocristallographique d'un composé de stœchiométrie 1:1 présentant une structure dimère de cuivre avec les ions tartrate.

Des dérivés de l'acide tartrique tels que les esters sont à l'origine de ligands chiraux pouvant intervenir dans les réactions asymétriques d'époxydation^[FIN85], de Diels-Alder^[FAL97] ou de cyclopropanation^[LEB03]. De même, la catalyse énantiosélective^[SEE01] est présente sous forme de ligands TADDOLs, molécules complexes dérivées de l'acide tartrique. Des sels d'ammonium quaternaire dérivés de l'acide tartrique^[MAS01] ont également été synthétisés en raison notamment de leurs propriétés amphiphiles et leur activité anti-bactérienne.

Giroux et *al.*^[GIR00] ont synthétisé des ligands mono-amide dérivés de l'acide tartrique à partir d'amines comportant une chaîne alkyle. Un de ces ligands mono-amide, synthétisé à partir d'une chaîne contenant trois carbones a été étudié, en solution aqueuse, en tant que complexant, d'un cation métallique de la famille des lanthanides, le praseodyme(III). Les complexes formés ont été caractérisés par potentiométrie, spectrophotométrie UV-visible et résonance paramagnétique électronique. Les propriétés tensioactives des molécules permettent d'entrevoir leur utilisation dans des procédés d'extraction employant des phases micellaires, comme par exemple l'ultrafiltration.

La structure de l'acide tartrique permet d'envisager la formation de ligands macrocycliques ; Choi et *al.*^[CHO97] ont, en effet, synthétisé des ligands tétra-amide à partir de l'acide tartrique et de la xylylènediamine. De façon surprenante, ces ligands présentent une sélectivité importante vis-à-vis des cations alcalins par contre la formation de complexes avec des cations métalliques divalents n'a pas été démontrée.

Isele et *al.*^[ISE02] ont préparé par condensation de Phillips des ligands tridentates à partir de l'acide tartrique et du diaminobenzène. Ces ligands conservent les centres de chiralité de

l'acide tartrique, et permettent d'obtenir des complexes avec des cations métalliques tels que le cuivre(II), le nickel(II), le cobalt(II) et le zinc(II).

Dans le domaine de la catalyse énantiosélective, Lu et *al.*^[LU84] ont utilisé des ligands tartramides, fonctionnalisés avec une ou deux fonctions amides et une chaîne aliphatique, en tant que catalyseurs dans la réaction d'époxydation asymétrique en présence de $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$.

III.1.c. Intérêt de la complexation de cations métalliques avec des ligands dérivés de l'acide tartrique

Les ligands bis-amide, de par leur fonctionnalisation et la présence de deux fonctions amide, présentent des similarités avec des ligands issus de molécules naturelles telles que la bléomycine, les acides aminés et les peptides. Les propriétés complexantes de ces molécules ont fait l'objet de nombreux travaux^[BRO86,BRO88a,BRO88,FAR84] en raison de leur importance dans les processus biologiques^[MOL76,SIG82,WAL77,WIL72] qui font souvent intervenir des complexes de métaux de transition.

La conclusion que l'on peut tirer de ces travaux est que la fonction amide se coordonne à un cation métallique uniquement en formant un cycle chélaté. Cette spécificité souligne l'importance d'un groupement 'activateur', associé à la fonction amide, et permettant de former suivant sa position dans la molécule des cycles à cinq ou six chaînons. Les études ont montré que les ligands possédant comme 'groupements activateurs' des fonctions amine, pyridine, pyrimidine ou imidazole^[BRO00,CHA96] ont un pouvoir complexant élevé, notamment vis-à-vis des ions Cu^{2+} .

Pour la compréhension de certaines réactions biomimétiques (modélisation de sites actifs de métalloenzymes^[FEN02], transport de petites molécules^[MUR01], catalyse oxydative ^[GAM01a]), de nombreuses études ont été réalisées sur des ligands pouvant coordonner plusieurs cations métalliques. On peut citer par exemple les travaux menés sur les complexes dinucléaires de cuivre à partir de ligands comportant deux fonctions 'pyridine carboxamide' ^[JAI04,KUR01,MUR97,ROW01].

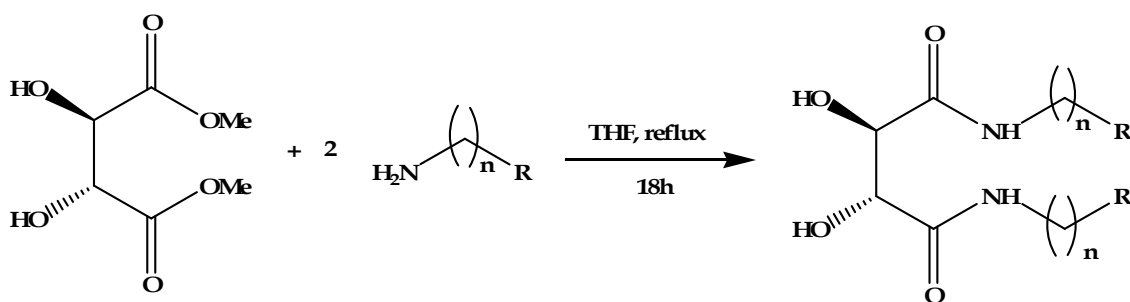
III.2. SYNTHÈSE ET ÉTUDE PROTOMETRIQUE DES LIGANDS

III.2.a. Synthèse des ligands

III.2.a.1. Protocole expérimental

Les ligands tartramides ont été synthétisés à partir de l'ester (R, R)-(+)-tartrate de diméthyle et d'amines fonctionnalisées en utilisant la réaction d'aminolyse des esters^[SEE77]. Cette méthode consiste à faire réagir un excès d'amine sur l'ester pour former l'amide correspondant. Les produits obtenus peuvent être purifiés par simple recristallisation et les rendements sont satisfaisants, de l'ordre de 90%.

✓ Réaction de synthèse générale pour la préparation des tartramides



Le mode opératoire utilisé pour la synthèse de chaque ligand est identique, seuls diffèrent les solvants utilisés pour la recristallisation ainsi que le volume de THF nécessaire à la dissolution des réactifs.

✓ Mode opératoire général

Les réactifs de départ, ester (1 équivalent) et amine (2,8 équivalents), sont mélangés dans un ballon muni d'un réfrigérant et placé sous argon. Un certain volume de THF anhydre, préalablement distillé, est ajouté au mélange et le tout est porté à reflux pendant 18 heures. Le THF est ensuite évaporé et le précipité recueilli est alors recristallisé. Les cristaux sont filtrés sur fritté puis lavés à l'éther et enfin séchés sous vide.

III.2.b. Caractérisation des ligands

✓ (R, R)-(+)-di-N, N'-méthylpyridinotartramide DMPT

(R, R)-(+)-tartrate de diméthyle : 7,1 g (40 mmoles)

2-(aminométhyl)pyridine : 12,1 g (112 mmoles)

Solide blanc / solvant de recristallisation : MeOH, Et₂O

Rendement : 88% (11,5 g)

F = 178 °C

 $[\alpha]_D^{20} = +200,2$ (c = 1,27, pyridine)

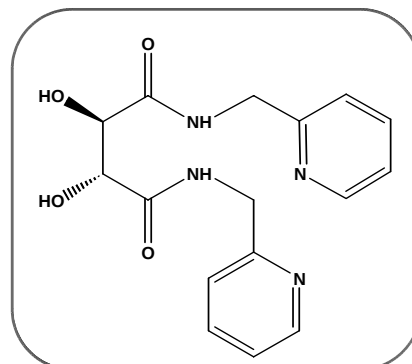
RMN ¹H (DMSO-d₆) : δ = 4,39-4,59 (m, 6H, CH₂, CH) ; 5,95-6,17 (m, 2H, OH) ; 7,22-7,30 (m, 2H, pyridine) ; 7,38-7,42 (m, 2H, pyridine) ; 7,69-7,79 (m, 2H, pyridine) ; 8,07 (t, 1H, ³J = 5,75 Hz, NH) ; 8,30 (t, 1H, ³J = 5,75 Hz, NH) ; 8,44-8,52 (m, 2H, pyridine).

RMN ¹³C (DMSO-d₆) : δ = 43,9 (CH₂) ; 72,9 (CH) ; 120,9 (CH) ; 122,1 (CH) ; 136,6 (CH) ; 148,6 (CH) ; 158,2 (C pyr) ; 172,4 (C=O).

IR (KBr) : 3365 (ν_{OH}) ; 1655 (ν_{C=O}) ; 1597 (ν_{C=N}) ; 1077 (ν_{C-O}).

Microanalyse : C₁₆H₁₈N₄O₄ théorique : C, 58,18 ; H, 5,45 ; N, 16,96.

expérimental : C, 58,28 ; H, 5,20 ; N, 16,82.



✓ (R, R)-(+)-di-N, N'-(3-diméthylaminopropyl)tartramide DMAPT

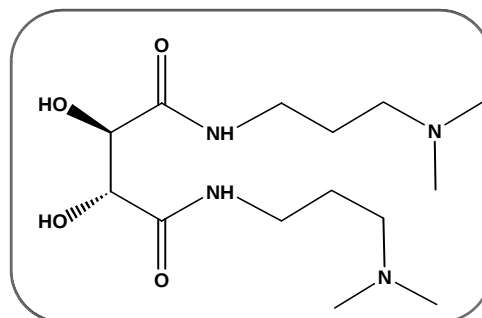
(R, R)-(+)-tartrate de diméthyle : 7,1 g (40 mmoles)

3-diméthylamino-1-propylamine : 11,4 g (112 mmoles)

Solide blanc / solvant de recristallisation : AcOEt, EtOH

Rendement : 85% (9,7 g)

F = 113°C



$[\alpha]_D^{20} = -28,6$ ($c = 0,5$, CHCl_3)

RMN ^1H (CDCl_3) : $\delta = 1,57\text{-}1,69$ (m, 4H, CH_2) ; 2,17 (s, 12H, CH_3) ; 2,31 (t, 4H, $^3J = 6,3$ Hz, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 3,28 (m, 4H, CH_2NH) ; 4,41 (s, 2H, CH) ; 5,75 (s, 2H, OH) ; 7,79 (t, 2H, $^3J = 5,6$ Hz, NH).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 26,7$ (CH_2) ; 37,8 (CH_2) ; 45,2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ; 57,4 (CH_2) ; 71,9 (CH) ; 173,1 ($\text{C}=\text{O}$).

IR (KBr) : 3373 (ν_{OH}) ; 2942 (ν_{NH}) ; 1655 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) ; 1258 (ν_{CN}), 1069 ($\nu_{\text{C-O}}$).

Microanalyse : $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$ théorique : C, 52,83 ; H, 9,43 ; N, 17,61.

expérimental : C, 52,55 ; H, 9,36 ; N, 17,39

✓ (R, R)-(+)-di-N, N'-propyltartramide DPT

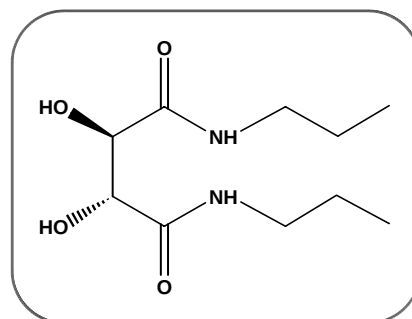
(R, R)-(+)-tartrate de diméthyle : 7,1 g (40 mmoles)

n-butylamine : 9,9 g (112 mmoles)

Solide blanc / solvant de recristallisation : AcOEt, EtOH

Rendement : 81% (7,5 g)

F = 217°C



$[\alpha]_D^{20} = -16$ ($c = 0,5$, CHCl_3)

RMN ^1H (DMSO-d_6) : $\delta = 0,84$ (t, 6H, $^3J = 7,4$ Hz, CH_3) ; 1,47 (m, 4H, $^3J = 7,4$ Hz, CH_2) ; 3,07 (m, 4H, $^3J = 6,7$ Hz, CH_2NH) ; 4,22 (d, 2H, $^3J = 7,1$ Hz, CHOH) ; 5,51 (d, 2H, $^3J = 7,3$ Hz, OH) ; 7,66 (t, 2H, NH, $^3J = 5,6$ Hz) ; 8,46-8,53 (m, 1H, CH pyridine).

RMN ^{13}C (DMSO-d_6) : $\delta = 11,3$ (CH_3) ; 22,5 (CH_2) ; 40,1 (CH_2) ; 72,5 (CH) ; 171,9 ($\text{C}=\text{O}$).

IR (KBr) : 3320 (ν_{OH}) ; 2962 (ν_{NH}) ; 1650 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) ; 1059 ($\nu_{\text{C-O}}$).

Microanalyse : $C_{10}H_{20}N_2O_4$ *théorique* : C, 51,70 ; H, 8,67 ; N, 12,06.

expérimental : C, 51,66 ; H, 8,37 ; N, 11,98.

✓ (R, R)-(+)-di-N, N'-2-hydroxyéthyltartramide DHET

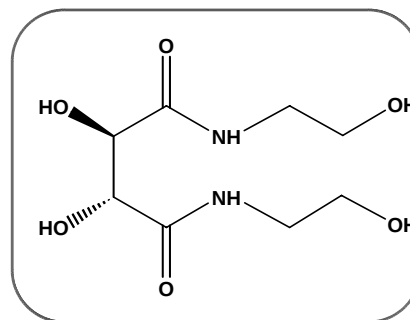
(R, R)-(+)-tartrate de diméthyle : 10,7 g (60 mmoles)

éthanolamine : 10,3 g (168 mmoles)

Solide blanc / solvant de recristallisation : MeOH, Et₂O

Rendement : 89% (12,6 g)

F = 145°C



$[\alpha]_D^{20} = +2,0$ (c = 0,8, H₂O)

RMN ¹H (D₂O) : δ = 3,36 (t, 4H, ³J = 5,3 Hz, CH₂) ; 3,62 (t, 4H, ³J = 5,3 Hz, CH₂NH) ; 4,49 (s, 1H, CH) ; 4,52 (s, 1H, CH).

RMN ¹³C (D₂O) : δ = 43,8 (CH₂) ; 62,5 (CH₂) ; 74,9 (CH) ; 176,5 (C=O).

IR (KBr) : 3373 (ν_{OH}) ; 2942 (ν_{NH}) ; 1655 ($\nu_{C=O}$) ; 1258 (ν_{CN}), 1069 (ν_{C-O}).

Microanalyse : $C_8H_{16}N_2O_6$ *théorique* : C, 40,68 ; H, 6,78 ; N, 11,86.

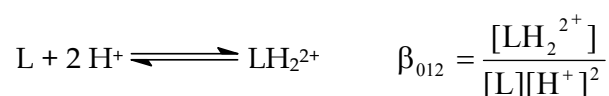
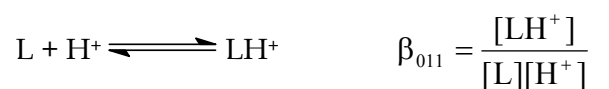
expérimental : C, 40,60 ; H, 6,96 ; N, 11,49.

Tous les ligands synthétisés, stables à température ambiante, ont une pureté supérieure à 98% et peuvent être utilisés, sans autre étape de purification, pour les études de complexation.

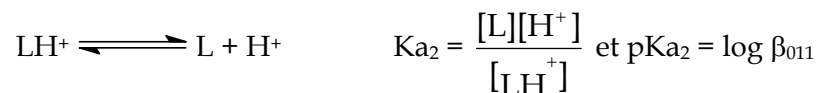
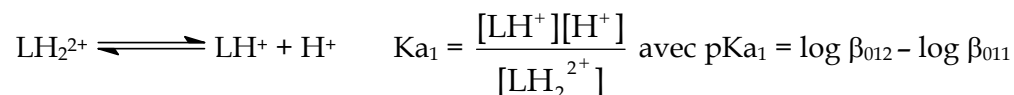
III.2.c. Constantes d'acidité des ligands

Les conditions expérimentales de concentration sont similaires à celles des ligands lactamides (cf paragraphe II.2.b).

Les ligands DPT et DHET ne possèdent pas de sites de protonation. Les sites de protonation des ligands DMAPT et DMPT correspondent respectivement aux atomes d'azote de la fonction amine et aux atomes d'azote pyridinique. En conséquence, ces ligands possèdent deux acidités auxquelles se rapportent les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} . Le programme PROTAF permet le calcul des constantes globales de protonation β_{0ih} correspondant aux équilibres :



Les constantes d'acidité sont définies comme suit :



La figure 32 représente un exemple d'affinement d'une courbe de neutralisation du ligand DMPT en présence d'un excès d'acide nitrique où le saut de pH, situé à 8, correspond à la neutralisation des groupements pyridinium.

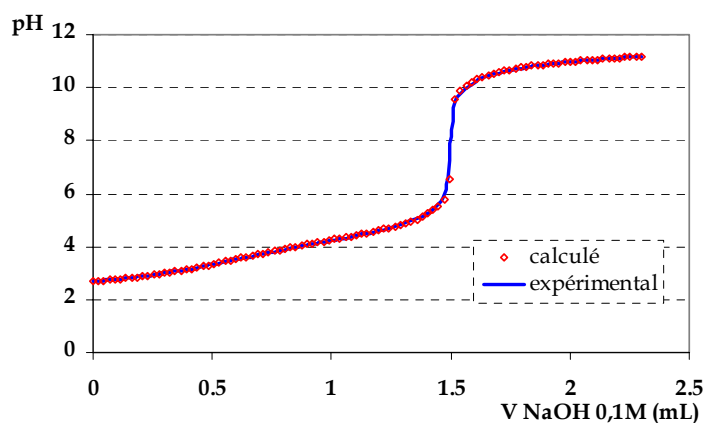


Figure n°32. Courbe de neutralisation affinée d'une solution de ligand DMPT (milieu $NaNO_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[HNO_3]=6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[L]=4,8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Les valeurs des constantes d'acidité, regroupées dans le tableau 13, soulignent l'acidité relativement forte des protons pyridiniques comparée à celle des protons de la fonction amine.

Tableau n°13. Logarithmes des constantes d'acidité des ligands à 25°C et à force ionique 0,1

	DMPT	DMAPT
pKa ₁	3,89 (1)	8,88 (1)
pKa ₂	4,56 (2)	9,48 (2)

Les ligands tartramides diffèrent par les atomes donneurs, azote ou oxygène, situés sur la chaîne de la fonction amide appelée 'chaîne latérale'. Il est donc intéressant de comparer leur pouvoir complexant vis-à-vis de cations métalliques. Nous avons choisi le cuivre(II), étant données les nombreuses études menées sur les complexes peptides-cuivre dans la littérature pour diverses applications, mais aussi parce que l'étude précédente sur les lactamides a montré la formation de complexes stables avec ce cation.

Dans un premier temps, nous avons étudié le rôle de la chaîne latérale dans la complexation du cuivre en déterminant la nature et la stabilité des espèces formées en solution aqueuse avec les ligands DPT, DHET et DMAPT. Les résultats obtenus dans le cas des systèmes cuivre(II)/lactamides ont montré que le ligand MPL, similaire par la fonction pyridine au ligand DMPT, était meilleur complexant que les lactamides comportant une fonction amine sur la chaîne latérale c'est pourquoi l'étude des propriétés complexantes du ligand DMPT a été étendue à d'autres cations métalliques. Nous avons donc étudié, dans un deuxième temps, la complexation du cuivre, du nickel et du cobalt par le ligand DMPT.

III.3. ETUDE DE LA COMPLEXATION DU CUIVRE PAR LES LIGANDS DPT, DHET ET DMAPT

III.3.a. Etude protométrique des systèmes Cu^{2+} /Ligand Tartramide

III.3.a.1. Protocole expérimental général

Les techniques de titrages protométriques utilisées ici sont similaires à celles employées dans le cas des lactamides. Des titrages protométriques menés en présence de métal, à différents rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ correspondant aux concentrations analytiques respectives de ligand et de métal, ont été effectués. Pour l'ensemble des systèmes étudiés, ce rapport varie entre 0,5 et 5, la concentration en ligand entre 2 et $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de métal entre 1 et $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'objectif de cette étude est de déterminer d'une part, par l'analyse qualitative des courbes de neutralisation, la stoechiométrie des complexes formés et d'autre part, grâce à l'affinement de ces courbes, les constantes de formation de ces complexes.

III.3.a.2. Exploitation qualitative des courbes de neutralisation

Le tracé des courbes de neutralisation $\text{pH} = f(V \text{ NaOH})$ a été considéré dans le cas des systèmes cuivre(II)/lactamides cependant nous avons préféré utilisé la méthode de représentation de Bjerrum qui consiste à porter $\bar{n}_H$ en fonction du pH. Le paramètre $\bar{n}_H$ correspond au nombre moyen de protons fixés par mole de ligand et est défini par :

$$\bar{n}_H = \frac{1}{[\text{L}]} (n[\text{L}] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] - [\text{NaOH}] + [\text{HNO}_3])$$

Avec n , le nombre de protons de la forme neutre du ligand ; $[\text{L}]$, la concentration totale en ligand ; $[\text{NaOH}]$, la concentration de la base versée et $[\text{HNO}_3]$ la concentration en acide nitrique ajouté.

▪ Cas du ligand (R, R)-(+)-di-N, N'-propyltartramide DPT

Les titrages protométriques ont été réalisés pour différents rapports $[L]/[M]$ égaux à 4, 3,6 et 3 car en dessous d'un rapport 3, nous avons constaté l'apparition d'une phase précipitée tout au long du titrage. La figure 33 représente la variation de $\bar{n}_H$ en fonction du pH pour le ligand seul et en présence de métal dans un rapport $[L]/[M]$ égal à 3.

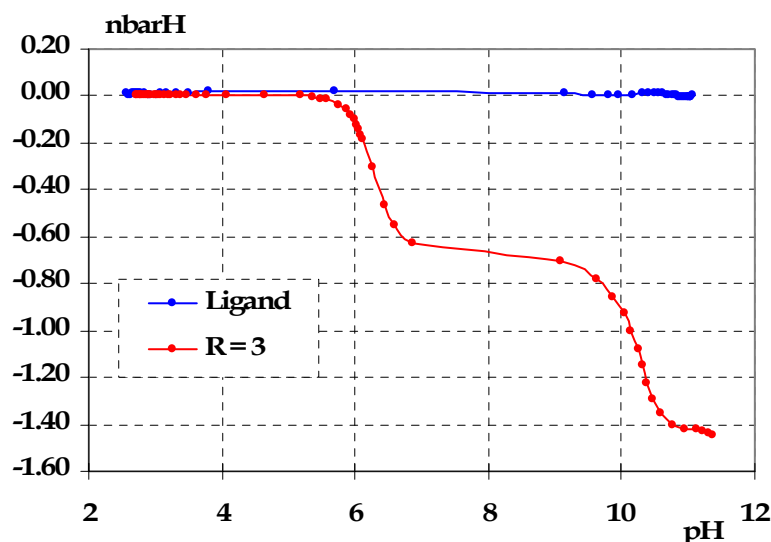
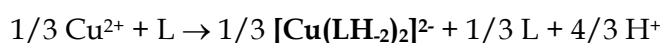
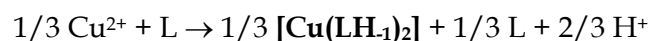


Figure n°33. Courbes $\bar{n}_H = f(pH)$ du système Cu^{2+}/DPT (milieu $NaNO_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[L]=4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[M^{2+}]=1,33.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

La courbe du ligand seul présente un plateau à $\bar{n}_H=0$ car la déprotonation de l'azote amidique n'est pas observée, le ligand est alors sous forme neutre L. En présence de métal, la courbe montre que la complexation débute vers pH 5,8 et nous avons observé l'apparition d'une phase précipitée à partir de pH 6, le précipité se redissout au delà de pH 8, la solution étant homogène lorsque le pH est supérieur à 9,5. Nous distinguons alors deux paliers, de pH 7 à 9 et à partir de pH 11. Les valeurs respectives de $\bar{n}_H$ correspondant à ces paliers sont égales à -0,7 et -1,4 et sont ainsi associées à la libération de -0,7 ($\approx 2/3$) et -1,4 ($\approx 4/3$) protons par ligand, respectivement. Nous en déduisons alors la formation des espèces $Cu(LH_1)_2$ et $Cu(LH_2)_2$ selon les schémas réactionnels suivants :



Afin de conforter la stœchiométrie de ces complexes, la spectrométrie de masse, décrite ultérieurement, s'est avérée être une technique appropriée à l'étude de tels systèmes.

▪ *Cas du ligand (R, R)- (+)-di-N, N'-2-hydroxyéthyltartramide DHET*

Pour les mêmes raisons que dans le cas du ligand DPT, les courbes de neutralisation exploitables sont celles pour lesquelles le rapport est supérieur à 2. Les courbes $\bar{n}_H$ obtenues pour le ligand seul et en présence de métal, dans un rapport $[L]/[M]$ égal à 3, sont représentées sur la figure 34.

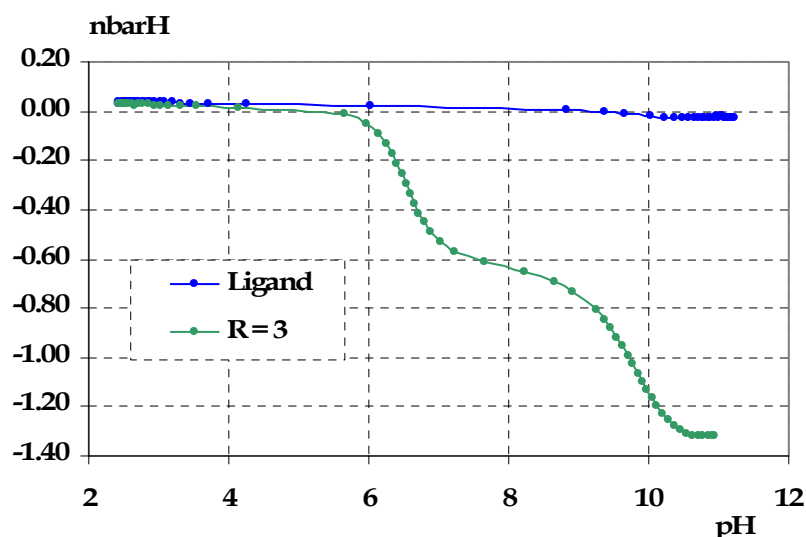


Figure n°34. Courbes $\bar{n}_H = f(pH)$ du système $Cu^{2+}/DHET$ (milieu $NaNO_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[L]=4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[M^{2+}]=1,33.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

La complexation débute à pH 6 et deux paliers, l'un entre pH 7 et 9 et l'autre au delà de pH 10, permettent de considérer les mêmes espèces formées que dans le cas du système Cu^{2+}/DPT à savoir $Cu(LH_1)_2$ et $Cu(LH_2)_2$ selon des schémas réactionnels identiques. Ces hypothèses seront également confirmées par des analyses en spectrométrie de masse.

▪ Cas du ligand (R, R)- (+)-di-N, N'-(3-diméthylaminopropyl)tartramide DMAPT

Les rapports étudiés dans le cas du système Cu^{2+} /DMAPT varient de 0,5 à 2, les solutions restant homogènes sur toute la gamme de pH considérée. La variation de $\bar{n}_H$ en fonction du pH est représentée sur la figure 35 pour le ligand seul et dans le cas d'un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 2.

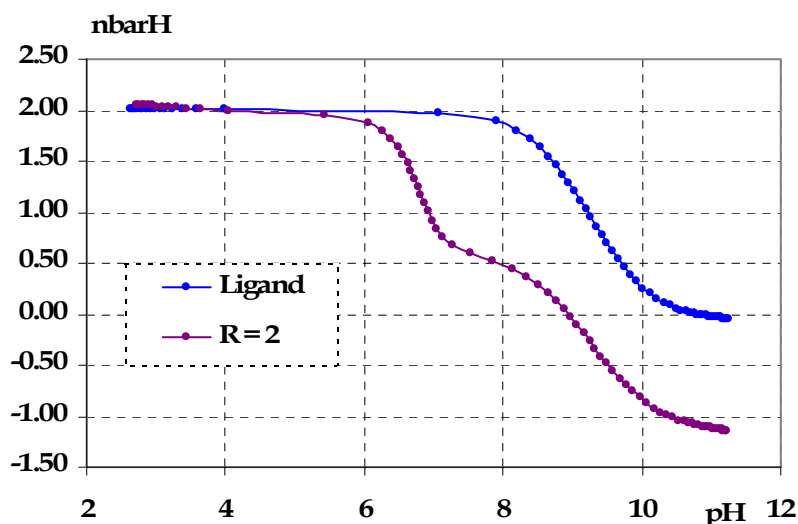
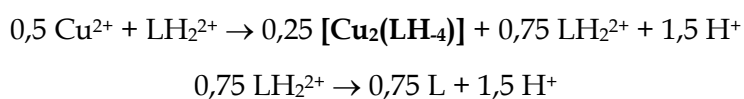


Figure n°35. Courbes $\bar{n}_H = f(\text{pH})$ du système Cu^{2+} /DMAPT (milieu NaNO_3 0,1 mol.L⁻¹, $[\text{L}] = 4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{M}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹)

La courbe du ligand seul présente deux paliers situés à $\bar{n}_H = 2$ et $\bar{n}_H = 0$. Pour des valeurs de pH inférieures à 8, le ligand est sous forme LH_2^{2+} ce qui correspond à la protonation des deux atomes d'azote des fonctions amine de la chaîne latérale. Au-delà de pH 10, à $\bar{n}_H = 0$, les fonctions amine sont totalement déprotonées et le ligand est sous forme neutre L. La complexation débute vers pH 5,5 et l'on observe deux paliers l'un autour de pH 7,5 et l'autre à partir de pH 10,5, correspondant respectivement à des valeurs de $\bar{n}_H$ proches de 0,5 et -1 soit la neutralisation de 1,5 et 3 protons par ligand. En considérant la forme protonée LH_2^{2+} majoritaire entre pH 7 et 8, nous pouvons établir les schémas réactionnels suivants :



Le premier palier correspond à la formation majoritaire de l'espèce dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ à pH 8, le second, à pH 10,5, à la neutralisation du ligand en excès. La formation de complexes dinucléaires est compatible avec le fait que les solutions restent homogènes dans un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ de 0,5 et ce quelque soit le pH.

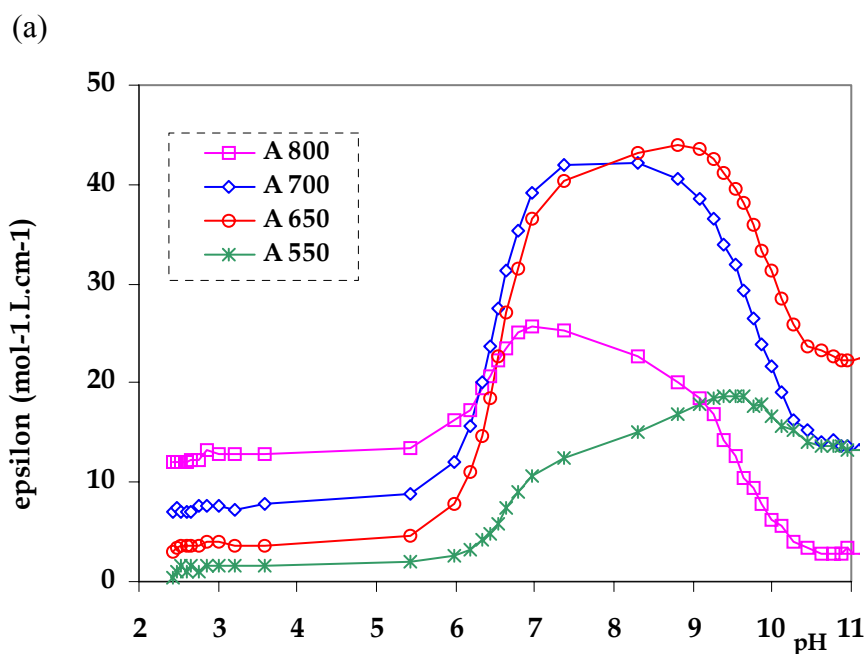
La stoechiométrie des complexes sera confortée par des analyses par spectrométrie de masse.

III.3.a.3. Etude spectrophotométrique

Cette technique est employée de façon complémentaire à la protométrie. Les concentrations de ligand et métal sont identiques à celles utilisées dans le paragraphe III.3.a.2 précédent.

- **Cas des ligands (R, R)- (+)-di-N, N'-2-hydroxyéthyltartramide DHET et (R, R)-(+)-di-N, N'-propyltartramide DPT**

Nous avons réalisé un suivi spectrophotométrique de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, d'une solution de rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 4, dans le cas des ligands DHET et DPT. Nous avons relevé l'absorption molaire en fonction du pH à différentes longueurs d'onde comprises entre 500 et 800 nm. Les courbes obtenues $\bar{\epsilon} = f(\text{pH})$ sont présentées sur la figure 36.



(b)

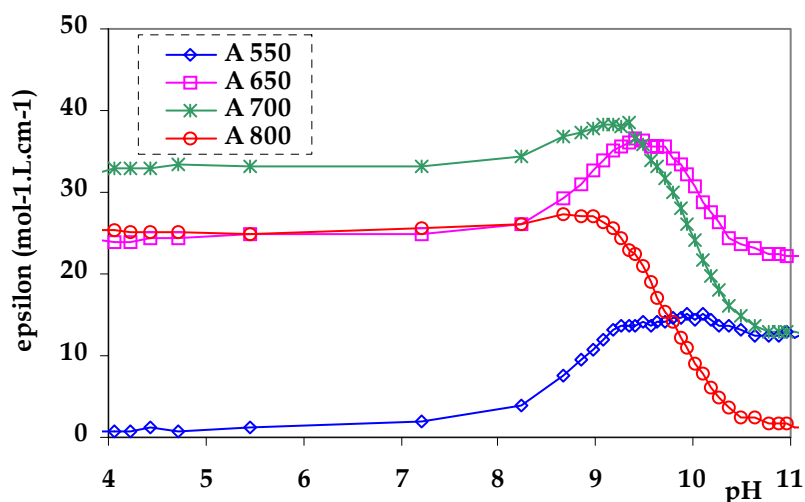


Figure n°36. Courbes $\bar{\epsilon} = f(\text{pH})$ des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{DHET}$ (a) et $\text{Cu}^{2+}/\text{DPT}$ (b) (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Dans le cas du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DHET}$, les paliers situés entre pH 2,5 et 6 sont dus à l'absorbance des ions Cu^{2+} . Ensuite les deux paliers observés entre pH 7 et 9 et au delà de pH 10, correspondent à la formation des espèces $\text{Cu}(\text{LH}_1)_2$ et $\text{Cu}(\text{LH}_2)_2$ respectivement.

Dans le cas du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DPT}$, entre pH 4 et 8, l'absorbance est due à la formation quantitative du complexe oxalato de cuivre $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ – l'oxalate étant utilisé afin d'éviter un précipité d'hydroxyde de cuivre – puis un premier palier se forme vers pH 9-10 et correspond à l'espèce $\text{Cu}(\text{LH}_1)_2$; le second palier à pH 10,5 est caractéristique du complexe $\text{Cu}(\text{LH}_2)_2$.

▪ **Cas du ligand (R, R)- (+)-di-N, N'-(3-diméthylaminopropyl)tartramide DMAPT**

Les courbes $\bar{\epsilon} = f(\text{pH})$ obtenues dans le cas du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAPT}$ pour un rapport égal à 1, sont présentées sur la figure 37.

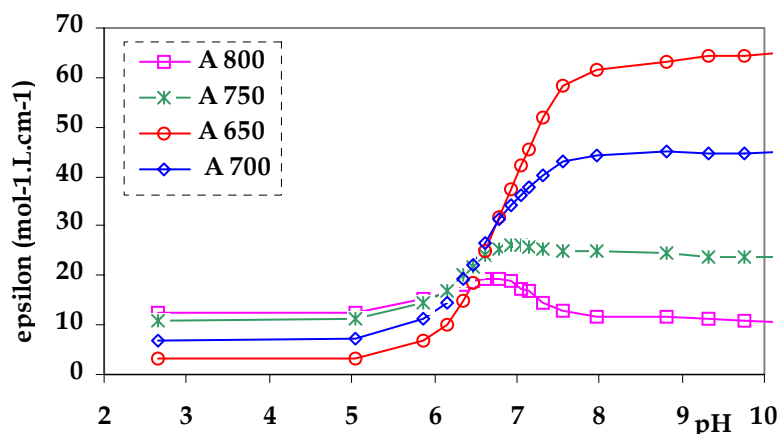


Figure n°37. Courbes $\bar{\epsilon} = f(\text{pH})$ à différentes longueurs d'onde du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAPT}$
(milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Deux paliers sont observables sur ce graphe, le premier, de pH 2,5 à 5, correspond à l'absorbance des ions Cu^{2+} libres en solution, et le second au delà de pH 8 est attribué à l'absorbance de l'espèce dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$. Les courbes obtenues aux longueurs d'onde 800 nm et 750 nm présentent un maximum d'absorbance à pH 6,8 traduisant la formation probable d'une espèce intermédiaire de stoechiométrie $\text{Cu}_2(\text{LH}_2)^{2+}$.

III.3.a.4. Détermination de la stoechiométrie des complexes par spectrométrie de masse

En se référant à l'analyse qualitative des courbes de neutralisation, des solutions de ligand en présence d'ions Cu^{2+} sont préparées à différents pH correspondant à la formation majoritaire d'espèces de stoechiométrie définies. Les rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ et les conditions expérimentales sont définis et notés de la façon suivante :

- solution **A-DHET** : $[\text{L}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{M}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $R = 4$; pH 8 et 10,5
- solution **B-DPT** : $[\text{L}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{M}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $R = 4$; pH 10
- solution **C-DMAPT** : $[\text{L}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{M}^{2+}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $R = 0,5$; pH 10

La figure 38 représente les spectres de masse basse résolution obtenus dans le cas de la solution A-DHET, en mode positif, pour des masses m/z comprises entre de 0 à 800.

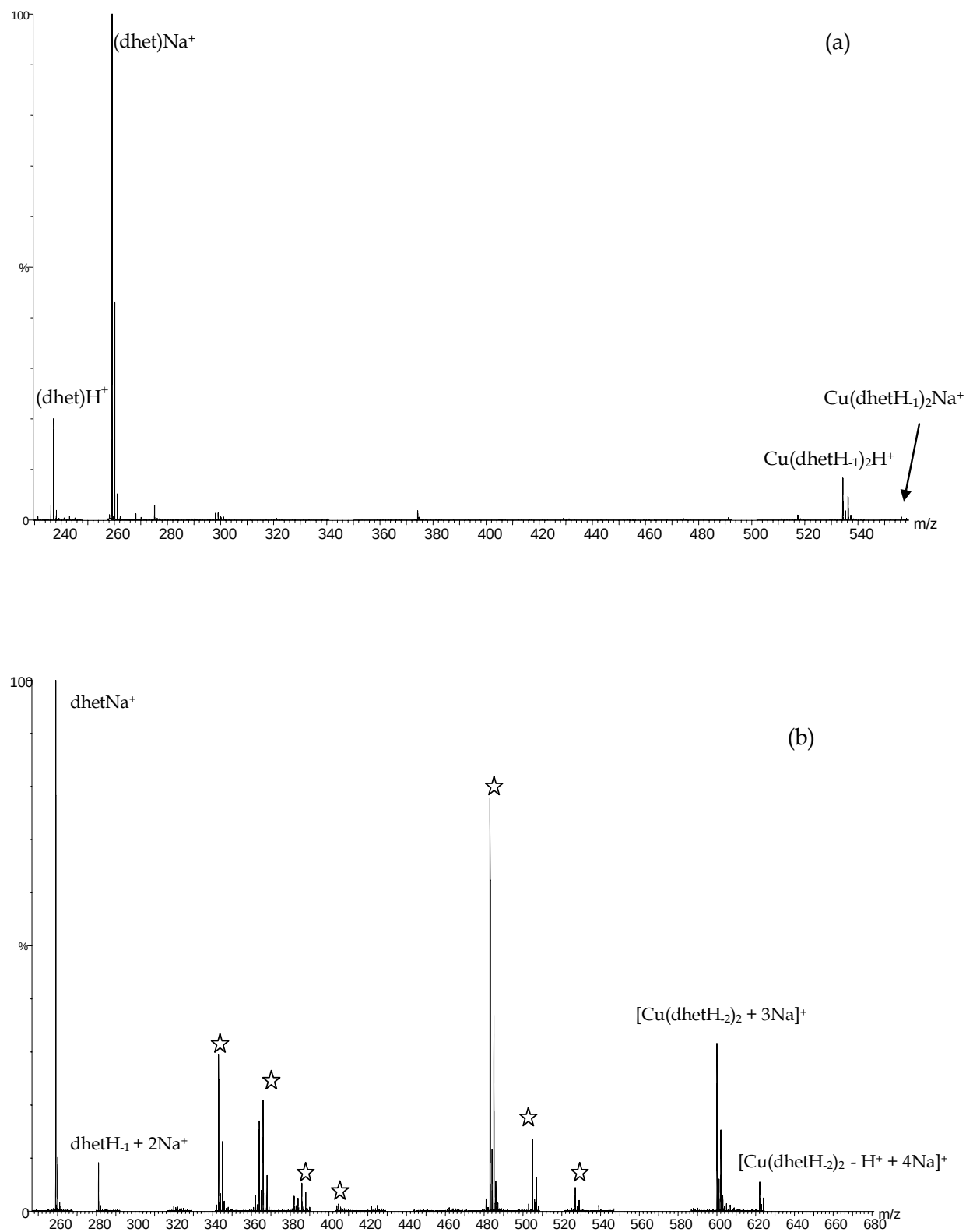


Figure n°38. Spectres de masse ESI-MS des complexes de cuivre du ligand DHET à pH 8 (a) et pH 10,5 (b) (milieu $NaNO_3$ 0,1 mol.L⁻¹, $[L]=4.10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[M^{2+}]=10^{-3}$ mol.L⁻¹)

Sur le spectre de masse (a) de la figure 38, à pH 8, le ligand de masse molaire égale à 236 g.mol^{-1} , est détecté à des pics situés à m/z 237, 259 et 281, attribués respectivement au ligand protoné ou en présence d'un ou deux adduit(s) de sodium. Les complexes de cuivre sont détectés au niveau des pics m/z 534 et 556 attribués respectivement à l'espèce $\text{Cu}(\text{DHETH}_1)_2$ protonée ou en présence d'un adduit de sodium.

A pH 10,5, le spectre de masse (b) est plus complexe de par la présence de nombreux pics. Les pics attribués aux complexes de cuivre se situent à m/z 343, 369, 387, 405, 484, 505, 530, 600 et 622 mais seuls les pics à m/z 600 et 622 sont attribuables à des complexes définis, $[\text{Cu}(\text{DHETH}_2)_2 + 3 \text{ Na}]^+$ et $[\text{Cu}(\text{DHETH}_2)_2 + 4 \text{ Na} - \text{H}]^+$ respectivement.

Afin de faciliter l'interprétation des spectres, nous avons réalisé des manipulations MS/MS sur les pics à m/z 600 et 622. L'objectif de ces manipulations est de différencier les espèces présentes dans le milieu (avant l'introduction de l'échantillon dans le spray) des espèces générées lors des processus de fragmentation. Les pics détectés à m/z 343, 369, 387, 405, 484, 505 et 530 proviennent de la fragmentation de l'espèce $[\text{Cu}(\text{DHETH}_2)_2 + 3 \text{ Na}]^+$, en conséquence ils ne seront pas attribués et sont repérés par une étoile sur le spectre.

Dans le cas du ligand DPT de masse molaire égale à 232 g.mol^{-1} , l'allure du spectre de masse de la solution B-DPT à pH 10 est similaire à celui du ligand DHET. En effet les pics observés correspondent aux complexes de cuivre $[\text{Cu}(\text{DPTH}_2)_2 + 3 \text{ Na}]^+$ et $[\text{Cu}(\text{DPTH}_2)_2 + 4 \text{ Na} - \text{H}]^+$ à des valeurs de m/z égales à 592 et 614 respectivement.

La figure 39 présente le spectre de masse ESI-MS obtenu dans le cas de la solution C-DMAPT, en mode positif, la gamme de masses m/z se situant de 0 à 1200. Les étoiles représentent les fragments des principales espèces déterminées par MS/MS.

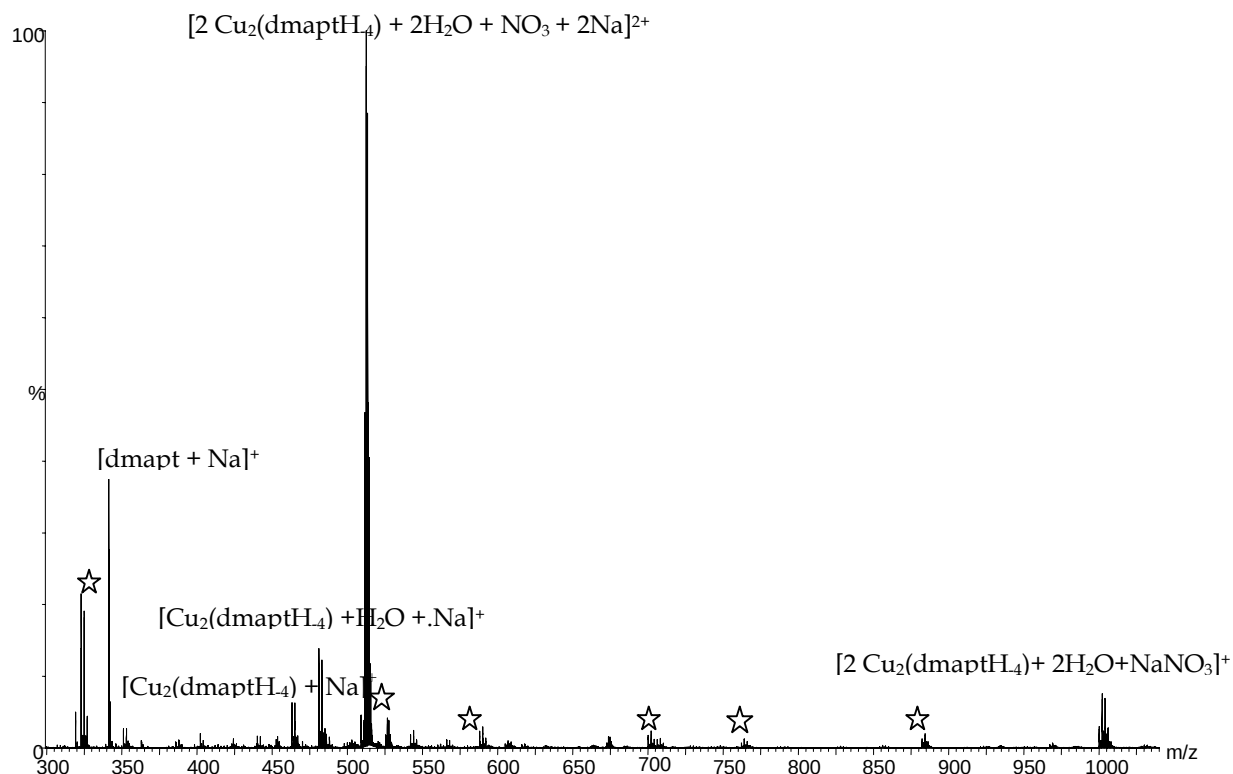


Figure n°39. Spectre de masse ESI-MS des complexes de cuivre du ligand DMAPT à pH 10
(milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Le ligand de masse molaire égale à 318 g.mol^{-1} , est détecté à travers les pics m/z 319 et 341 correspondant respectivement au ligand protoné ou en présence d'un adduit de sodium. Deux complexes dinucléaires de stoechiométrie $[\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4) + \text{Na}]^+$ et $[\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4) + \text{Na} + \text{H}_2\text{O}]^+$ sont identifiés à m/z 463 et 481 respectivement.

Les pics à m/z 512,5 et 1002 correspondent de par leurs profils isotopiques à des complexes tétranucléaires formés par la condensation de deux complexes dinucléaires en présence d'adduits sodium et nitrate. L'espèce détectée à m/z 512,5 présente des pics séparés de 0,5 unité m/z , l'espèce existante est alors dichargée tandis que celle à m/z 1002 est monochargée. Afin d'élucider la formule brute de cette espèce, nous avons effectué une simulation par le logiciel Isopro 3.0. L'espèce dichargée correspond à la stoechiométrie $[2 \text{ Cu}_2(\text{DMAPTH}_4) + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{NO}_3 + 2 \text{ Na}]^{2+}$ et l'espèce monochargée $[2 \text{ Cu}_2(\text{DMAPTH}_4) + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{NO}_3 + \text{Na}]^+$. Des manipulations complémentaires ont été réalisées en remplaçant l'hydroxyde de sodium par l'hydroxyde de potassium. Nous avons observé un déplacement des deux pics à m/z 528,6 et 1018 correspondant à la différence de masse molaire entre le sodium et le potassium, ce qui confirme alors les attributions proposées pour ces deux pics.

Les valeurs des masses molaires ainsi que les formules brutes des différents complexes de cuivre formés en solution aqueuse, pour les systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{DHET}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{DPT}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAPT}$, sont regroupées dans le tableau 14.

Tableau n°14. Complexes détectés par ESI-MS pour les systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{ligand Tartramide}$

solution	m/z	Formule brute	Complexe
A-DHET	237,0	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_6$	DHET, H^+
	259,1	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$	DHET, Na^+
	281,0	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}_2$	DHETH ₁ , 2Na^+
	534,3	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{DHETH}_1)_2$, H^+
	556,3	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{CuNa}$	$\text{Cu}(\text{DHETH}_1)_2$, Na^+
	599,9	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{CuNa}$	$\text{Cu}(\text{DHETH}_2)_2$, 3Na^+
	622,1	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{CuNa}_4$	$\text{Cu}(\text{DHETH}_2)_2$, $4\text{Na} - \text{H}^+$
B-DPT	592,1	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8\text{CuNa}_3$	$\text{Cu}(\text{DPTH}_2)_2$, 3Na^+
	614,1	$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_8\text{CuNa}_4$	$\text{Cu}(\text{DPTH}_2)_2$, $4\text{Na} - \text{H}^+$
C-DMAPT	319,2	$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_4$	DMAPT, H^+
	341,2	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{Na}$	DMAPT, Na^+
	463,1	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}_2\text{Na}$	$\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$, Na^+
	481,1	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cu}_2\text{Na}$	$\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$, H_2O , Na^+
	512,5	$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{N}_9\text{O}_{13}\text{Cu}_4\text{Na}_2$	$[\text{2Cu}_2(\text{DMAPTH}_4), 2\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3, 2\text{Na}]^{2+}$
	1002,1	$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{N}_9\text{O}_{13}\text{Cu}_4\text{Na}$	$[\text{2Cu}_2(\text{DMAPTH}_4), 2\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3, \text{Na}]^+$

III.3.a.5. Modélisation thermodynamique des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{Ligand Tartramide}$

Les courbes de neutralisation ont été affinées en tenant compte non seulement des valeurs des constantes d'acidité des ligands mais aussi des espèces hydroxylées les plus stables du cuivre, à savoir CuOH^+ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, susceptibles de se former au cours des titrages. Dans le cas du ligand DPT, nous avons utilisé l'oxalate de sodium, pour éviter la formation d'une phase précipitée ce qui nécessite de prendre en considération les constantes de formation des deux complexes oxalato CuC_2O_4 et $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$.

Les constantes globales de formation de toutes ces espèces sont précisées dans le chapitre consacré aux ligands Lactamides, au paragraphe II.3.c.1.

Les modèles chimiques conduisant aux meilleurs affinements des titrages protométriques et spectrophotométriques par le logiciel Hyperquad, ont été établis pour les trois systèmes et correspondent aux séquences de complexation suivantes :

- Ligand DPT : $\text{Cu}(\text{DPTH}_1)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{DPTH}_1)(\text{DPTH}_2)^{- (*)} \rightarrow \text{Cu}(\text{DPTH}_2)_2^{2-}$

- Ligand DHET : $\text{Cu}(\text{DHETH}_1)^+ \rightarrow \text{Cu}(\text{DHETH}_1)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{DHETH}_1)(\text{DHETH}_2)^{- (*)} \rightarrow \text{Cu}(\text{DHETH}_2)_2^{2-}$

- Ligand DMAPT : $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_2)^{2+} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_3)^+ \rightarrow \text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$

(*) pour simplifier l'écriture, ces espèces seront notées $\text{Cu}(\text{L}_2\text{H}_3)^{-}$ par la suite

Le tableau 40 regroupe pour chaque système les valeurs des logarithmes des constantes globales de formation de toutes les espèces considérées.

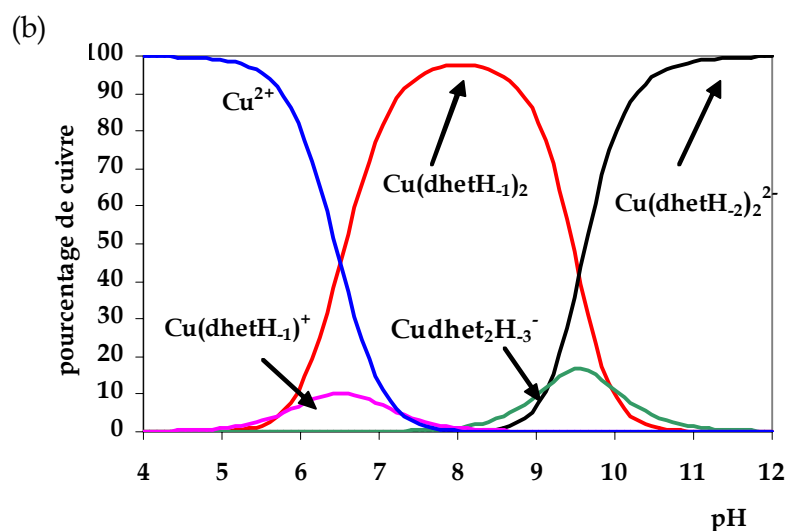
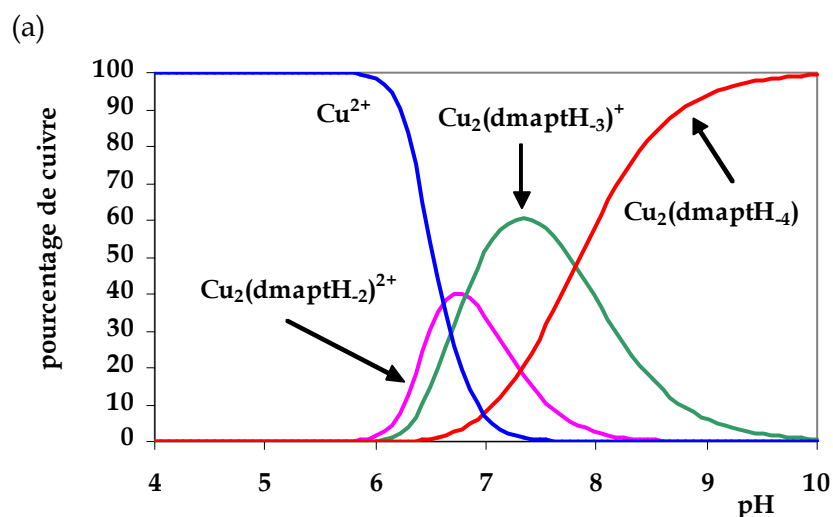
Les constantes de formation des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{DHET}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAPT}$, calculées à partir des titrages spectrophotométriques, ont des valeurs très proches de celles déterminées par protométrie et sont précisées en italique dans ce tableau.

Figure n°40. Logarithmes des constantes globales de formation des complexes de cuivre des ligands tartramides

Complexes	mlh	$\log \beta_{\text{mlh}}$
$\text{Cu}(\text{DPTH}_1)_2$	12-2	-8,80 (2)
$\text{Cu}(\text{DPT}_2\text{H}_3)^{-}$	12-3	-19,10 (2)
$\text{Cu}(\text{DPTH}_2)_2^{2-}$	12-4	-28,61 (2)
$\text{Cu}(\text{DHETH}_1)^+$	11-1	-4,92 (3)
$\text{Cu}(\text{DHETH}_1)_2$	12-2	-8,63 (2)
		-8,67 (2)
$\text{Cu}(\text{DHET}_2\text{H}_3)^{-}$	12-3	-18,33 (2)
		-18,35 (2)
$\text{Cu}(\text{DHETH}_2)_2^{2-}$	12-4	-27,65 (2)
		-27,46 (2)
$\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_2)^{2+}$	21-2	-2,42 (1)
		-2,50 (1)
$\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_3)^+$	21-3	-9,23 (1)
		-9,18(2)
$\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$	21-4	-17,04 (2)
		-17,25 (2)

L'introduction d'espèces minoritaires $\text{Cu}(\text{LH}_1)^+$ et $\text{Cu}(\text{L}_2\text{H}_3)^-$ avec les ligands DPT et DHET, $\text{Cu}_2(\text{LH}_3)^+$ avec le ligand DMAPT, a été nécessaire. Ce sont des espèces qui se forment intermédiairement aux complexes majoritaires, leur pourcentage de formation n'est pas négligeable et l'affinement des courbes protométriques se révèle être meilleur en les considérant dans le calcul.

Les constantes de formation sont ensuite introduites dans le code de calcul Hyss de manière à tracer les courbes de répartition des complexes en fonction du pH. Ces courbes de répartition sont présentées, pour chacun des systèmes, sur la figure 41.



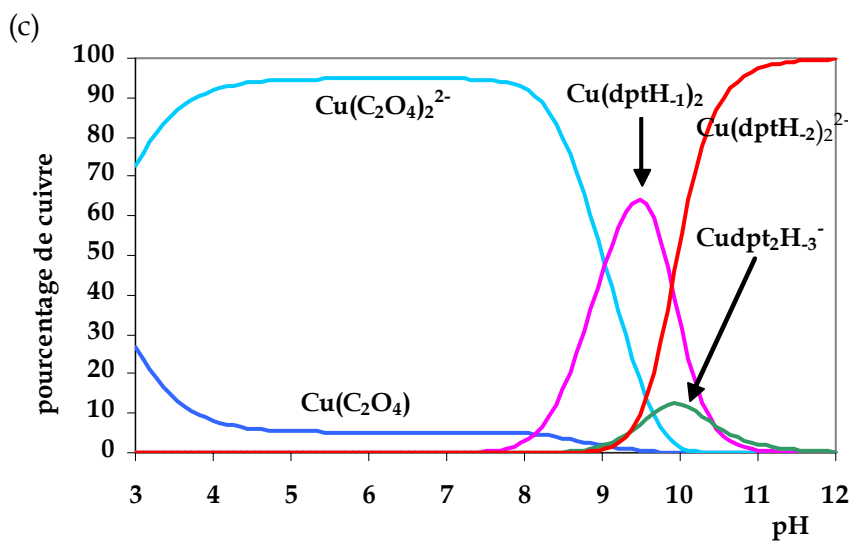


Figure n°41. Courbes de répartition des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAPT}$, $R = 0,5$ (a), $\text{Cu}^{2+}/\text{DHET}$, $R = 4$ (b) et $\text{Cu}^{2+}/\text{DPT}$, $R = 4$ (c)

Dans le cas du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAPT}$, la première espèce $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_2)$ est formée à 40% environ vers pH 6,8. Puis, par deux déprotonations successives, les espèces dinucléaires $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_3)$ et $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$ sont présentes majoritairement à des pH de 7,5 et 10 respectivement.

Concernant les deux autres systèmes, un affinement convenable a été réalisé en considérant les espèces minoritaires $\text{Cu}(\text{LH}_1)$ et $\text{Cu}(\text{L}_2\text{H}_3)$, en plus des espèces majoritaires $\text{Cu}(\text{LH}_1)_2$ et $\text{Cu}(\text{LH}_2)_2$ détectées par spectrométrie de masse et par protométrie. Ces espèces minoritaires se forment entre 10 et 20% suivant le cas. Dans le cas du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DHET}$, les espèces majoritaires $\text{Cu}(\text{DHETH}_1)_2$ et $\text{Cu}(\text{DHETH}_2)_2$ sont totalement formées à pH 8 et 11, respectivement. Dans le cas du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DPT}$, les complexes CuC_2O_4 et $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ formés entre pH 3 et 9 limitent la formation de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et évitent le phénomène de précipitation. Ils limitent également la formation de l'espèce $\text{Cu}(\text{DPTH}_1)$ qui n'est pas détectée et celle de l'espèce $\text{Cu}(\text{DPTH}_1)_2$ dont le maximum de formation est de 65% à pH 9,5. L'espèce finale $\text{Cu}(\text{DPTH}_2)_2$ est complètement formée à pH 11.

Afin de comparer plus explicitement la stabilité des complexes, nous avons déterminé le pouvoir complexant de chaque ligand vis-à-vis du cuivre. Le tableau 15 rassemble les valeurs de la fraction de métal libre restant en solution, à quatre valeurs de pH différentes, pour une concentration de métal égale à $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 3. Notons

que pour le ligand DPT les valeurs de pH égales à 7 et 8 ne sont pas considérées car c'est dans ce domaine de pH que le précipité se forme.

Tableau n°15. Logarithmes de la fraction de métal libre $\log([Cu^{2+}]_{\text{libre}} / [Cu^{2+}]_{\text{total}})$

	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
DMAPT	-1,31	-3,68	-6,26	-8,53
DHET	-0,67	-1,8	-3,86	-6,83
DPT	-	-	-3,69	-6,13

D'après ces résultats, nous remarquons qu'à pH 9 et 10, la concentration de cuivre libre est environ 100 à 300 fois plus importante (2 à 2,5 unités log) dans le cas des ligands DHET et DPT par rapport au ligand DMAPT. Nous pouvons alors établir que le pouvoir complexant des ligands décroît dans l'ordre : DMAPT > DHET $\approx$ DPT.

La stabilité des complexes formés est à peu près identique dans le cas des ligands DPT et DHET, les complexes formés avec ces systèmes étant moins stables que ceux obtenus avec le ligand DMAPT.

Cette différence de stabilité peut s'expliquer par la nature des atomes donneurs situés sur la chaîne latérale du ligand. La présence d'un atome d'azote sur la chaîne latérale, dans le cas du ligand DMAPT, facilite la complexation avec les ions Cu^{2+} comparativement au ligand DHET possédant un atome d'oxygène sur la chaîne latérale. Ce dernier ligand forme des complexes de stabilité à peu près identique à ceux du ligand DPT, ce qui indique que l'atome d'oxygène situé sur la chaîne latérale du ligand DHET n'intervient pas dans la complexation. Le caractère hydrophobe du ligand DPT est renforcé du fait de l'absence d'atome donneur sur la chaîne latérale, ceci permet ainsi d'expliquer le phénomène de précipitation observé notamment lors de la formation de l'espèce neutre $Cu(DPTH_1)_2$ et la solubilité moindre des complexes de cuivre avec ce ligand.

III.3.b. Etude structurale des systèmes Cu^{2+} /Ligand Tartramide

Des études par spectrophotométrie UV-visible et par résonance paramagnétique électronique ont été menées afin d'obtenir des informations structurales sur le mode de coordination du cuivre en solution aqueuse.

La simulation des titrages spectrophotométriques a permis de déterminer les spectres d'absorption molaire des différentes espèces. La technique RPE a permis l'enregistrement de spectres de solutions de ligand en présence de métal aux pH de prédominance des espèces majoritaires.

Les paramètres spectraux de l'ensemble des complexes sont regroupés dans le tableau 16 pour les trois systèmes étudiés.

Tableau n°16. Paramètres spectraux des systèmes Cu^{2+} /Ligand Tartramide

Ligand	Complexes	λ_{max} (nm)	$\bar{\epsilon}$ ($\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}$ (10^{-4} cm^{-1})	$g_{//}/A_{//}$ (cm)
DPT	$\text{Cu}(\text{DPTH}_1)_2$	686	47	-	-	-	-
	$\text{Cu}(\text{DPTH}_2)_2^{2-}$	620	26	-	-	-	-
DHET	$\text{Cu}(\text{DHETH}_1)_2$	680	45	2,25	2,06	210	107
	$\text{Cu}(\text{DHETH}_2)_2^{2-}$	619	27	2,27	2,05	215	106
DMAPT	$\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_2)^{2+}$	705	73	-	-	-	-
	$\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_3)^+$	610	52	-	-	-	-
	$\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$	606	70	2,25	2,05	212	106

▪ Cas du ligand (R, R)- (+)-di-N, N'-(3-diméthylaminopropyl)tartramide DMAPT

Le programme Hyperquad a permis de calculer les courbes théoriques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ représentées sur la figure 42.

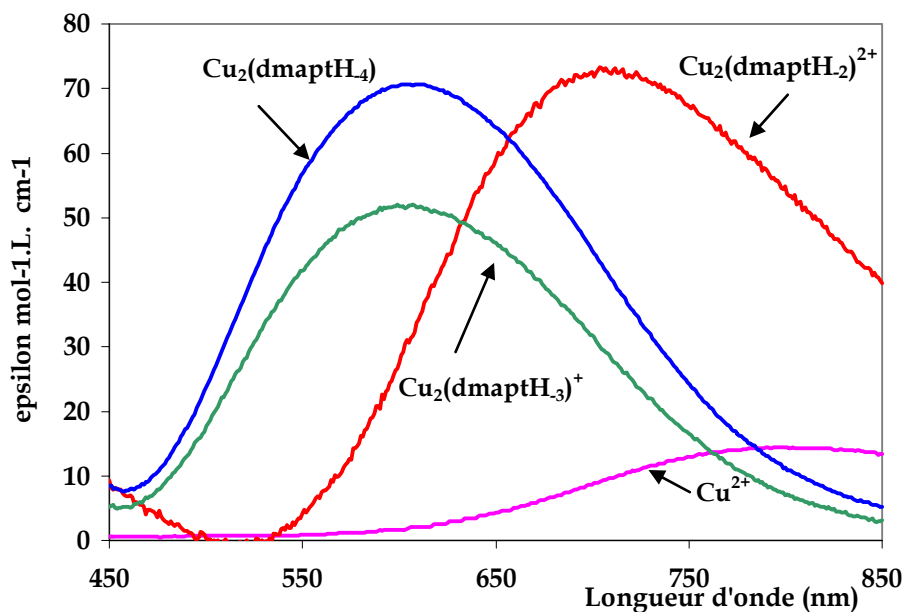


Figure n°42. Spectres d'absorption molaire calculés des complexes de cuivre avec le ligand DMAPT (milieu NaNO_3 0,1 mol.L⁻¹, $[\text{L}] = 4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{M}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹)

Pour l'ensemble des complexes Cu–DMAPT, les spectres d'absorption présentent une seule bande relativement symétrique dans le domaine du visible.

Les valeurs des longueurs d'onde des maxima d'absorption comprises entre 600 et 700 nm sont en accord avec la coordination de deux atomes d'azote si l'on se réfère à des travaux menés sur des systèmes similaires en l'occurrence les systèmes cuivre-peptides^[SAN01,VAR00a]. Nous pouvons également faire référence à nos systèmes Cuivre/ligand Lactamide pour lesquels les valeurs des longueurs d'onde et des coefficients d'extinction molaire se rapprochent des complexes du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAPT}$. En effet, l'espèce $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$, pour laquelle la longueur d'onde maximum λ_{max} est égale à 606 nm, implique la coordination de l'azote amidique déprotoné et de l'azote du groupement amine situé sur la chaîne latérale du ligand, conduisant ainsi à un chélate possédant deux cycles à six chaînons. La valeur de la longueur d'onde maximum λ_{max} de l'espèce $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_2)^{2+}$, à 705 nm, laisse supposer la coordination des groupements hydroxyles du ligand.

Le spectre RPE, présenté sur la figure 43, a été enregistré à une température de 100 K en milieu eau/glycérol. La solution a été préparée pour un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ de 0,5 et à pH 8 correspondant à la formation du complexe dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$ majoritaire. Il convient de préciser que l'étude de solutions de complexes de cuivre à d'autres rapports a également abouti à la même allure de spectre.

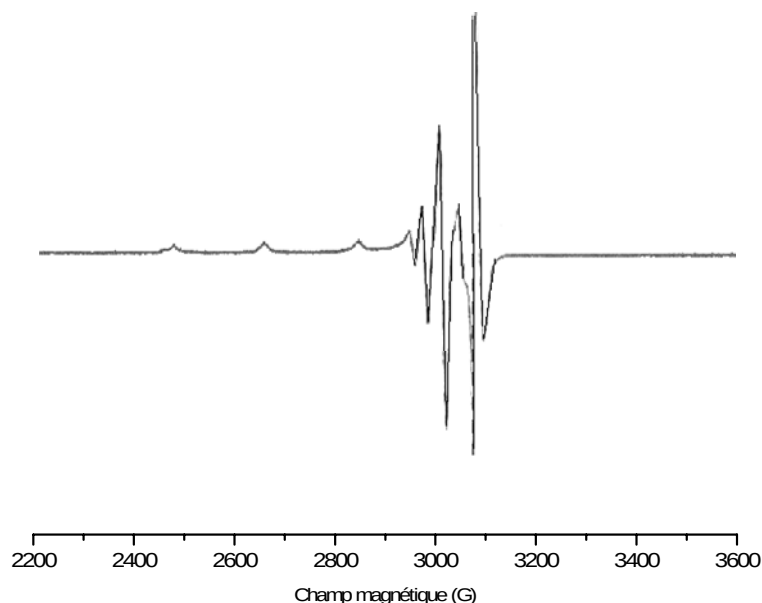


Figure n°43. Spectre RPE du complexe $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Ce spectre est anisotrope et caractéristique d'un complexe mononucléaire avec la présence de trois des quatre raies hyperfines dans la région parallèle, la quatrième étant masquée dans la région perpendiculaire du spectre. Nous en déduisons qu'il n'existe pas d'interaction entre les deux atomes de cuivre sinon le signal observé serait plus complexe. Les valeurs des paramètres RPE obtenus à partir des spectres sont regroupées dans le tableau 16.

Les valeurs du tenseur parallèle $g_{//}$ supérieures à celles de $g_{\perp}$ sont en accord avec une symétrie D_{4h} ^[ANG99] et les valeurs du paramètre $A_{//}$ sont caractéristiques d'une géométrie pyramide à base carrée^[BER03]. En effet, les complexes de cuivre(II) avec des géométries dérivées de l'octaèdre, telles que la distorsion tétragonale (D_{4h}) et la géométrie pyramide à base carrée, ont toujours l'électron non apparié dans l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ et les valeurs typiques de g et A sont alors : $g_{//} > g_{\perp}$.

Par ailleurs, le rapport $g_{//}/A_{//}$ donne une indication sur la distorsion du complexe. Dans notre cas, nous optons, d'après la valeur de ce facteur égale à $106\text{-}107 \text{ cm}$, pour une géométrie carrée légèrement distordue pour les trois complexes de cuivre.

Le spectre RPE de la figure 43 présente également une structure superhyperfine dans la région perpendiculaire, celle-ci est attribuée au couplage entre l'atome de cuivre et l'atome d'azote. On peut supposer la présence de cinq raies dans cette région, le nombre d'atomes d'azote impliqués dans la complexation étant égal à deux, soit $2nI+1$ en considérant le spin nucléaire de l'azote $I = 1$.

Il est alors possible de déterminer la nature des atomes liés, en comparant les valeurs obtenues de $g_{//}$ et $A_{//}$ à celles répertoriées par Lever^[LEV68] pour des composés de stéréochimie connue. Nous proposons alors un chromophore CuN_2O_2 ou CuN_2O_3 , la complexation faisant ainsi intervenir l'azote amidique déprotoné, l'azote de la fonction amine et l'oxygène du groupement hydroxyle ; la coordinence étant complétée par une ou deux molécules d'eau. La géométrie pour ces complexes est alors carrée ou pyramide à base carrée^[BER03]. L'hypothèse de structure possible est présentée sur la figure 44, dans le cas du complexe $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$, les molécules d'eau complétant la coordinence du cuivre étant omises par souci de clarté.

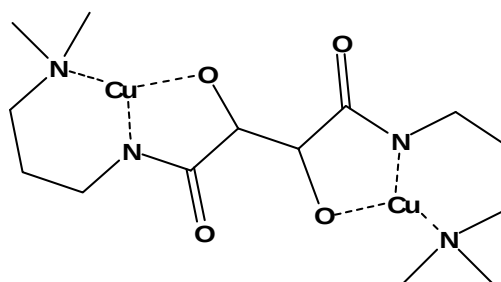


Figure n°44. Hypothèse de structure du complexe $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$

Cette hypothèse a été confirmée par l'obtention d'un composé solide, sous forme de poudre analysé par spectroscopie d'absorption de rayons X au paragraphe III.3.c.2.

- **Cas des ligands (R, R)- (+)-di-N, N'-2-hydroxyéthyltartramide DHET et (R, R)-(+)-di-N, N'-propyltartramide DPT**

L'allure des spectres électroniques est similaire pour les deux ligands, ce qui laisse penser que la géométrie et la coordination du cuivre dans les complexes sont identiques pour les deux systèmes. La position des bandes ainsi que les valeurs des coefficients d'extinction molaires sont récapitulées dans le tableau 16.

La diminution et la faible valeur des coefficients d'extinction molaire par rapport à ceux du ligand DMAPT laissent penser que la symétrie des complexes est plus grande. La longueur d'onde maximum située entre 620 et 680 nm est en accord avec la coordination des atomes d'azote. En effet, la déprotonation des atomes d'azote amidique, leur complexation ainsi que celles des atomes d'oxygène des groupements hydroxyles sont envisageables dans le cas du ligand DHET. L'intervention, lors de la complexation, des oxygènes terminaux situés sur la chaîne latérale est peu probable car nous avons observé que les paramètres spectroscopiques obtenus avec le ligand DHET sont à peu près égaux à ceux obtenus avec le ligand DPT qui ne possède pas d'atome donneur sur la chaîne latérale. Nous proposons alors un chromophore CuN_2O_2 pour les complexes formés avec ces ligands, le cuivre posséderait ainsi une géométrie carrée ou pyramide à base carrée. Un schéma représentant cette hypothèse de structure dans le cas du ligand DHET est proposé sur la figure 45 et une molécule d'eau, non représentée sur la figure, peut vraisemblablement venir compléter la coordinence du cuivre en position apicale.

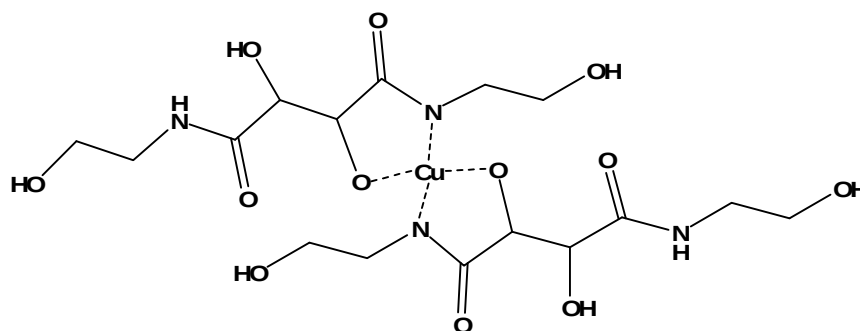


Figure n°45. Hypothèse de structure du complexe $\text{Cu}(\text{DHETH.2})_2^{2-}$

Nous pouvons appuyer ces hypothèses de structure par les résultats de l'étude RPE regroupés dans le tableau 16 dans le cas des complexes du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DHET}$.

III.3.c. Etude à l'état solide du système $\text{Cu}^{2+}/\text{Ligand DMAPT}$

Des synthèses de complexes à l'état solide ont été menées mais seule la synthèse du complexe de cuivre avec le ligand DMAPT a été concluante. Les synthèses effectuées avec les ligands DHET et DPT n'ont abouti à aucun composé défini.

III.3.c.1. Synthèse du complexe de cuivre

A 40 mL d'une solution éthanolique de ligand à 10^{-3} mole est ajoutée 2.10^{-3} mol de perchlorate de cuivre hexahydraté dissous dans 15 mL d'éthanol. On ajoute ensuite 2.10^{-3} mole d'hydroxyde de sodium à cette solution. Le mélange est agité et chauffé à 60°C pendant 10 min. Un précipité se forme, il est filtré et nous obtenons une poudre bleue qui est lavée à l'éther et séchée sous vide. Le rendement est de l'ordre de 50%.

Les analyses effectuées sur la poudre ont permis de déterminer la formule du complexe de stoechiométrie $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) :

IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) : 3400-3150 ($\nu_{\text{NH}+\text{OH}}$) ; 2940-2850 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1615 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1091 ($\nu_{\text{ClO}_4^-}$)

Microanalyse : $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_8\text{ClCu}$ *théorique* : C, 23,5 ; H, 5,3 ; N, 7,8 ; Cu, 17,8.

expérimental : C, 23,7 ; H, 5,6 ; N, 7,6 ; Cu, 17,5.

III.3.c.2. Caractérisation structurale du complexe de cuivre

Le complexe ainsi isolé et défini peut être caractérisé afin d'obtenir des informations structurales. Le complexe solide, n'ayant pu être obtenu sous forme de monocristaux, a été étudié par spectrophotométrie UV-visible et par spectroscopie d'absorption de rayons X (SAX).

Cette dernière technique permet, d'une manière générale, la détermination de la structure locale (distances, distribution radiale, nature et nombre de voisins) autour d'un atome absorbant (EXAFS) et elle est riche d'informations sur la structure électronique (XANES). Dans notre cas, seule l'étude des spectres EXAFS sera appliquée à l'échantillon afin de déterminer les atomes coordonnant le cation métallique.

Le spectre UV-visible du solide mis en solution dans le diméthylformamide (DMF), présente une bande située à 610 nm et un coefficient d'extinction molaire de $88 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. En se référant aux valeurs déterminées en solution aqueuse (cf tableau 16, paragraphe III.3.b), nous pouvons supposer une géométrie et un chromophore CuN_2O_2 similaires à ceux de l'espèce $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$.

Afin de confirmer ce chromophore, le spectre d'absorption du complexe a été enregistré au seuil K du cuivre (8979 eV) sur le domaine d'énergie 8830-9830 eV avec un pas de 2eV/2s à partir duquel le spectre EXAFS a été extrait. Pour permettre l'exploitation de ce spectre, des composés références, dont les structures cristallographiques sont résolues, ont également été étudiés de manière à pouvoir extraire les fonctions de phase et d'amplitude. Ces composés références sont le sulfate de cuivre dans le cas des liaisons Cu-O et le complexe $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Cl}_2][\text{OHT}^{90}]$ pour les liaisons Cu-N, les fonctions déterminées étant ainsi introduites dans le logiciel 'EXAFS98' (Round Midnight) permettant l'affinement de spectres EXAFS. Néanmoins, il est important de noter que l'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle conduit à des informations moyennées sur l'environnement de l'atome absorbeur. De plus, les fonctions de phase et d'amplitude Cu-O et Cu-N étant très semblables, la distinction entre ces deux atomes est le plus souvent impossible.

Le spectre EXAFS est extrait du spectre d'absorption $\mu(E)$ par l'expression mathématique exprimée au paragraphe 1.2.e.1. pour donner la fonction $k\chi(k)$. La sphère de coordination du métal est constituée exclusivement d'atomes légers (C, N, O) dont l'amplitude de rétrodiffusion est faible. En conséquence, les oscillations EXAFS sont de faible amplitude et s'amortissent rapidement. La contribution principale du signal provient essentiellement de la première couche atomique autour des ions Cu^{2+} . La figure 46 présente les modulations EXAFS expérimentales et simulées et les Transformées de Fourier correspondantes (2 à 14 $\text{\AA}^{-1}$) de cette première couche. Le reste de la fonction de distribution radiale, constitué de pics provenant du bruit de fond et de la diffusion mutiple, ne sera pas exploité. La simulation obtenue est satisfaisante en considérant les paramètres structuraux reportés dans le tableau 17.

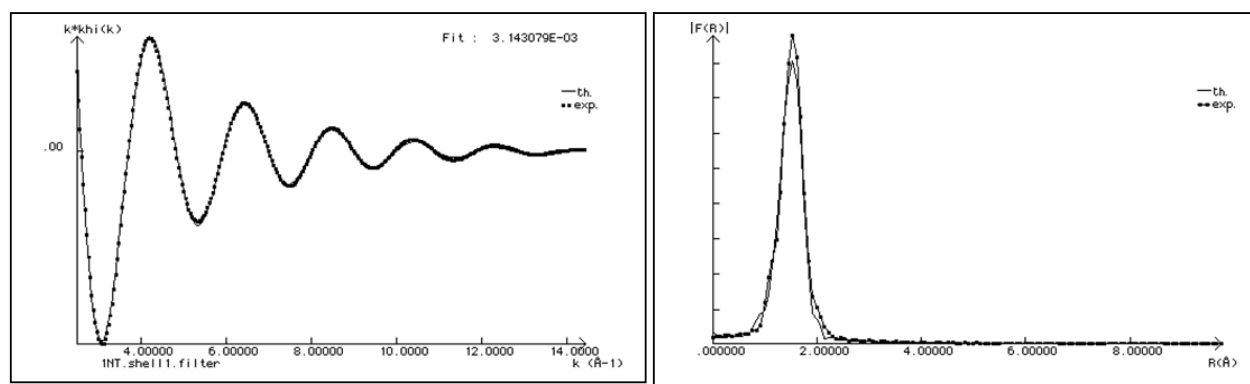


Figure n°46. Spectres EXAFS et Transformées de Fourier expérimentaux et simulés de la première couche filtrée du complexe $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH.2})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tableau n°17. Paramètres structuraux EXAFS du complexe $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH-2})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	Absorbeur- Rétrodiffuseur	N ^a	R (Å) ^b	σ (Å ⁻¹)	ΔE (eV)
$\text{Cu}_2(\text{DMAPTH-2})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cu-N/O	1,99	1,92	0,01	-6,92
	Cu-O/N	2,04	2,04	0,01	1,33

^aerreur $\pm 20\%$; ^berreur de ± 0.02 Å

Ces résultats indiquent que le cuivre est entouré, dans la première sphère de coordination, par deux atomes d'azote ou d'oxygène à une distance de 1,92 Å et deux atomes d'oxygène ou d'azote à une distance de 2,04 Å. Ils sont donc en bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie RPE ou spectrophotométrie UV-visible.

Il est important de noter qu'un second pic, au delà de 2 Å, a été observé sur la fonction de distribution radiale. L'affinement de cette contribution conduit à deux atomes d'oxygène (N=2,16) à une distance Cu-O de 2,88 Å. La sphère de coordination du cuivre est donc vraisemblablement complétée par deux molécules d'eau en position axiale en accord avec une géométrie octaédrique présentant une forte distorsion tétragonale due à l'effet Jahn-Teller. La distance relativement élevée entre le cuivre et les atomes en position axiale expliquent que les spectroscopies RPE et UV-visible indiquent des géométries carrée ou pyramide à base carrée^[GUI03].

III.4. COMPLEXES DE CUIVRE ET DE NICKEL AVEC LE LIGAND DMPT

III.4.a. Etude de la complexation du cuivre et du nickel en solution aqueuse

III.4.a.1. Etude thermodynamique

L'étude des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$ et $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$ a été menée de façon identique à celle des systèmes décrits précédemment.

♦ Système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$

Les concentrations analytiques de ligand et de métal varient de 1 à $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les titrages protométriques sont réalisés en présence d'un excès d'acide nitrique à une concentration de $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ sont compris de $0,5$ à 3 et les solutions restent alors homogènes sur toute la gamme de pH considérée pour tous les rapports supérieurs à $0,5$.

Sur la figure 47 sont représentées les courbes $\bar{n}_\text{H}$ en fonction du pH, du ligand seul et en présence d'ions Cu^{2+} pour deux rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ égaux à $0,5$ et 2 .

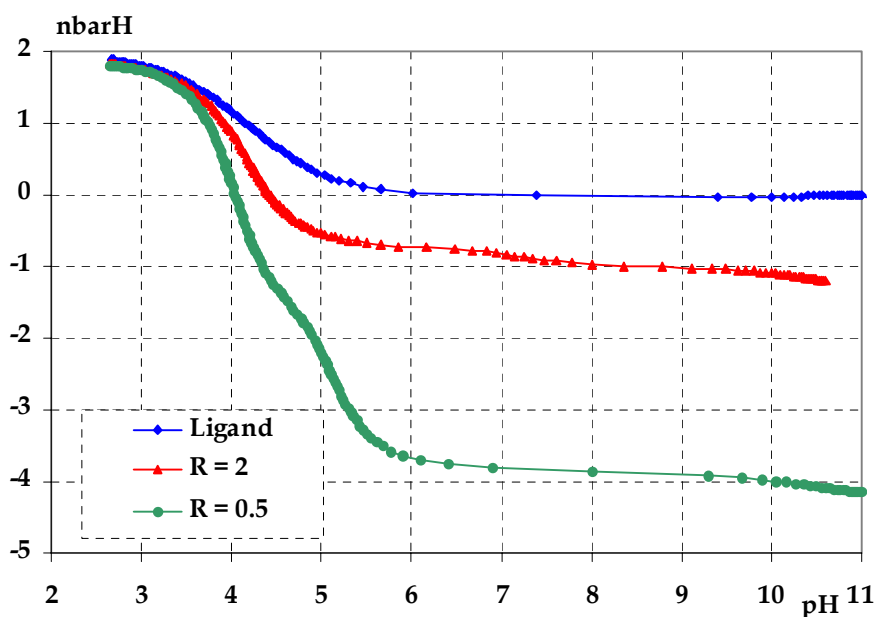
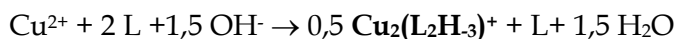


Figure n°47. Courbes $\bar{n}_\text{H} = f(\text{pH})$ du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$ à différents rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$
(milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

La courbe du ligand seul présente un palier situé à $\bar{n}_\text{H} = 0$ correspondant au ligand sous sa forme neutre L. Avant l'ajout de base, vers pH 2,8, la valeur de $\bar{n}_\text{H}$ égale à environ 1,8 indique que la protonation des atomes d'azote pyridinique n'est pas quantitative. La complexation débute vers pH 3,5, valeur à partir de laquelle les courbes de ligand seul et en présence de métal ne se superposent plus. Nous constatons alors, dans le cas du rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 2, la présence de deux paliers pour des valeurs de $\bar{n}_\text{H} = -0,75$ (pH compris entre 5,5 et 7,5) et $\bar{n}_\text{H} = -1$ (pH compris entre 8 à 9,5). Ces paliers correspondent respectivement à la neutralisation de 1,5 et 2 protons par cuivre et, en accord avec la spectrométrie de masse, ils sont attribués à la formation des espèces dinucléaires de

stœchiométrie $\text{Cu}(\text{LH}_1)(\text{LH}_2)^+$ (noté $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$ par la suite) et $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ suivant les schémas réactionnels :



Pour le rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 0,5, la courbe présente un seul plateau entre pH 7 et 9, pour une valeur de $\bar{n}_\text{H}$ proche de -4, correspondant comme précédemment, à la neutralisation de 2 protons par cuivre soit la formation du complexe $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$. Dans le cas des autres rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$, nous avons obtenu les mêmes résultats, à savoir la formation majoritaire de complexes dinucléaires qui a pu être confortée par l'étude par spectrométrie de masse.

En effet, des spectres de masse ont été enregistrés à pH 6,5 et pH 8,5, soient aux valeurs de pH correspondant à la formation majoritaire des espèces $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$ et $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$.

La figure 48 représente le spectre de masse dans le cas d'un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 2, à pH 6,5, en mode positif et pour des valeurs de m/z comprises de 0 à 900.

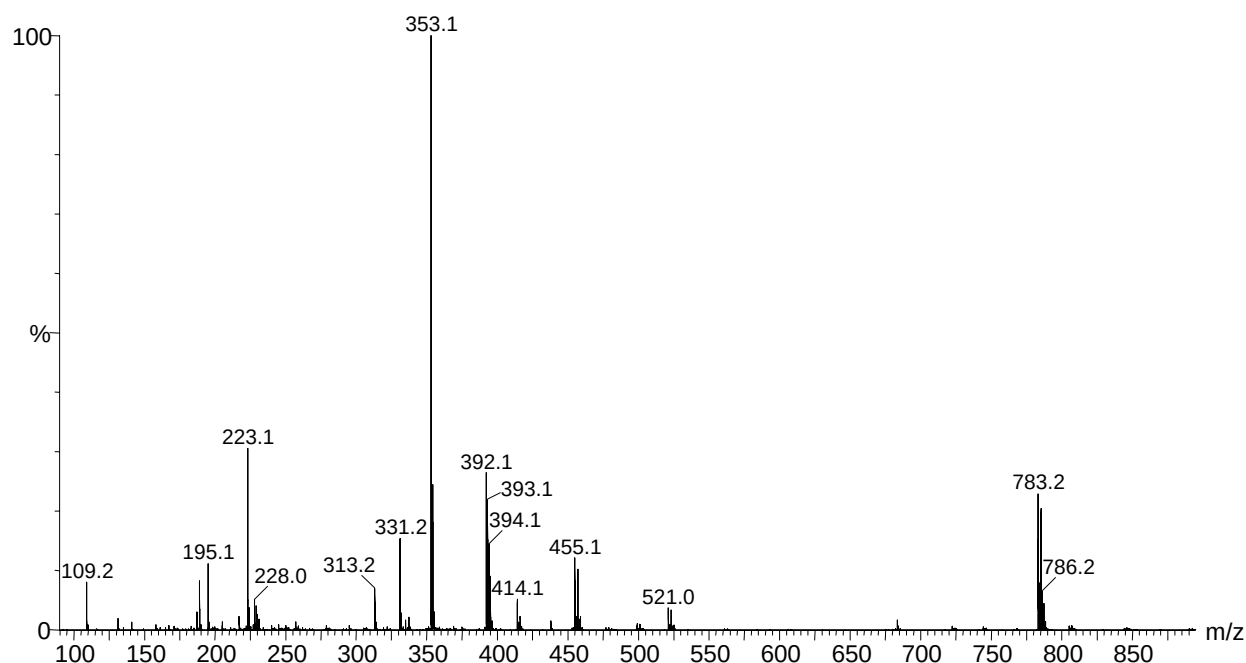


Figure n°48. Spectre de masse ESI-MS des complexes de cuivre du ligand DMPT à pH 6,5
(milieu NaNO_3 0,1 mol.L⁻¹, $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L⁻¹)

Les pics correspondant au ligand, de masse molaire égale à 330 g.mol⁻¹, se situent à m/z 331,2 en présence d'un proton et à m/z 353.1 en présence d'un adduit de sodium.

Les pics intenses observés à m/z 392,1 et 783,2 peuvent être attribués respectivement au complexe mononucléaire protoné $\text{Cu}(\text{LH}_2)$ et au complexe dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$. Notons que cette espèce mononucléaire apparaît également à m/z 414,1 avec un adduit de sodium. Des pics peu intenses à m/z 455,1 et 521,0 sont attribués à la présence de l'espèce dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$. Cependant, pour préciser leurs attributions, nous avons procédé à des enregistrements des spectres de masse haute résolution (HRMS). Les formules brutes correspondent ainsi à des complexes en présence d'adduits protoné, sodé mais aussi carbonaté de l'espèce $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ et laissent envisager une réduction du cuivre(II) en cuivre(I) dans le spray.

Un spectre de masse réalisé à pH 8,5 présente une allure similaire à celle obtenue pour pH 6,5 mais avec un pic prédominant à m/z 521 qui correspond au complexe $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$.

Les formules brutes ainsi que les valeurs des masses molaires des complexes sont regroupées dans le tableau 18.

Tableau n°18. Complexes monochargés du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$ détectés par ESI-MS

m/z	Formule brute	Complexe
331,2	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_4$	DMPT, H^+
353,1	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Na}$	DMPT, Na^+
392,1	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{DMPH}_2), \text{H}^+$
414,1	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{CuNa}$	$\text{Cu}(\text{DMPH}_2), \text{Na}^+$
455,1	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}_2$	$\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DMPH}_2), \text{H}^+$
521,0	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cu}_2\text{Na}$	$[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{DMPH}_2), \text{Na-CO}_2]^+$
783,2	$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cu}_2$	$[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_1)(\text{DMPH}_2)]^+$

Des titrages spectrophotométriques ont été réalisés à partir de solutions de ligand en présence d'ions Cu^{2+} , dans des rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ de 2 et 0,5. Une quarantaine de spectres ont été enregistrés pour chaque titrage. La figure 49 représente l'ensemble des spectres d'absorption $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ obtenus dans le cas d'un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 2.

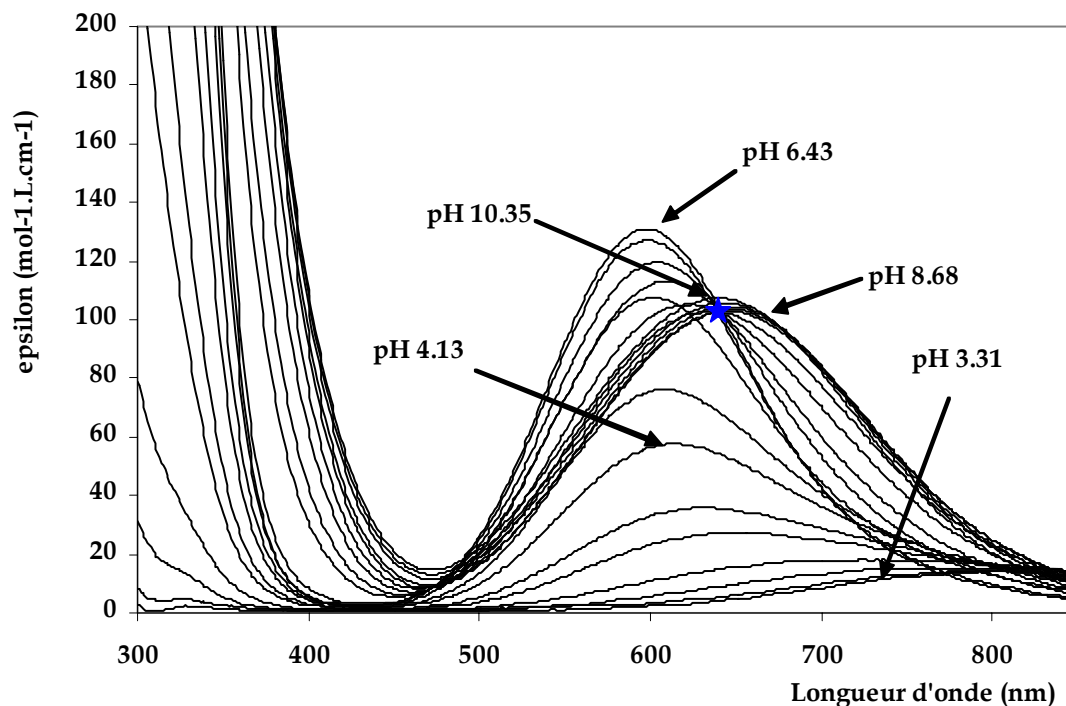


Figure n°49. Spectres électroniques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}]=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ; * point isobestique

Pour des pH inférieurs à 3,3, l'absorbance est principalement due à la présence d'ions Cu^{2+} libres. De pH 3,3 à 4,1, le spectre d'absorption se déplace vers les plus faibles longueurs d'onde et présente un maximum d'absorption pour une longueur d'onde proche de 600 nm. Ensuite, de pH 4,1 à 6,4, la longueur d'onde du maximum d'absorbance reste constante à 600 nm et seul le coefficient d'extinction molaire augmente atteignant une valeur de $130 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$. L'augmentation de l'absorbance jusqu'à pH 6,4 peut être attribuée à la formation de l'espèce $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$.

De pH 6,4 à 8,7, on observe un déplacement du spectre vers les plus fortes longueurs d'onde et la présence d'un point isobestique à 630 nm, signalée par une étoile sur la figure, est en accord avec un équilibre unique entre les espèces $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$ et $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$.

Enfin, au delà de pH 8,7, en milieu alcalin, des variations minimales de l'absorbance peuvent correspondre à la formation d'une espèce supplémentaire qui se formerait par déprotonation d'une molécule d'eau liée au métal dans le cas du complexe dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$.

Les considérations structurales possibles des complexes de cuivre sont discutées au paragraphe suivant III.4.a.2.

♦ Système Ni^{2+} /DMPT

Les rapports $[L]/[M]$ exploitables dans le cas de ce système varient de 1 à 3 et comme précédemment, les solutions restent homogènes sur toute la gamme de pH. En effet, pour des rapports inférieurs à 1, un précipité d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ se forme au delà de pH 7. La figure 50 représente les courbes $\bar{n}_H$ en fonction du pH du ligand seul et en présence d'ions Ni^{2+} dans un rapport $[L]/[M]$ égal à 2.

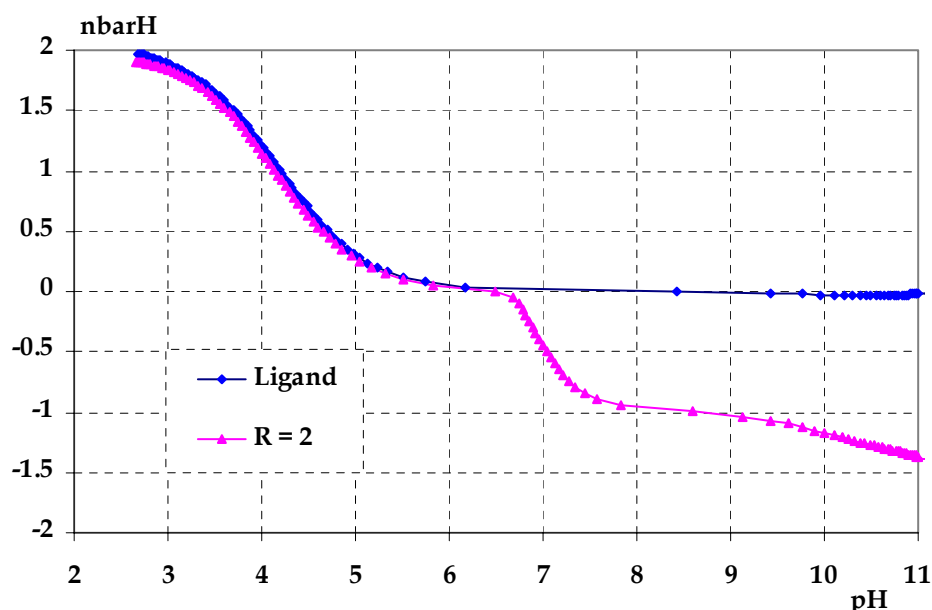
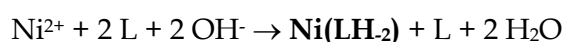


Figure n°50. Courbes $\bar{n}_H = f(pH)$ du système Ni^{2+} /DMPT (milieu $NaNO_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[HNO_3] = 6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[L] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[M^{2+}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

La complexation des ions Ni^{2+} avec le ligand DMPT débute vers pH 6,5. Un palier se forme entre pH 7 et 9 pour une valeur de $\bar{n}_H$ égale à -1, ce qui correspond à la libération de deux protons par nickel. Ce plateau révèle alors la formation d'une espèce de stoechiométrie $Ni(LH_2)$ suivant le schéma réactionnel :



A partir de pH 9,5, la diminution de $\bar{n}_H$ laisse envisager une déprotonation supplémentaire de l'espèce $Ni(LH_2)$ pour former le complexe de stoechiométrie $Ni(LH_3)^-$.

Ces complexes mononucléaires ont été observés quelque soit le rapport étudié et la stoechiométrie est confirmée par l'étude par spectrométrie de masse.

La figure 51 représente le spectre de masse dans le cas du système $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$ pour un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 2, à pH 8, en mode positif, les valeurs de m/z étant comprises entre 0 et 900.

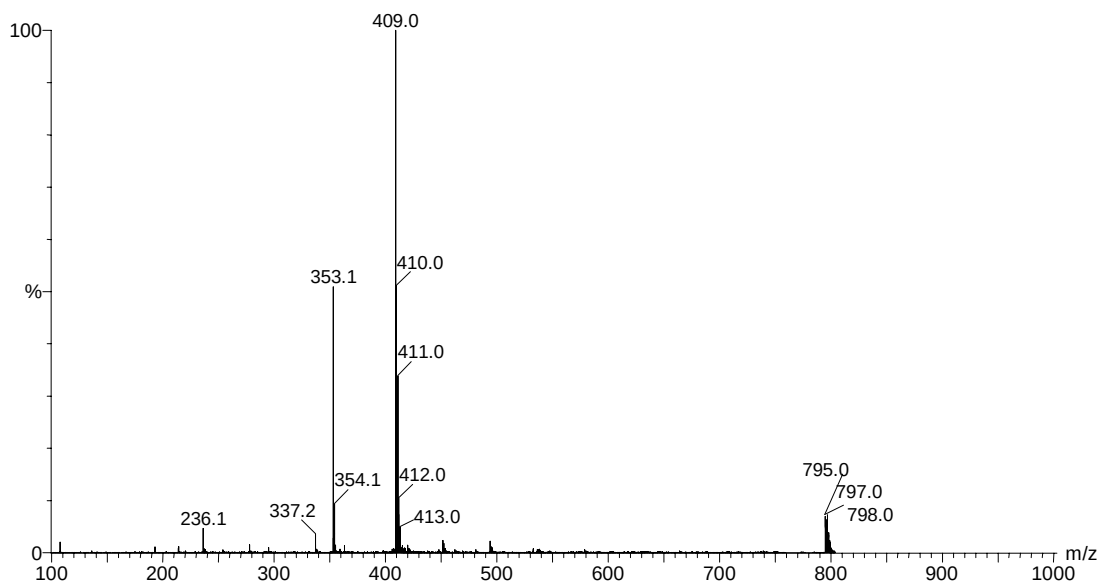


Figure n°51. Spectre de masse ESI-MS des complexes de nickel du ligand DMPT à pH 8
(milieu NaNO_3 0,1 mol.L⁻¹, $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L⁻¹)

D'après cette figure, le pic le plus intense se situe à m/z égal à 409,0 et correspond à l'espèce mononucléaire $\text{Ni}(\text{LH}_2)$ en présence d'un adduit de sodium. L'association des deux espèces mononucléaires, phénomène généré par le spray^[GRO04] conduit à un complexe de formule $[2 \text{ Ni}(\text{LH}_2), \text{Na}^+]$ détecté à m/z 795,0. Le tableau 19 regroupe les complexes ainsi que leurs formules brutes.

Tableau n°19. Complexes monochargés du système $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$ détectés par ESI-MS

m/z	Formule brute	Complexe
353,1	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Na}$	DMPT, Na^+
409,0	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{NiNa}$	$\text{Ni}(\text{DMPH}_2)$, Na^+
795,0	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{Ni}_2\text{Na}$	$2 \text{ Ni}(\text{DMPH}_2)$, Na^+

L'étude des spectres d'absorption UV-visible permet également de considérer la formation de ces espèces. Les titrages spectrophotométriques à pH variable sont réalisés sur une gamme de longueur d'onde de 400 à 900 nm. Dans le cas du nickel, cela revient à observer la transition $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$. Le titrage spectrophotométrique représenté sur la figure 52 correspond au rapport $[L]/[M]$ égal à 1.

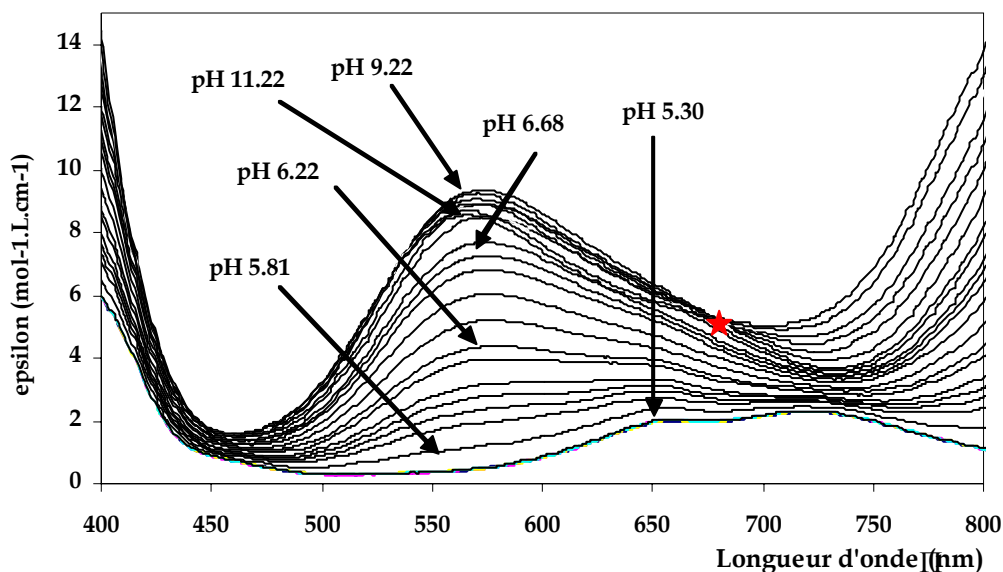


Figure n°52. Spectres électroniques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du système $Ni^{2+}/DMPT$ (milieu $NaNO_3$ 0,1 mol.L⁻¹, $[L]=2.10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[M^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L⁻¹) ; * point isobestique

A pH 5,3, l'absorbance est due aux ions Ni^{2+} libres. De pH 5,8 à 9,2, on observe une augmentation du coefficient d'extinction molaire de 1 à 10 mol⁻¹.L.cm⁻¹ alors que la longueur d'onde du maximum d'absorption reste constante ; ceci permet d'envisager l'existence d'un équilibre entre les ions Ni^{2+} et l'espèce $Ni(LH_2)$. A pH 9,2, le spectre correspond à celui de l'espèce $Ni(LH_2)$ ($\lambda_{max} = 560$ nm, $\bar{\epsilon} = 10$ mol⁻¹.L.cm⁻¹). Enfin, en milieu alcalin, le spectre se déplace de façon minime vers les plus faibles longueurs d'onde ce qui laisse penser que la coordination du nickel dans le complexe ne change pas et que le chromophore reste identique. On remarque également un point isobestique à 670 nm (représenté par l'étoile sur la figure 52), correspondant vraisemblablement à l'équilibre entre les deux espèces absorbantes $Ni(LH_2)$ et $Ni(LH_3)^-$.

Avant d'aborder l'étude structurale des complexes, nous avons déterminé leurs constantes de formation.

♦ Constantes globales de formation des complexes et courbes de répartition

Dans le cas du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$, le meilleur affinement des courbes de neutralisation obtenu avec le programme Hyperquad nécessite de prendre en compte, en plus des espèces majoritaires, la formation des complexes mononucléaires mis en évidence précédemment par spectrométrie de masse et par spectrophotométrie UV-visible. Les espèces hydroxylées du cuivre, $\text{Cu}(\text{OH})^+$ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, ont également été introduites dans le calcul. De la même façon, nous avons obtenu un affinement correct des courbes de neutralisation du système $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$ en introduisant les complexes mononucléaires $\text{Ni}(\text{LH}_2)$ et $\text{Ni}(\text{LH}_3)$.

Les logarithmes des constantes de formation des complexes des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$ et $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$ sont reportées dans le tableau 20, celles déterminées à partir des titrages spectrophotométriques sont indiquées en italique.

Dans le cas des complexes de cuivre, l'espèce CuL^{2+} provient de la déprotonation de l'atome d'azote pyridinique du complexe $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$ comme l'indique la différence de 4,18 unités log observée entre les constantes β_{111} et β_{110} . L'espèce $\text{Cu}(\text{LH}_1)^+$ provient de la déprotonation de l'azote amidique de l'espèce CuL^{2+} .

Dans un premier temps, l'affinement a été réalisé sur chaque titrage en considérant la formation en milieu alcalin de l'espèce dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{LH}_5)^-$, et nous avons constaté que la constante de formation de cette espèce variait d'une unité log suivant le rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ étudié. Ce résultat nous a alors amené à considérer la formation d'une autre espèce intermédiaire qui se formerait dans le cas de rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ élevés ; il s'agit du complexe mononucléaire $\text{Cu}(\text{LH}_3)^-$ dont l'existence favorise un affinement global satisfaisant pour tous les rapports.

L'affinement des titrages spectrophotométriques a été réalisé dans le cas des deux rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ égaux à 0,5 et 2. Les valeurs des constantes globales obtenues correspondent à la valeur moyenne des deux affinements et sont en bon accord avec les constantes obtenues par protométrie. Il faut également noter que le programme Hyperquad n'a pas permis d'obtenir une constante de formation pour les espèces $\text{Cu}_2(\text{LH}_5)^-$ et CuL^{2+} du fait de la faible évolution des spectres d'absorption (cf figure 49). En conséquence, il existe une légère différence entre les valeurs des constantes de formation déterminées par protométrie et par spectrophotométrie UV-visible.

Tableau n°20. Logarithmes des constantes globales de formation des complexes de cuivre et de nickel formés avec le ligand DMPT

Complexes	mlh	log β_{mlh}
Cu(LH) ³⁺	111	6,91 (4) 7,11 (1)
CuL ²⁺	110	2,73 (8) -
Cu(LH ₁) ⁺	11-1	-0,85 (3) -0,81 (3)
Cu(LH ₃) ⁻	11-3	-17,00 (1) -16,70 (2)
Cu ₂ (LH ₁)(LH ₂) ⁺	22-3	-2,74 (1) -2,70 (4)
Cu ₂ (LH ₃) ⁺	21-3	-7,73 (3) -7,92 (1)
Cu ₂ (LH ₄)	21-4	-12,62 (2) -12,70 (3)
Cu ₂ (LH ₅) ⁻	21-5	-23,94 (2) -
Ni(LH ₂)	11-2	-11,29 (1) 10,76 (1)
Ni(LH ₃) ⁻	11-3	-21,62 (2) -21,56 (3)

Le code de calcul Hyss a permis de déterminer, à partir des constantes de formation déterminées par protométrie, le domaine de prédominance des espèces en fonction du pH et du rapport [L]/[M]. Deux exemples de courbes de répartition sont représentés sur la figure 53 pour des rapports de 0,5 et 2.

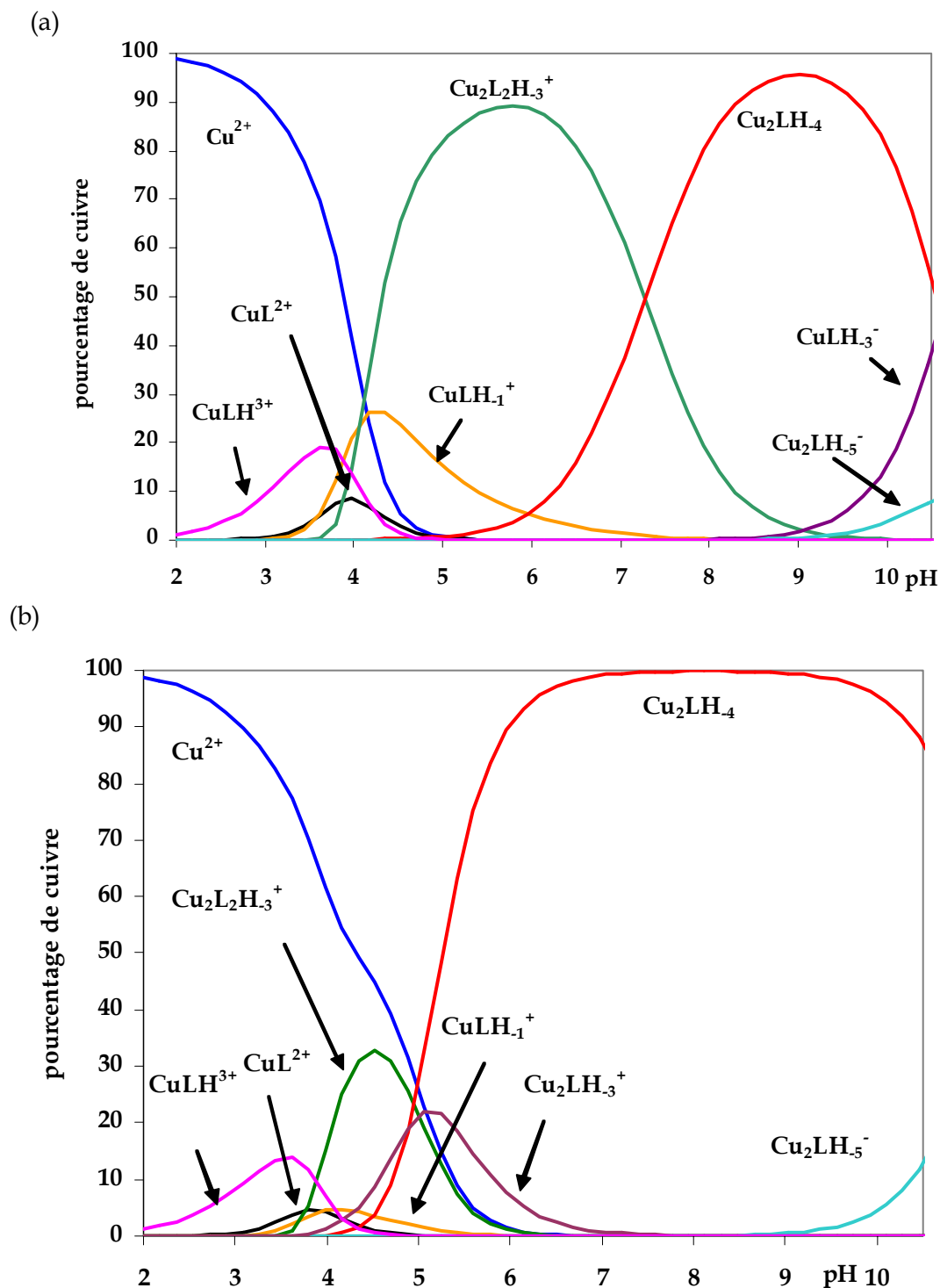


Figure n°53. Courbes de répartition du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$, (a) $R = [\text{DMPT}]/[\text{Cu}^{2+}] = 2$, (b) $R = 0,5$

La formation de complexes mononucléaires CuLH^{3+} , CuL^{2+} et $\text{Cu}(\text{LH}_1)^+$, en milieu acide, n'excède pas 30% quelque soit le rapport.

La répartition des deux espèces dinucléaires majoritaires $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$ et $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ est évidemment différente suivant le rapport. Le complexe $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ devient majoritaire au détriment de l'espèce $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$ dans le cas d'un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 0,5 pour lequel la

concentration en métal est deux fois supérieure à celle du ligand. Dans le cas d'un rapport égal à 2, l'espèce $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$ atteint un maximum de formation de 90% vers pH 6. En milieu alcalin, lorsque le rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ passe de 0,5 à 2, on observe, comme cela est logique, la formation de l'espèce mononucléaire $\text{Cu}(\text{LH}_3)^-$ au détriment de l'espèce dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{LH}_5)^-$.

Dans le cas du système $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$, la figure 54 représente les courbes de répartition des complexes pour un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 2.

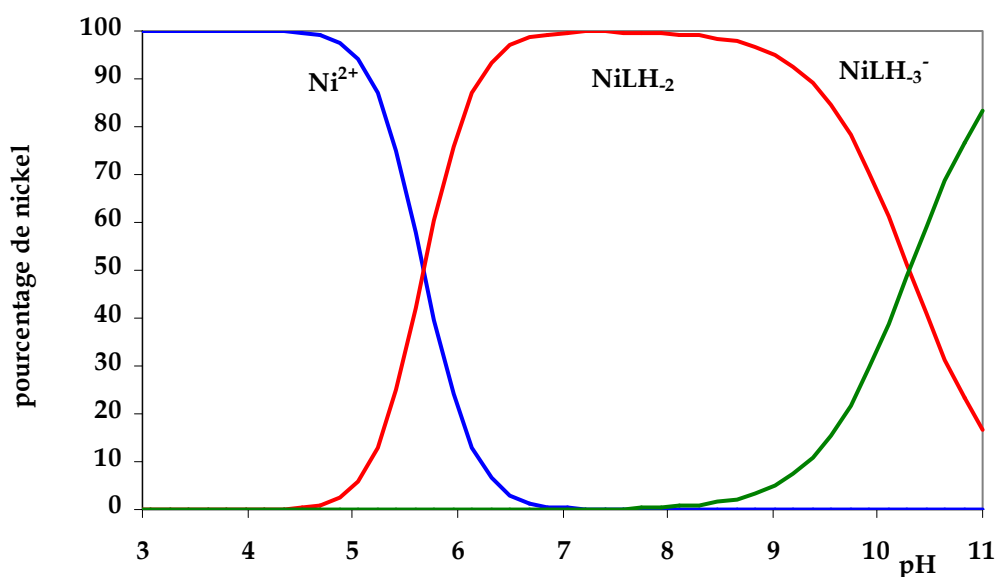


Figure n°54. Courbes de répartition du système $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L⁻¹, $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L⁻¹)

L'espèce $\text{Ni}(\text{LH}_2)$ est majoritaire de pH 6 à 9 et se forme pratiquement à 100% entre pH 7 et 8. Le complexe $\text{Ni}(\text{LH}_3)^-$ provenant probablement de la déprotonation d'une molécule d'eau liée au métal dans l'espèce $\text{Ni}(\text{LH}_2)$ se forme en milieu alcalin à partir de pH 9.

En solution, d'après les études menées précédemment, nous avons constaté la formation majoritaire de complexes dinucléaires dans le cas du cuivre et d'espèces mononucléaires dans le cas du nickel. Une étude structurale des systèmes peut nous éclaircir sur le mode de coordination du métal avec le ligand DMPT, en fonction du pH.

III.4.a.2. Etude structurale

Des études semblables à celles des ligands DPT, DHET et DMAPT ont été menées dans le but d'obtenir des informations structurales. Les techniques employées sont la spectrophotométrie UV-visible, la résonance paramagnétique électronique et la spectroscopie d'absorption de rayons X.

♦ Spectrophotométrie UV-visible

Les titrages spectrophotométriques expérimentaux (cf figure 49) du système Cu^{2+} /DMPT ont été affinés par le programme Hyperquad et ont permis de calculer les spectres théoriques présentés sur la figure 55, dans le cas d'un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 2.

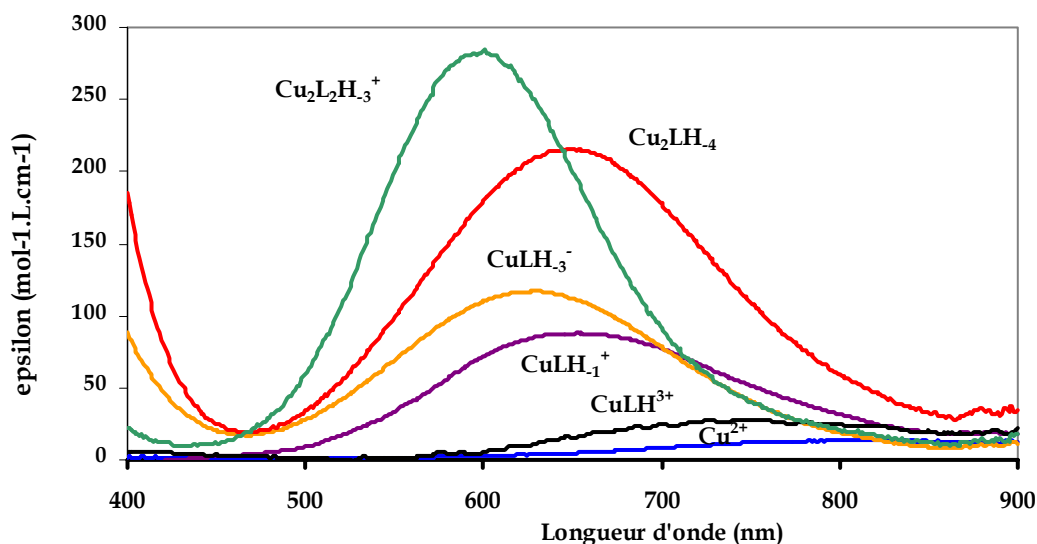


Figure n°55. Spectres d'absorption molaire calculés des complexes de cuivre avec le ligand DMPT (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

D'après Cotton et Wilkinson^[COT88], en solution aqueuse, les complexes de cuivre possèdent généralement une coordinence 4 ou 5 suivant les ligands. De ce fait, ils adoptent une géométrie tétraédrique, carré plan ou pyramide à base carrée. L'interprétation des spectres d'absorption peut se révéler délicate car, suivant les cas, les bandes observées peuvent être symétriques ou non et leur localisation en énergie, caractéristique des atomes donneurs coordinants (oxygène ou azote), ne nous permet pas d'être catégorique sur le nombre et la nature des atomes qui complexent le métal.

L'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ possède un maximum d'absorption à 800 nm avec un faible coefficient d'extinction molaire de $10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Il correspond au chromophore CuO_6 et possède une géométrie octaédrique.

Dans le cas de l'espèce $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$, formée en milieu acide, le maximum d'absorbance se situe vers 750 nm avec un faible coefficient d'extinction molaire de $25 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le spectre de l'espèce CuL^{2+} n'est pas représenté sur la figure 55 car l'affinement simultané de ces deux espèces minoritaires CuL^{2+} et $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$ n'a pu être effectuée, ces complexes présentant vraisemblablement le même spectre. Les paramètres spectroscopiques, similaires à ceux de l'ion cuivre libre, sont caractéristiques d'un complexe octaédrique avec un chromophore CuNO_5 . Il est alors plausible d'envisager la complexation des ions Cu^{2+} par un des atomes d'azote pyridinique, l'autre restant protoné dans le cas de l'espèce $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$ ou déprotoné dans le cas du complexe CuL^{2+} .

La transition entre les complexes CuL^{2+} et $\text{Cu}(\text{LH}_1)^+$ se traduit par le déplacement du maximum d'absorption vers les plus faibles longueurs d'onde (630 nm) et une augmentation du coefficient d'extinction molaire à $90 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ceci est la conséquence du caractère σ donneur de l'atome d'azote plus fort que celui de l'atome d'oxygène et indique donc qu'il y a un changement de coordination. En effet, les valeurs de ces paramètres présentent une similarité avec celles données dans la littérature pour des complexes de cuivre formés avec des ligands oligopeptidiques^[KAL05,SAN04] possédant des atomes donneurs identiques à nos ligands bis-amides. Ces paramètres sont en accord avec la fixation de deux atomes d'azote et si l'on se réfère au système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$ (cf paragraphe II.4.a.2.), la complexation s'effectuerait par l'azote amidique déprotoné et l'atome d'azote pyridinique formant un cycle chélaté à cinq chaînons et conduisant à un complexe pentacoordonné de chromophore CuN_2O_3 .

De la même façon, nous observons que le complexe $\text{Cu}(\text{LH}_3)^-$ présente une longueur d'onde d'absorption maximum ainsi qu'un coefficient d'extinction molaire proches de ceux de l'espèce $\text{Cu}(\text{LH}_1)^+$ laissant envisager un chromophore identique. Nous pouvons avancer la même hypothèse concernant le complexe dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ dont le maximum d'absorption se situe à 630 nm environ pour un coefficient d'extinction molaire de $210 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, pour deux atomes de cuivre soit $105 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ par atome de cuivre. Le chromophore envisagé pour les deux complexes $\text{Cu}(\text{LH}_3)^-$ et $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ est donc le même que celui décrit pour $\text{Cu}(\text{LH}_1)^+$.

Enfin, en ce qui concerne l'espèce dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$, il faut noter, d'une part, que la bande est plus symétrique, d'autre part, que le déplacement en longueur d'onde du maximum d'absorption n'est pas négligeable (environ 40 nm, soit $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ environ) de

même que l'augmentation du coefficient d'extinction molaire ($280 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$ soit $140 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$). Par conséquent, le mode de coordination change et il est fort probable que la complexation s'effectue par trois atomes d'azote^[KAL05], soient l'atome d'azote amidique déprotoné et les deux atomes d'azote pyridinique. Le chromophore le plus plausible est alors CuN_3O_2 , la géométrie restant pentacoordonnée.

L'étude spectroscopique du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$ a été complétée par des études de résonance paramagnétique électronique et de spectroscopie d'absorption de rayons X afin de corroborer les hypothèses structurales des complexes de cuivre qui seront détaillées ultérieurement.

Dans le cas des complexes de nickel, nous avons enregistré les spectres d'absorption entre 400 et 1100 nm. La figure 56 représente le spectre d'absorption de l'espèce $\text{Ni}(\text{LH}_2)$ pour un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 1.

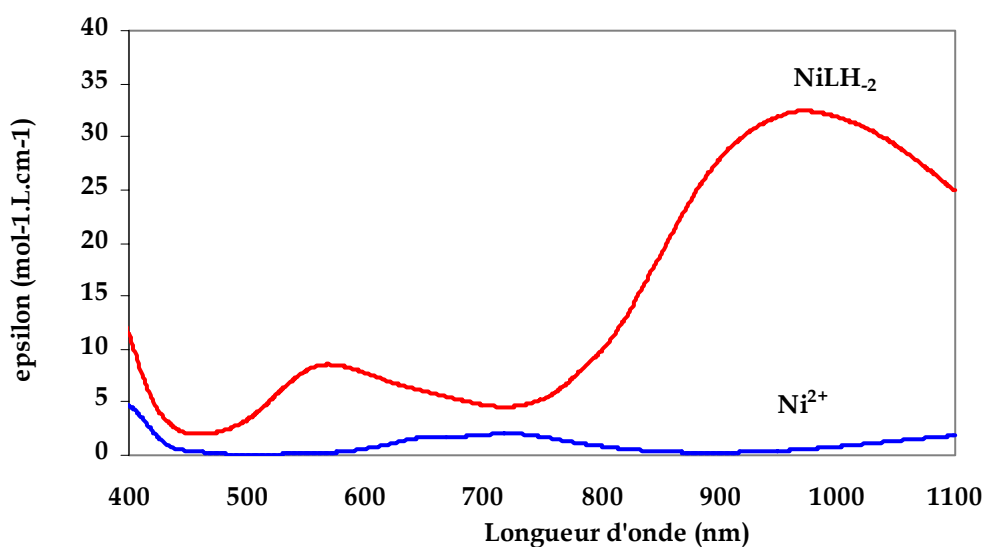


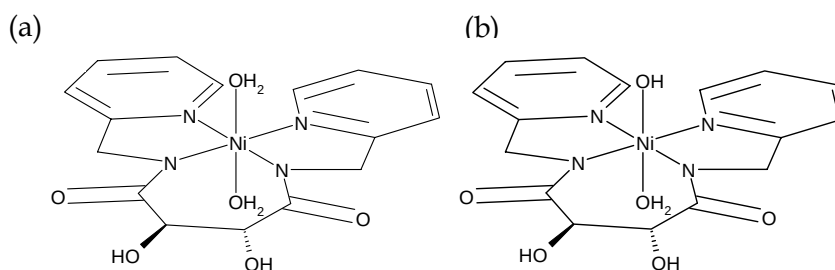
Figure n°56. Spectres d'absorption molaire calculés des complexes de nickel avec le ligand DMPT (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$, $[\text{L}]=2.10^{-3} \text{ mol}.\text{L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3} \text{ mol}.\text{L}^{-1}$)

En se référant aux valeurs des paramètres spectroscopiques données par Cotton et Wilkinson^[COT80], nous observons uniquement la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ de l'ion nickel $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ à 710 nm soit le chromophore NiO_6 ; on devine cependant la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ vers 400 nm.

D'une manière générale, le nickel adopte principalement une géométrie octaédrique, tétraédrique ou pyramide à base carrée.

Dans le cas de ligands possédant des fonctions amine^[COT80], en accord avec les trois transitions autorisées, les spectres des complexes présentent trois bandes d'absorption qui se déplacent vers les plus faibles longueurs d'onde, par rapport à celles de l'ion nickel $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Les complexes sont principalement octaédriques et le coefficient d'extinction molaire est faible (valeur comprise entre 1 et $10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Dans le cas de notre système $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$, la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ qui se situe à 950 nm ($\bar{\epsilon} = 35 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) et la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ à 570 nm ($\bar{\epsilon} = 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspondent à l'espèce NiLH_2 et nous suggérons pour ce complexe une géométrie octaédrique et un chromophore NiN_4O_2 impliquant une complexation par les atomes d'azote amidique déprotoné et pyridinique, la coordinence étant complétée par deux molécules d'eau (figure 57). La déprotonation d'une molécule d'eau pourrait amener à la formation du complexe $\text{Ni}(\text{LH}_3)^-$ en milieu alcalin. Ces hypothèses sont également basées sur les travaux de Varnagy et *al.* ^[VAR98] qui concernent l'étude de complexes de nickel ($\lambda = 550 \text{ nm}$ et $\bar{\epsilon} = 13 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) avec des dérivés d'acides aminés possédant une fonction amide, celle-ci se déprotonant sous l'influence de la complexation avec le nickel.



♦ Résonance paramagnétique électronique du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$

Des solutions de ligand en présence de métal ont été préparées dans un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 2 et le pH de chaque solution a été ajusté par addition d'hydroxyde de sodium. La figure 58 présente les spectres RPE de chaque échantillon enregistrés à 150 K en présence d'éthylène glycol.

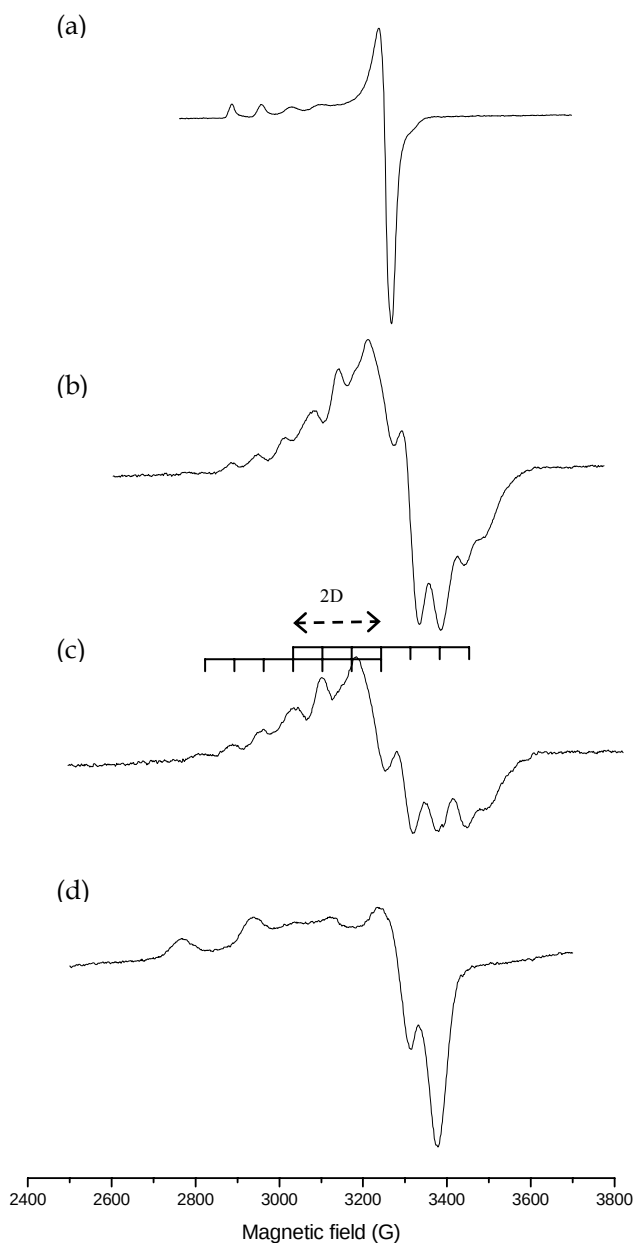


Figure n°58. Spectres RPE des complexes Cu^{2+} -DMPT (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]=4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ; (a) pH 3,6, (b) pH 4,5, (c) pH 7,6, (d) pH 10,7

À pH 3,6, le spectre RPE (spectre a, figure 58), qui présente quatre raies, est représentatif des ions Cu^{2+} libres. La présence des complexes mononucléaires minoritaires en milieu acide (cf figure 53, paragraphe III.4.a.1.) n'entraîne pas de modification importante du spectre.

De pH 4,5 à pH 9, l'allure du spectre RPE est similaire à celle représentée par les spectres b et c de la figure 58, et seule l'intensité du signal varie en fonction du pH ; elle augmente de pH 4,5 à 6,5 et diminue de pH 6,5 à 8. En accord avec les courbes de répartition, la majeure contribution du signal est due à l'espèce dinucléaire $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$.

Ce spectre, composé de dix raies équidistantes et espacées de 78 G, présente une forte absorption et est centré à 3300 G, dans la région $\Delta M_s = \pm 1$. Il est caractéristique de complexes dinucléaires de cuivre dans le cas où les deux centres métalliques sont relativement éloignés l'un par rapport à l'autre et donc en faible interaction.

Dans la littérature, nous pouvons citer les travaux de Lachkar et *al.*^[LAC98], El-Ghachtouli et *al.*^[ELG05] Klingele et *al.*^[KLI05], Mandal et *al.*^[MAN90] ainsi que ceux de Haddad et Hendrickson^[HAD78] car tous ces auteurs ont observé des allures de spectres similaires aux nôtres dans le cas de l'étude de complexes dinucléaires de cuivre avec des ligands macrocycles, des diamides, un ligand polyhydroimidazole et des ions possédant des cycles imidazole, respectivement. Par exemple, dans le cas de macrocycles, les centres métalliques sont piégés dans chaque cage macrocyclique et ne sont pas reliés entre eux par un seul atome ; l'interaction cuivre-cuivre dans le cas de l'espèce $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$ (cf figure 61) peut être ainsi du même ordre de grandeur que celle observée dans ces composés macrocycliques. De plus, le signal observé dans le cas de tels complexes est la résultante d'un recouvrement partiel de deux systèmes à sept raies caractéristique de la structure hyperfine d'un électron couplé à deux noyaux de spin 3/2 (cf paragraphe I.2.d.2.).

Les valeurs expérimentales des paramètres g et A ont pu être déduites du spectre et valent : $g_{//} = 2,27$; $g_{\perp} = 2,09$ et $A_{//} = 82,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (précisons que cette valeur de $A_{//}$ est à peu près égale à la moitié de celle d'un complexe mononucléaire). Par comparaison avec les valeurs déterminées par les auteurs cités précédemment et en faisant référence aux systèmes Cu^{2+} /Lactamides (cf paragraphe II.3.d.2.), ces paramètres sont en accord avec une géométrie carré plan ou pyramide à base carrée.

Le faible couplage entre les deux atomes de cuivre a pu être confirmé après simulation du spectre par le programme WinSimfonia^[SIM94]. Le paramètre $2D$ ^[EAT82,HAD78,LAC98], caractérisant ce type de système, représente le « zero-field splitting » ou 'paramètre axial de levée de dégénérescence en champ nul' et est égal à $133 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'espèce $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$. Hasty et *al.*^[HAS78] dans le cas de complexes dérivés de 'base de Schiff' et Brandes et *al.*^[BRA96] dans le cas de complexes macrocycliques, ont utilisé la relation $r^3 = (0,65g_{//})^2/D$ (équation de Stevens^[STE52]) permettant d'estimer la distance r entre les deux atomes de cuivre à partir du paramètre D . Cette estimation repose sur l'hypothèse d'une interaction purement dipolaire

entre les deux centres métalliques. Nous avons calculé une distance égale à 6,30 Å (avec une erreur estimée à 20%) pour le complexe $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$. En se référant aux travaux de Brandes et *al.*^[BRA96], une autre approche peut être considérée pour le calcul de cette distance intermétallique. Elle prend en considération le rapport de l'intensité I_1 du signal obtenu à mi-champ (1450 G environ) correspondant à la transition interdite $\Delta M_s = \pm 2$ et l'intensité I_2 de la transition autorisée à $\Delta M_s = \pm 1$, suivant la relation : $I_1/I_2 = 20/r^6$. Néanmoins, nous n'avons pu appliquer cette relation dans notre cas étant donnée la mauvaise résolution du spectre obtenu à mi-champ.

Nous observons ensuite une diminution du signal RPE au delà de pH 9 (spectre c, figure 58) ce qui indique que l'espèce $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ est 'silencieuse'^[TOR00]. Ce comportement peut être attribué à un couplage antiferromagnétique entre les deux centres métalliques c'est-à-dire que les électrons de chaque atome de cuivre occupent la même orbitale moléculaire et sont de spin opposé ; ceci sera conforté par l'étude de susceptibilité magnétique en fonction de la température d'un composé de cuivre obtenu à l'état solide (cf paragraphe III.4.c.1.).

Enfin, à pH 10,7 (spectre d, figure 58), le signal RPE de faible intensité présente à nouveau quatre raies correspondant au complexe mononucléaire $\text{Cu}(\text{LH}_3)^-$ et à l'espèce $\text{Cu}_2(\text{LH}_5)^-$, celle-ci impliquant une absence de signal RPE comme l'espèce $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$. Nous n'avons pas déterminé les paramètres spectraux pour ce spectre du fait du mélange probable d'espèces.

Dans le cas d'un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ de 0,5, des allures de spectres similaires ont été observées, et les interprétations restent alors à peu près identiques à celles du rapport 2.

♦ Spectroscopie d'absorption de rayons X du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$

Des solutions de ligand en présence d'ions Cu^{2+} ont été préparées à pH 6 et 8, valeurs de pH pour lesquelles se forment majoritairement les complexes $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$ et $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$, et ceci dans des conditions expérimentales identiques à celles menées pour les études protométriques.

Les spectres XANES de ces deux complexes et leurs dérivées premières sont représentés sur la figure 59.

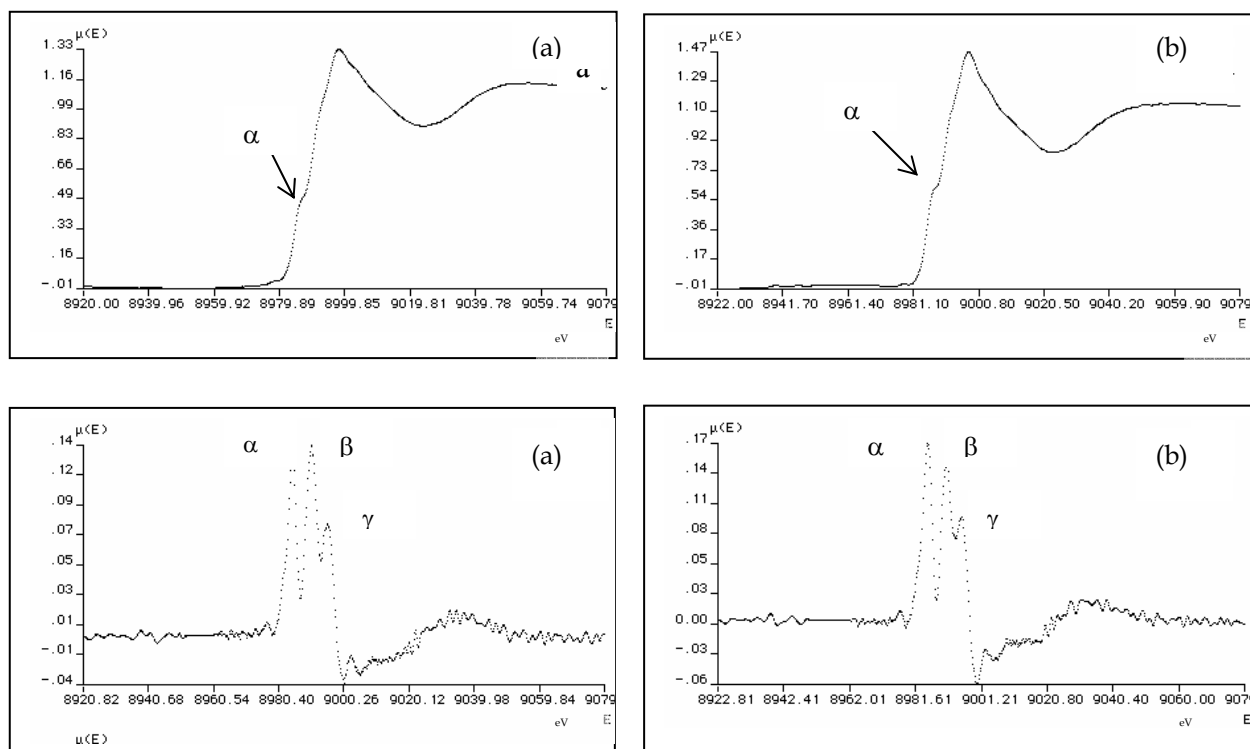


Figure n°59. Spectres XANES normalisés (haut) et Dérivées premières (bas) des complexes de cuivre (a) $\text{Cu}_2(\text{DMPH}_4)$ et (b) $\text{Cu}_2(\text{DMPT}_2\text{H}_3)$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L⁻¹, $[\text{L}]=2.10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{M}^{2+}]=10^{-3}$ mol.L⁻¹)

Les deux spectres XANES présentent deux contributions distinctes. La première de très faible, située à 8976,7 eV correspond au pré-seuil soit à la transition $1s \rightarrow 3d$. La seconde située à environ 8990 eV est relative à la transition $1s \rightarrow 4p$. Les positions et les intensités de ces pics sont caractéristiques d'un ion cuivre(II) coordonné à 6 atomes donneurs d'oxygène et/ou d'azote^[KAU87] soit une géométrie octaédrique. L'épaulement (α), observé à 8985,5 eV dans le cas du complexe $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ et à 8984,8 eV pour l'espèce $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$, provient d'une levée partielle de la dégénérescence orbitale et est dû à la transition $1s \rightarrow 4p_z$, z étant l'axe d'élongation. La différence d'énergie entre les pics α et β permet d'estimer la distance entre l'atome de cuivre et l'atome situé en position axiale. Nous déduisons alors que les géométries sont différentes pour les deux complexes.

Deux autres pics centrés à 8991,0 (β) et 8995,3 eV (γ) sont observés sur les spectres des dérivées premières et sont attribués à la transition $1s \rightarrow 4p_{x,y}$.

La figure 60 représente les modulations EXAFS expérimentales et simulées de la première couche, filtrée sur l'intervalle 0,85-2,09 Å, de chaque échantillon et les fonctions de distribution radiale correspondantes.

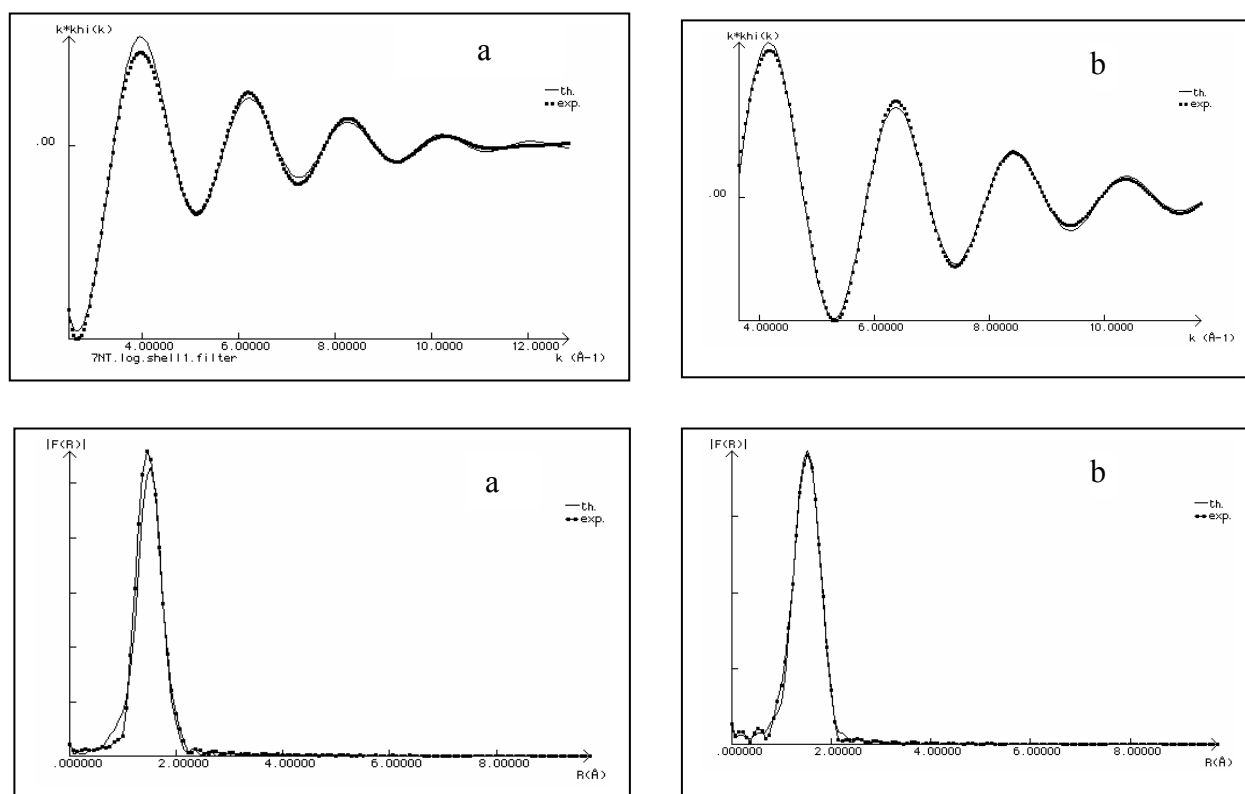


Figure n°60. Modulations EXAFS (haut) et Fonctions de Distribution Radiale (bas) correspondantes expérimentales et simulées des complexes (a) $\text{Cu}_2(\text{DMPH}_4)$ et (b) $\text{Cu}_2(\text{DMPT}_2\text{H}_3)$

Cette première couche centrée autour de 1,6 $\text{\AA}$ est due à la rétrodiffusion des atomes d'oxygène et d'azote. Les paramètres structuraux obtenus par affinement de cette première couche et sont reportés dans le tableau 21.

Tableau n°21. Paramètres structuraux EXAFS des complexes de cuivre avec le ligand DMPT

	Absorbeur- Rétrodiffuseur	N ^a	R ($\text{\AA}$) ^b	σ ($\text{\AA}^{-1}$)
$\text{Cu}_2(\text{DMPH}_4)$	Cu-N	2,0	1,96	0,001
	Cu-O	2,0	2,06	0,001
	Cu-Cu	1,0	2,90	0,009
$\text{Cu}_2(\text{DMPT}_2\text{H}_3)^+$	Cu-N/O	2/3	1,96	0,001
	Cu-O/N	3/2	2,01	0,001

^aerreur $\pm 20\%$; ^berreur de ± 0.02 $\text{\AA}$

Ces paramètres indiquent que dans le cas du complexe $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ le chromophore envisageable est de type CuN_2O_2 avec des distances Cu-N et Cu-O estimées respectivement à 1,96 et 2,06 Å. Les atomes impliqués dans la complexation sont donc les deux atomes d'azote amidique et pyridinique ainsi que deux atomes d'oxygène provenant probablement des groupements hydroxyles du ligand. La coordinence du cuivre est complétée par deux molécules d'eau en position apicale qui sont éloignées du centre métallique conférant ainsi une géométrie octaédrique distordu en accord avec le spectre XANES. Néanmoins ces deux atomes d'oxygène axiaux ne sont pas observés sur le spectre EXAFS. Ce sont deux atomes légers avec une amplitude de rétrodiffusion assez faible qui, combinée à une distance relativement éloignée de l'atome absorbeur, conduit à leur dispersion dans le bruit de fond ou dans des contributions provenant de la diffusion multiple^[GUI03].

Dans le cas de l'espèce $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$, les chromophores possibles sont CuN_2O_3 ou CuN_3O_2 , les atomes d'oxygène et d'azote étant situés à une distance moyenne de 1,98 Å. Nous ne pouvons en effet pas distinguer ces deux chromophores étant donné que les fonctions de phase et d'amplitude de ces atomes sont très similaires et que l'affinement des spectres avec ces deux hypothèses aboutit au même résultat. Nous envisageons alors, pour ce complexe, la coordination de deux ou trois atomes d'azote, l'un amidique et l'autre ou les deux autres pyridiniques et de deux ou trois atomes d'oxygène. La sphère de coordination du métal est en accord avec une géométrie pyramide à base carrée faisant intervenir le(s) groupement(s) hydroxyle(s) du ligand et dans le cas du chromophore CuN_2O_3 , une molécule d'eau.

La fonction de distribution radiale du complexe $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ présente un second pic autour de 2,5 Å, correspondant à la seconde couche. L'affinement de cette couche conduit à un atome de cuivre situé à 2,90 Å, distance entre les deux atomes de cuivre déduite de l'affinement du spectre. Cette distance relativement faible ainsi que l'analyse du composé solide de cuivre obtenu (cf paragraphe III.4.b.) nous permet d'envisager l'existence de deux atomes d'oxygène en pont entre les deux atomes de cuivre.

Aucun affinement satisfaisant de la deuxième couche n'a été obtenu dans le cas du complexe $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$ ce qui implique que l'atome de cuivre est très éloigné du centre métallique étudié. Aucun autre pic n'a été observé au delà de 3,5 Å, nous pouvons donc déduire que la distance entre les deux atomes de cuivre dans ce complexe est supérieure à 3,5 Å, ce qui concorde avec l'estimation faite par RPE ($d_{\text{Cu-Cu}} \cong 6,3$ Å).

♦ Hypothèses de structure des complexes du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$

En tenant compte de l'ensemble des études réalisées sur les solutions aqueuses de ligand DMPT en présence d'ions Cu^{2+} , mais également de l'analyse radiocristallographique d'un composé solide de cuivre qui sera décrite ultérieurement (cf paragraphe III.4.b.1.), nous avons pu émettre les hypothèses de structure représentées sur la figure 61 concernant les deux espèces majoritaires qui se forment à pH 6 et 8, à savoir $\text{Cu}_2(\text{L}_2\text{H}_3)^+$ et $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ respectivement.

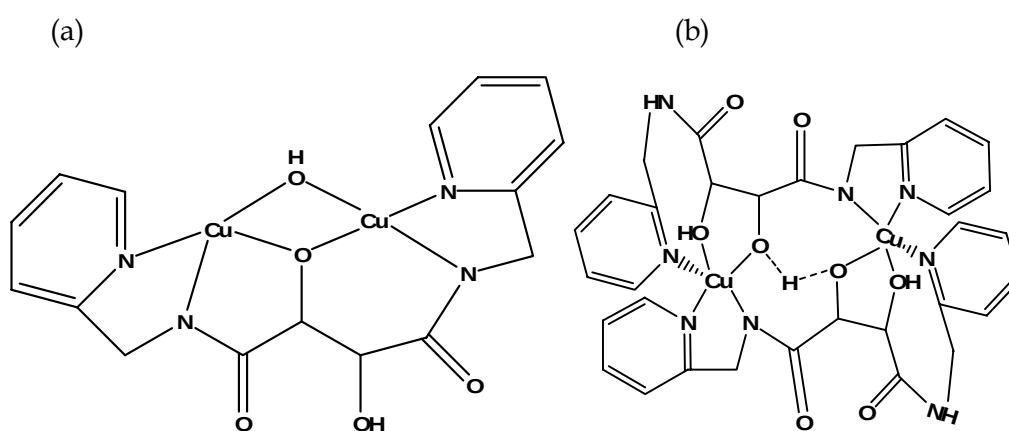


Figure n°61. Hypothèses de structure des complexes de cuivre (a) $\text{Cu}_2(\text{DMPH}_4)$ et (b) $\text{Cu}_2(\text{DMPT}_2\text{H}_{-3})^+$

III.4.b. Etude de la complexation du cuivre et du nickel à l'état solide

III.4.b.1. Synthèse et caractérisation des complexes

Le protocole expérimental utilisé est similaire à celui décrit dans le cas des complexes obtenus avec les ligands Lactamides (paragraphe II.4.a.1.).

♦ Système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$

15 mL de solution éthanolique contenant $2 \cdot 10^{-3}$ mole de perchlorate de cuivre hexahydraté ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont ajoutés goutte à goutte à 10^{-3} mole de ligand DMPT dissous dans 20

mL d'éthanol. Il y a, ensuite, un ajout de 2.10^{-3} mole d'hydroxyde de sodium et de quelques gouttes d'eau nécessaires pour obtenir une solution limpide. Le mélange est alors agité et chauffé pendant 20 minutes. La solution bleue obtenue est filtrée et concentrée à température ambiante. Après trois jours, des cristaux bleus sont obtenus, ils sont lavés puis séchés sous vide. Le dioxyde de carbone CO_2 atmosphérique intervient lors de la recristallisation, permettant de lier les deux atomes de cuivre par un ion carbonate CO_3^{2-} précisé dans la formule du complexe.

♦ Système Ni^{2+} /DMPT

10 mL d'une solution éthanolique contenant 10^{-3} mole de perchlorate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont ajoutés goutte à goutte à 10^{-3} mole de ligand DMPT dissous dans 20 mL d'éthanol. On ajoute ensuite 2.10^{-3} mole d'hydroxyde de sodium et le mélange est agité et chauffé pendant 2 heures. La solution bleu-violette est filtrée, recristallisée par l'acétone puis placée dans une enceinte hermétique saturée en vapeur d'acétone. Après deux semaines, des cristaux bleus sont obtenus ; ils sont lavés, filtrés puis séchés sous vide.

Les formules, les analyses élémentaires de ces cristaux ainsi que les rendements sont rassemblés dans le tableau 22.

Tableau n°22. Analyses des complexes obtenus à l'état solide avec le ligand DMPT

Formule		%C	%H	%N	%Cu	R(%)
$[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$						74
$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{NaCu}_2$	calculé	31,6	4,1	8,7	19,7	
	expérimental	30,2	3,4	8,3	19,3	
$[\text{Ni}_2(\text{DMPH}_2)_2] \cdot \text{NaOH}$						40
$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_8\text{O}_9\text{NaNi}_2$	calculé	46,0	4,0	13,4	14,3	
	expérimental	45,5	3,9	12,8	14,0	

Les principales bandes infrarouges (en cm^{-1}), des complexes sont données ci-après :

$[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$ (**6**) : 3424 (ν_{OH}) ; 1614 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1580, 1417 (ν_{pyr}) ; 1560, 1319 ($\nu_{\text{C-N}}$, $\delta_{\text{N-H}}$).

$[\text{Ni}_2(\text{DMPH}_2)_2] \cdot \text{NaOH}$ (**7**) : 3386 (ν_{OH}) ; 1609 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1563, 1480 (ν_{pyr}) ; 1565, 1399 ($\nu_{\text{C-N}}$, $\delta_{\text{N-H}}$).

Le spectre de masse de ces deux composés solides dissous en solution a permis de confirmer les hypothèses de structure préalablement émises. En effet, nous avons retrouvé des valeurs de pics m/z similaires à celles déterminées sur les complexes étudiés en solution aqueuse (cf paragraphe III.4.a.1.) ; par exemple $m/z = 521$ dans le cas du complexe $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$ dissous et $m/z = 795$ dans le cas du complexe $[\text{Ni}_2(\text{DMPH}_2)_2] \cdot \text{NaOH}$ dissous.

III.4.b.2. Analyse par diffraction des Rayons X des complexes du ligand DMPT

Les composés solides ont été soumis à une analyse radiocristallographique. La structure représentée sur la figure 62 correspond au complexe $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$ (les molécules d'eau et les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté). Les distances ainsi que les angles de liaison entre les atomes sont regroupés dans le tableau 23.

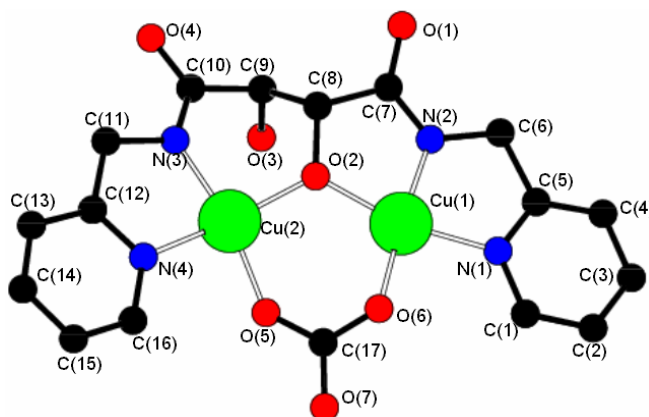


Figure n°62. Structure du complexe $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$

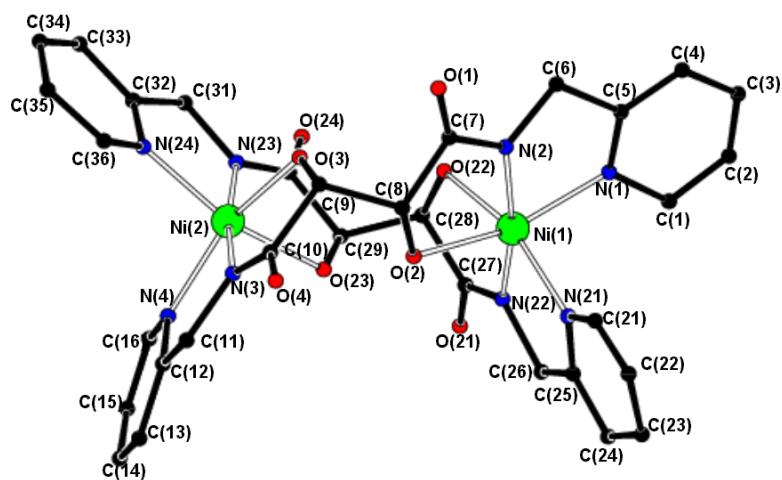
Tableau n°23. Longueurs et angles de liaisons du complexe $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$

distances (angströms)			
Cu(1)-N(1)	2,002(2)	Cu(2)-N(4)	2,004(2)
Cu(1)-N(2)	1,884(2)	Cu(2)-N(3)	1,925(2)
Cu(1)-O(2)	1,919(2)	Cu(2)-O(2)	1,908(2)

Cu(1)-O(6)	1,887(9)	Cu(2)-O(5)	1,914(2)
O(5)-C(17)	1,284(4)	O(7)-C(17)	1,281(4)
O(6)-C(17)	1,283(4)	Cu(1)-Cu(2)	3,379(1)
<i>angles (degrés)</i>			
N(1)-Cu(1)-N(2)	82,5(1)	N(3)-Cu(2)-N(4)	82,9(1)
N(1)-Cu(1)-O(2)	166,71(9)	N(4)-Cu(2)-O(2)	162,5(1)
N(1)-Cu(1)-O(6)	93,8(1)	N(4)-Cu(2)-O(5)	90,4(1)
N(2)-Cu(1)-O(2)	84,30(9)	N(3)-Cu(2)-O(2)	95,6(1)
N(2)-Cu(1)-O(6)	175,8(1)	N(3)-Cu(2)-O(5)	163,1(1)
O(2)-Cu(1)-O(6)	99,34(9)	O(2)-Cu(2)-O(5)	95,36(9)
Cu(1)-O(2)-Cu(2)	124,4(1)	Cu(5)-C(17)-O(6)	122,5(3)
C(8)-O(2)-Cu(1)	113,5(2)	C(8)-O(2)-Cu(2)	119,7(2)

Le complexe dinucléaire $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$ possède deux atomes de cuivre tétracoordonnés avec une géométrie carré distordue. Chaque atome de cuivre est lié à l'atome d'azote amidique déprotoné (N(2) ou N(3)), à l'atome d'azote pyridinique (N(1) ou N(4)) et à l'atome d'oxygène O(2) déprotoné d'un groupement hydroxyle du ligand. Cet atome d'oxygène forme un pont oxo entre les deux atomes de cuivre Cu(1) et Cu(2) qui sont également pontés par un ion carbonate. La distance entre les deux atomes de cuivre vaut 3,379 Å et ils sont situés légèrement au dessus du plan moyen de la molécule. En effet, la charge négative de l'atome d'azote amidique renforce la liaison Cu-N_{amide}, de ce fait la distance entre ces deux atomes (proche de 1,9 Å) est plus courte que la liaison Cu-N_{pyridine} (2,00 Å). Cette structure confirme l'hypothèse émise en solution aqueuse dans le cas du complexe $\text{Cu}_2(\text{LH}_4)$ (cf figure 61, paragraphe III.4.a.2.) où les atomes de cuivre possèdent le même environnement chimique, l'ion carbonate étant remplacé par une molécule d'eau déprotonée.

La figure 63 représente le complexe dinucléaire de nickel $[\text{Ni}_2(\text{DMPH}_2)_2]\cdot\text{NaOH}$. Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés dans le tableau 24.

Figure n°63. Structure du monocristal $[Ni_2(DMPH_2)_2].NaOH$ Tableau n°24. Longueurs et angles de liaisons du complexe $[Ni_2(DMPH_2)_2].NaOH$

distances (angströms)			
Ni(1)-N(1)	2,075(10)	Ni(2)-N(4)	2,089(11)
Ni(1)-N(2)	1,951(10)	Ni(2)-N(3)	1,993(8)
Ni(1)-N(21)	2,085(10)	Ni(2)-N(24)	2,119(11)
Ni(1)-N(22)	1,986(8)	Ni(2)-N(23)	1,995(10)
Ni(1)-O(2)	2,197(7)	Ni(2)-O(3)	2,201(7)
Ni(1)-O(22)	2,198(8)	Ni(2)-O(23)	2,228(8)

angles (degrés)			
N(1)-Ni(1)-N(2)	81,4(4)	N(4)-Ni(2)-N(3)	79,1(4)
N(1)-Ni(1)-O(2)	157,5(3)	N(4)-Ni(2)-O(3)	157,2(4)
N(1)-Ni(1)-O(22)	90,9(4)	N(4)-Ni(2)-O(23)	91,8(4)
N(1)-Ni(1)-N(22)	110,4(4)	N(4)-Ni(2)-N(23)	103,3(5)
N(1)-Ni(1)-N(21)	92,9(4)	N(4)-Ni(2)-N(24)	100,3(4)
N(2)-Ni(1)-O(2)	76,5(3)	N(3)-Ni(2)-O(3)	78,3(3)
N(2)-Ni(1)-N(22)	167,5(4)	N(3)-Ni(2)-N(23)	171,5(4)
N(2)-Ni(1)-O(22)	98,5(4)	N(3)-Ni(2)-O(23)	96,2(3)
N(2)-Ni(1)-N(21)	104,9(5)	N(3)-Ni(2)-N(24)	107,5(4)
O(2)-Ni(1)-O(22)	88,1(3)	O(3)-Ni(2)-O(23)	87,5(3)
O(2)-Ni(1)-N(21)	91,4(4)	O(3)-Ni(2)-N(24)	89,5(4)
O(2)-Ni(1)-N(22)	91,4(4)	O(3)-Ni(2)-N(23)	98,6(4)
N(21)-Ni(1)-N(22)	79,1(5)	N(23)-Ni(2)-N(24)	80,3(4)
N(21)-Ni(1)-O(22)	156,6(4)	N(24)-Ni(2)-O(23)	155,0(4)
N(22)-Ni(1)-O(22)	77,9(4)	N(23)-Ni(2)-O(23)	75,6(4)

D'après la figure 63, pour chaque atome de nickel, les deux atomes d'azote amidique déprotoné (N(2), N(22) ou N(3), N(23)), les deux atomes pyridiniques (N(1), N(21) ou N(4), N(24)) ainsi que les deux atomes d'oxygène (O(2), O(22) ou O(3), O(23)), des groupements hydroxyles du ligand sont impliqués dans la coordination conférant une géométrie octaédrique au nickel. Les deux atomes de nickel Ni(1)-Ni(2) sont distants de 5,222 Å et la déformation de l'octaèdre est dû à la différence entre les longueurs de liaison Ni-N_{amide} (1,95-2,0 Å), Ni-N_{pyr} (2,07-2,12 Å) et Ni-O (2,20 Å).

III.4.c. Propriétés magnétiques et électrochimiques du complexe de cuivre à l'état solide

III.4.c.1. Mesures de susceptibilité magnétique

Il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés magnétiques du complexe dinucléaire de cuivre [Cu₂(DMPH₃)CO₃].6H₂O.Na décrit dans le paragraphe précédent afin de déterminer la constante J résultant du couplage spin-orbite et ainsi estimer l'interaction existante entre les deux centres métalliques (cf paragraphe I.3.c.1.).

Des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température (variant de 1,8 à 300 K) ont été menées. Le complexe de cuivre a été soumis à l'influence d'un champ magnétique de 5 kOe (cf paragraphe I.3.c.2.). Les courbes de susceptibilités magnétiques $\chi T = f(T)$ et $\chi = f(T)$ expérimentales et calculées sont présentées sur la figure 64.

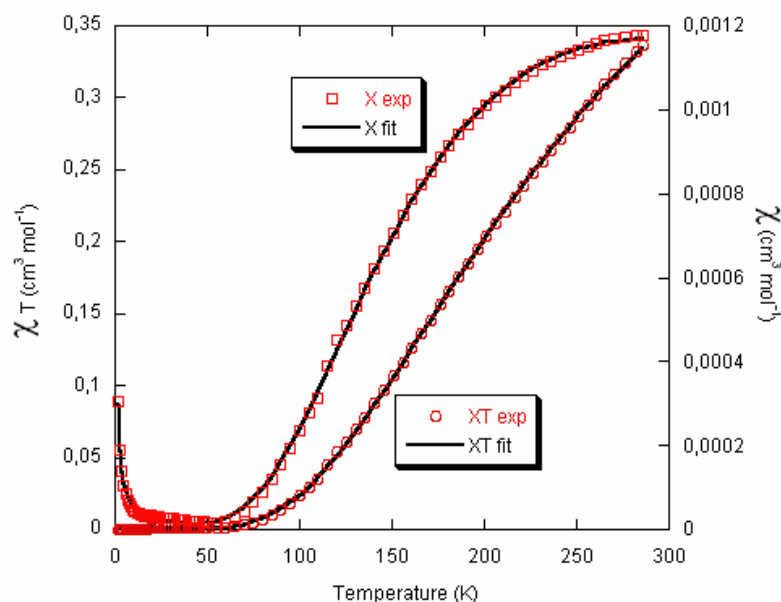


Figure n°64. Courbes expérimentales et théoriques $\chi T = f(T)$ et $\chi = f(T)$ du complexe de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{DMPH-3})\text{CO}_3].6\text{H}_2\text{O.Na}$

A 300 K, la courbe expérimentale $\chi T = f(T)$ présente une valeur de χT égale à $0,35 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}$ environ. Elle décroît avec la température jusqu'à 70 K et présente un plateau à partir de 50 K pour $kT = 0,03 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}$. Ce plateau est attribuable aux impuretés paramagnétiques présentes dans le complexe (défauts du cristal...). L'allure de la courbe indique qu'il existe une interaction antiferromagnétique entre les deux centres métalliques, ceci est en accord avec les travaux de Koikawa et al.^[KOI98] sur un complexe dinucléaire de cuivre possédant une fonction amide, et les études de Cheng et Wei^[CHE02] sur des complexes dinucléaires de cuivre possédant un pont oxo.

Les courbes expérimentales sont affinées en considérant l'hamiltonien d'Heisenberg-Dirac-Van Vleck qui décrit l'interaction isotrope entre deux spins S_a et S_b sous la forme d'un produit scalaire $H = -J S_a S_b$ (cf paragraphe 1.3.c.2.). Dans notre cas, les courbes théoriques représentées sur la figure 64 sont calculées à partir de la relation :

$$H = -J S_{\text{Cu1}} S_{\text{Cu2}} + g \mu_B B S$$

avec $S = S_{\text{Cu1}} + S_{\text{Cu2}}$

J l'énergie de transition singulet-triplet,

g le moment magnétique permanent,

μ_B le magnéton de Bohr,

B le champ magnétique appliqué

Remarquons qu'il existe toujours des impuretés paramagnétiques (ρ , fraction molaire de l'impureté paramagnétique) dans ce type de composés et qu'elles sont prises en compte dans le calcul d'affinement.

L'affinement des courbes expérimentales, après minimisation de l'expression $R = \Sigma(\chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{calc}})^2 / \Sigma\chi_{\text{exp}}^2$, conduit alors aux paramètres J , g et ρ , dont les valeurs sont les suivantes : $J = -329,3 (1) \text{ cm}^{-1}$; $g = 1,92 (1)$; $\rho = 0,18 \%$; $R = 3,2 \cdot 10^{-5}$.

Le signe de la valeur de J est significatif du recouvrement ou de la symétrie des orbitales des électrons non appariés (cf paragraphe I.3.c.1.). Dans notre cas, la valeur négative de J indique que les orbitales se recouvrent et confirme la nature du couplage antiferromagnétique.

La valeur de J peut également être dépendante de différents facteurs. En effet, Zippel et *al.*^[ZIP96] et Gonzalez-Alvarez et *al.*^[GON03], dont les travaux portent respectivement sur des complexes dinucléaires de cuivre à noyaux benzimidazole et des ligands N-sulfonamides citent les différents facteurs influençant le paramètre J : par exemple, l'angle formé par un pont alkoxo ou oxo Cu-O-Cu^[MER80] et la distorsion d'un complexe carré plan^[WAL85].

Par conséquent, d'après les critères présentés par ces auteurs où $2J < -700 \text{ cm}^{-1}$ et Cu-O-Cu $> 100^\circ$, le complexe dinucléaire de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{DMPTH}_3)\text{CO}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$, dont les valeurs de $2J = -658,6 \text{ cm}^{-1}$ et Cu(1)-O(2)-Cu(2) = $124,4^\circ$ sont en accord avec ceux de la littérature, présente un comportement très fortement antiferromagnétique. Cependant, la valeur de $g=1,92$ est faible comparativement à la valeur attendue ($g>2$) et trouvée dans la littérature. Ceci peut s'expliquer par les molécules d'eau présentes dans le complexe. Enfin, la valeur de ρ nous indique que les impuretés sont présentes en faible quantité.

III.4.c.2. Voltampérométrie cyclique

Nous avons enregistré des voltampérogrammes en dissolvant le complexe dans le DMF. L'électrolyte est le tétrabutylammonium hexafluorophosphate Bu_4NPF_6 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, la concentration du complexe est de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le système à trois électrodes est constitué d'une électrode de travail en carbone vitreux, d'une électrode au calomel saturé et d'une contre-électrode en platine (cf paragraphe I.3.d.2.). La figure 65 représente le voltampérogramme obtenu pour une vitesse de balayage égale à 100 mV.s^{-1} .

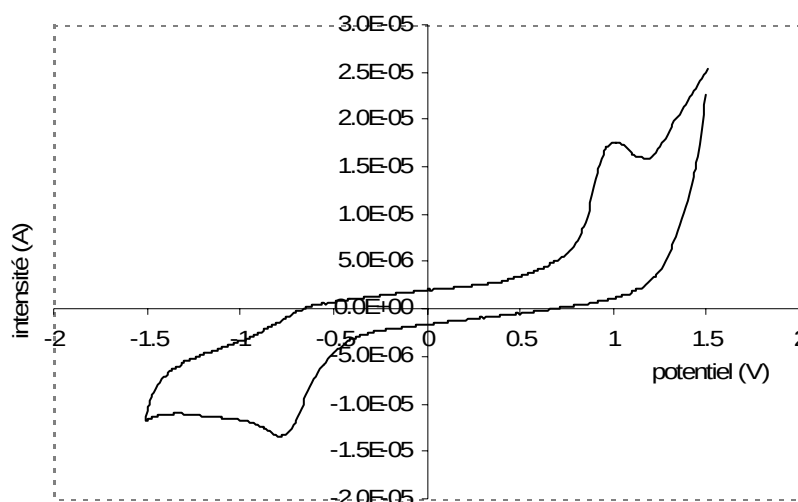


Figure n°65. Voltampérogramme cyclique du complexe de cuivre
 $[Cu_2(DMPH_3)CO_3] \cdot 6H_2O \cdot Na$ (100 mV.s^{-1} , DMF/ Bu_4NP_6 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,
 $[Complexe] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, électrode en carbone vitreux-ECV vs électrode au calomel saturé-ECS)

Le voltampérogramme présente un pic d'oxydation et un pic de réduction irréversibles. L'oxydation du complexe s'effectue à $1,03 \text{ V}$ et la réduction à $-0,82 \text{ V}$. Notons que les différents cycles enregistrés pour une manipulation ne se superposent pas c'est-à-dire que l'intensité diminue quand on augmente le nombre de cycles et ceci reste valable lorsque l'on fait varier la vitesse de balayage (200 à 800 mV.s^{-1}).

L'irréversibilité peut être expliquée par l'instabilité des complexes de cuivre(I) ou cuivre(III) formés. En effet, d'après les travaux de Jocher et *al.*^[JOC05] sur des complexes dinucléaires de cuivre formés avec des ligands tripodes aliphatiques à fonctions amine et alcool, il est possible que l'irréversibilité des processus soit due au fort champ de ligand induit par les fonctions amine ou pont 'alkoxy' liant les centres métalliques. De la même façon, la formation d'une espèce de cuivre(III) très réactive peut conduire à la dégradation du complexe. Nous pouvons également citer les travaux de Brooker et *al.*^[BRO00] portant sur l'étude de complexes mononucléaires de cuivre acycliques possédant une ou deux fonction(s) amide. Les fonctions amide stabilisent le degré d'oxydation III du cuivre et ils ont constaté un système irréversible dans le cas du ligand ayant une fonction amide et un système quasi-réversible pour le ligand avec deux fonctions amide. Ils ont conclu que le potentiel d'oxydation était dépendant du nombre de fonctions amide déprotonées et que l'augmentation du nombre de ces fonctions favorisait l'oxydation. Dans notre cas, on peut

penser que les complexes de cuivre, oxydé et réduit, ne sont pas stables et qu'ils se dégradent probablement à cause de la présence du pont oxo entre les deux atomes de cuivre.

Ce type de comportement électrochimique a souvent été indiqué dans la littérature pour des complexes dinucléaires de cuivre où les centres métalliques sont reliés par un atome d'oxygène^[GON03, JAI04, KOI98, MAN90].

III.5. COMPLEXATION DU COBALT PAR LE LIGAND DMPT

III.5.a. Etude bibliographique

Certains systèmes composés d'éléments de la première série de transition complexés à des molécules d'origine naturelle ou synthétique, peuvent interagir avec l'oxygène moléculaire O₂ et ainsi jouer le rôle de 'transporteurs'. De nombreux exemples, tels que les processus biologiques et enzymatiques faisant intervenir des métalloprotéines d'origine naturelle (hémoglobine...) contenant du fer(II) ou du cuivre(I) dans leur site actif, sont décrits dans la littérature^[HO82, MAR52]. Ce sont précisément ces cations métalliques qui coordonnent l'oxygène et, dans ce cadre, on peut également citer des études menées sur des complexes de cobalt(II) qui assureraient le transport d'oxygène de manière spécifique^[CAR74, JON79, MAR87, NIE84, SMI81].

La réactivité des complexes de cobalt(II) vis-à-vis de l'oxygène est dépendante de leur stabilité et de leur structure. Cabani et al. ^[CAB91] ont répertorié les différentes familles de produits susceptibles de former des complexes de cobalt 'transporteurs d'oxygène' pouvant servir de composés modèles de systèmes naturels ou être utilisés dans des processus industriels. Ils ont ainsi étudié les propriétés thermodynamiques et cinétiques, en solution aqueuse, de complexes de cobalt oxygénés formés avec des ligands macrocycliques ou acycliques possédant des atomes ayant un fort caractère donneur du fait que le processus d'oxydation s'effectue suivant un échange électronique. En effet, les complexes de cobalt(II) possédant des atomes d'azote donneurs sont connus pour leur facilité à fixer l'oxygène de manière plus ou moins réversible. Le transfert électronique du métal à l'oxygène dépend de la densité électronique du centre métallique, celle-ci étant régie par les propriétés électroniques du ligand^[MEL04].

Les acides aminés et les dipeptides^[HAR76] sont de la même façon très étudiés afin d'élucider le mécanisme de transport d'oxygène et les espèces intermédiaires à pont 'peroxo' ou 'superoxo' formées^[COT80,GAV02].

Comuzzi et Melchior^[COM01,COM02,COM03a] ont très largement étudié ces phénomènes d'oxydation et en particulier l'affinité de ligands polyamines vis-à-vis de l'oxygène. Les propriétés des complexes de cobalt (II) formés avec les ligands polyaza ont été déterminées, en condition anaérobie, dans le diméthylsulfoamide (DMSO) car le solvant joue un rôle particulier dans l'oxydation. Ces auteurs présentent également d'autres travaux^[COM03b,COR85] sur la réaction d'oxydation du 2,6-di-*tert*-butylphénol (DBP) en 2,6-di-*tert*-butylbenzoquinone (BQ) et 2,6,2',6'-tetra-*tert*-butyldiphenosquinone (DBQ) nécessitant les complexes de cobalt(II)/amine en tant que catalyseurs. Pui et *al.* ^[PU101] ont étudié cette réaction d'oxydation avec d'autres types de ligands à l'aide de techniques telles que la spectrophotométrie UV-visible, l'électrochimie et la résonance paramagnétique électronique^[BUS71], entre autres.

D'après ces études bibliographiques, il nous a semblé intéressant d'étudier les propriétés complexantes du cobalt(II) avec le ligand DMPT qui semble être le meilleur candidat, parmi l'ensemble des ligands étudiés, pour obtenir des complexes stables. Ceux-ci pourront notamment être utilisés dans des réactions d'oxydation et/ou avoir une certaine affinité pour l'oxygène moléculaire.

III.5.b. Préambule à l'étude thermodynamique en solution aqueuse

Les titrages protométriques de ligand en présence d'ions Co^{2+} ont été réalisés de la même façon que ceux des systèmes Cu^{2+} /ligand Tartramide (cf paragraphe III.3.a.1.). Nous avons fait varier la concentration de ligand de 2 et $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et celle de métal entre 1 et $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Les rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ varient de 0,6 à 2 et dans ces conditions, les solutions restent homogènes sur toute la gamme de pH étudiée. Il est connu que les complexes de cobalt(II) ont tendance à s'oxyder facilement à l'air, particulièrement en milieu alcalin^[INO00]. Afin de vérifier l'absence ou la présence de phénomènes d'oxydo-réduction, nous avons effectué des titrages de solutions de cobalt(II) en présence de ligand DMPT par l'hydroxyde de sodium 0,1 mol.L⁻¹ jusque pH 11 suivis de 'titrages en retour' par l'acide nitrique 0,1 mol.L⁻¹ correspondant au même volume de réactif ajouté. Nous avons constaté que les titrages sont irréversibles c'est-à-dire que le pH à la fin du 'titrage retour' est inférieur au pH

initial. Cette différence de pH est imputable à la formation de complexes de cobalt(III) avec le ligand DMPT. Ces complexes sont assez stables et se forment en milieu acide également.

Les titrages spectrophotométriques ont été effectués pour des rapports $[L]/[M]$ égaux à 1 et 2 dans une gamme de longueurs d'onde comprises entre 300 et 900 nm. Ces titrages ont également permis de constater un phénomène d'oxydation de cobalt(II) en cobalt(III). A titre d'exemple, la figure 66 représente les spectres d'absorption $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ dans le cas d'un rapport $[L]/[M]$ égal à 1.

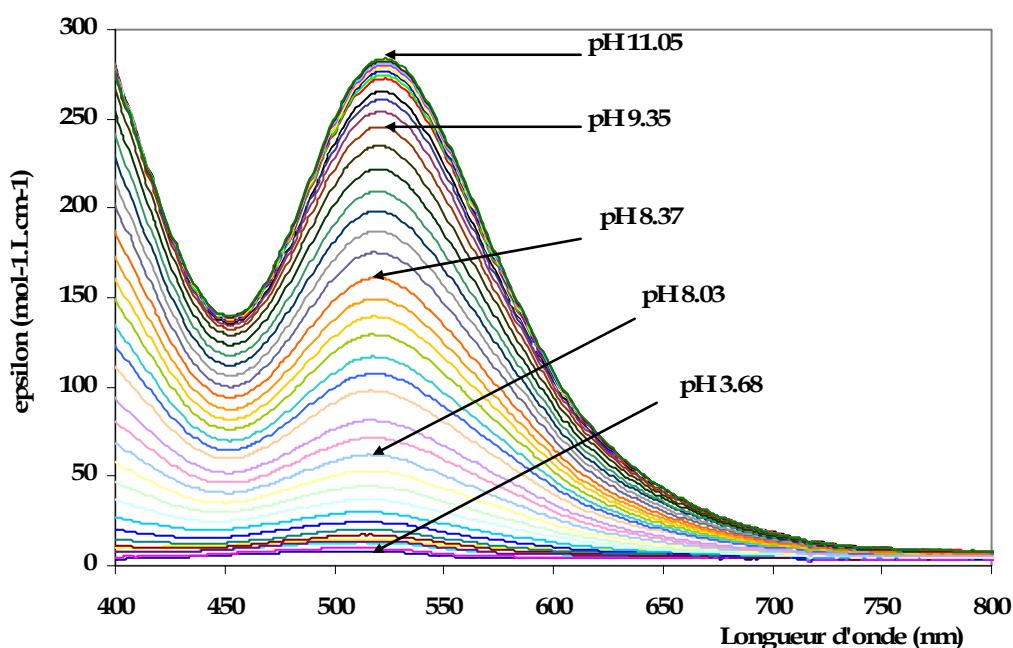


Figure n°66. Spectres électroniques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du système $\text{Co}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

À partir de pH 8,03, le spectre présente un maximum d'absorbance situé à 525 nm et le coefficient d'extinction molaire augmente avec le pH jusqu'à atteindre $280 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$ indiquant que le phénomène d'oxydation s'accroît avec le pH. Par comparaison avec celles relevées dans la littérature, ces valeurs sont caractéristiques de la formation de complexes de cobalt(III). Jubert et *al.* [JUB02], dont les travaux concernent des ligands bidentates possédant des fonctions amide, ont observé ce phénomène d'oxydation et attribuent la formation de la bande à 525 nm à la transition interdite $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ pour un complexe de cobalt(III) d^6 à spin faible (figure 67). De même, Angus et *al.* [ANG99], dont l'étude porte sur des ligands tripodes à fonctions amide, ont également constaté la formation d'un complexe de cobalt(III) de géométrie octaédrique, coordonné à 6 atomes d'azote. Ils ont déterminé une bande de

transition électronique d-d située à 490 nm et à un coefficient d'extinction molaire de $159 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ceci est en accord avec les valeurs de Cotton et Wilkinson^[COT88] indiquant que les complexes de cobalt(III) sont stables lorsqu'ils sont obtenus avec des ligands possédant des atomes d'azote donneurs. Leurs spectres laissent apparaître une bande d'absorption symétrique, localisée entre 450 et 550 nm, avec un coefficient d'extinction molaire élevé de l'ordre de $250 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

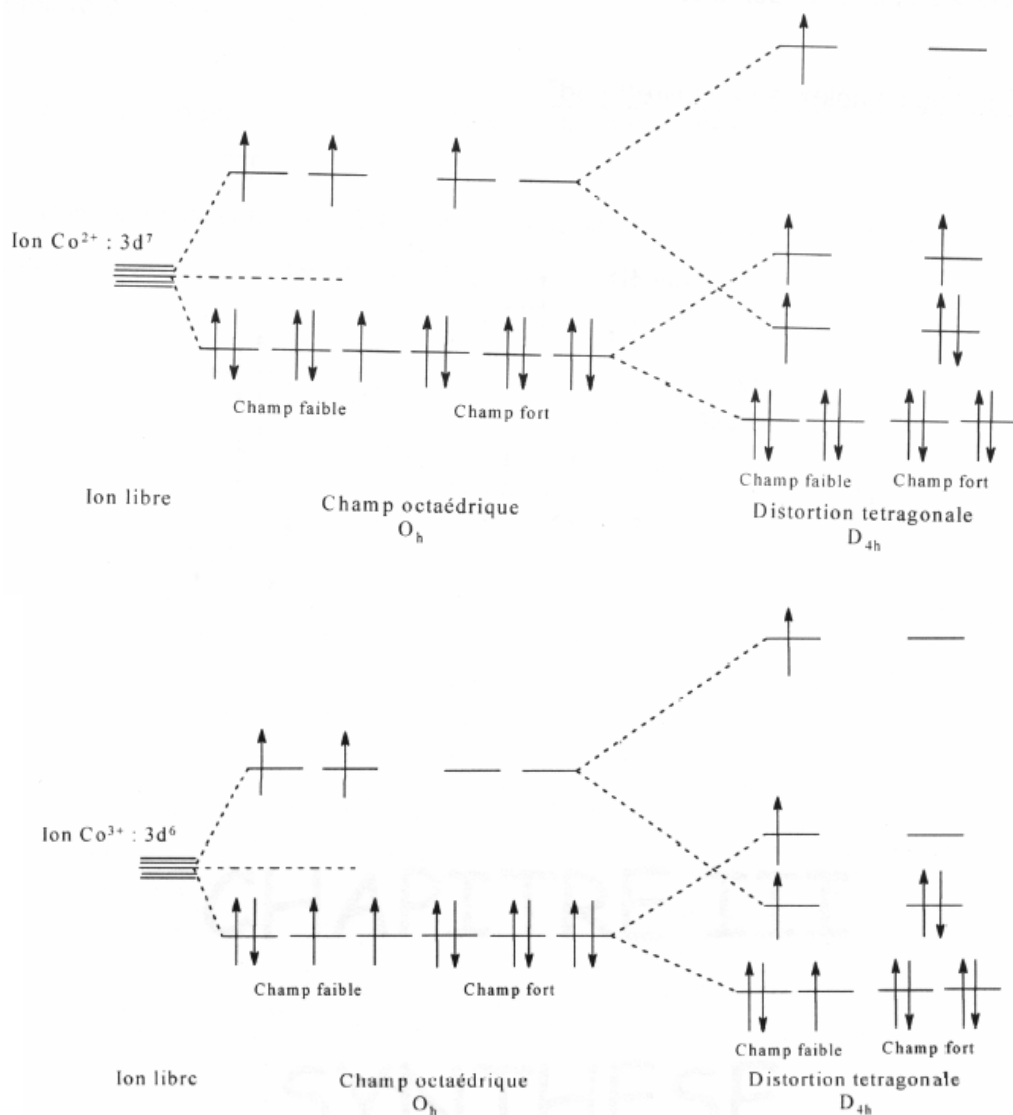


Figure n°67. Levées de dégénérescence des orbitales d de l'ion Co^{2+} (d^7) et l'ion Co^{3+} (d^6)

Lever^[LEV68] précise que les complexes de cobalt(II) de géométrie octaédrique présentent trois transitions électroniques caractéristiques : la première vers 1000-1250 nm ($\bar{\epsilon} = 1\text{-}10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspondant à la transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, la seconde vers 500 nm ($\bar{\epsilon} = 5\text{-}$

$40 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspondant à la transition ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, et la dernière généralement pas observable, attribuée à la transition ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$. D'une manière générale, les complexes de cobalt(II) octaédriques sont caractérisés par une faible valeur du coefficient d'extinction molaire et par une bande de transition d-d présentant un léger épaulement vers les plus fortes énergies, soient les plus faibles longueurs d'onde, assigné aux transitions de spin interdites.

L'objectif de nos travaux étant d'étudier les complexes de cobalt(II), nous avons recherché les conditions expérimentales qui permettent de limiter au maximum le phénomène d'oxydation. Pour cela, les titrages sont réalisés en présence d'un agent anti-oxydant, le sulfite de sodium NaHSO_3 car le potentiel rédox standard du couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ ($E^0 = 0,37 \text{ V}$) est inférieur au potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = 0,82 \text{ V}$), et les ions SO_3^{2-} vont réagir préférentiellement avec l'oxygène dissous. Nous avons également travaillé sous atmosphère inerte mais l'utilisation de la boîte à gants a limité le nombre et la nature des manipulations à réaliser.

Afin de vérifier l'intérêt du sulfite de sodium, des spectres électroniques ont été enregistrés en l'absence et en présence de cet agent réducteur à différentes concentrations. Les solutions ont été au préalable désaérées et ajustées à pH 10, leurs spectres sont représentés sur la figure 68.

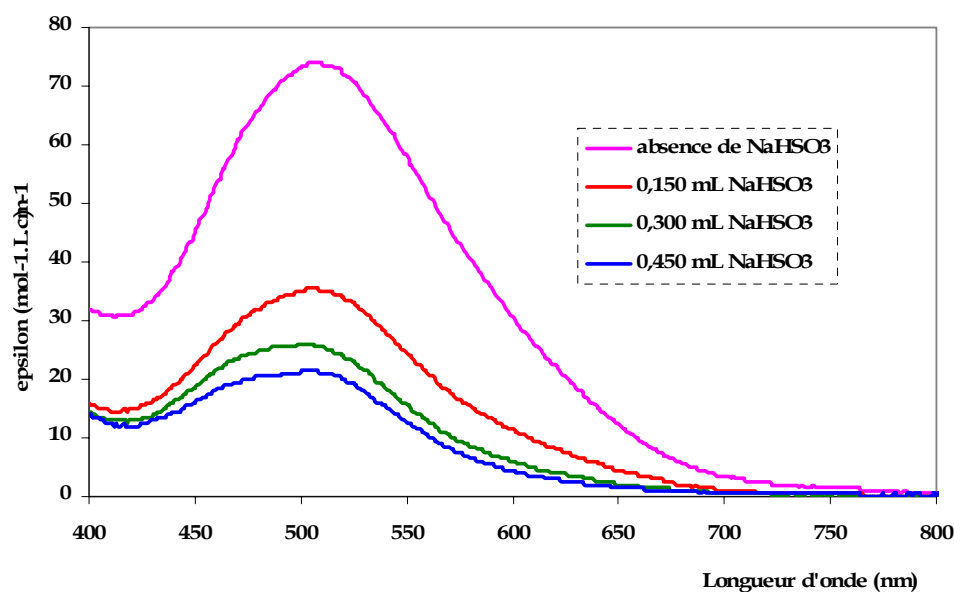


Figure n°68. Spectres électroniques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du système $\text{Co}^{2+}/\text{DMPT}$; $[\text{HSO}_3^-]$ variable
(milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{L}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Des enseignements sont déduits de ces spectres quant à la valeur du coefficient d'extinction molaire qui est beaucoup plus élevée en absence de sulfite de sodium. Plus la concentration en sulfite de sodium augmente, plus le coefficient d'extinction molaire diminue, ce qui indique que la formation de complexes de cobalt(II) est favorisée. Nous remarquons qu'un léger épaulement, à l'origine de la dissymétrie de la bande, se forme entre 450 et 500 nm.

III.5.c. Etude thermodynamique et structurale en solution aqueuse

III.5.c.1. Conditions expérimentales

Les titrages protométriques et spectrophotométriques ont été réalisés, sous un balayage d'argon continu pendant toute la durée du titrage, en présence de sulfite de sodium à une concentration de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, soit une concentration 10 fois inférieure à celle du métal et du ligand afin ne pas influencer sur la formation de complexes du système $\text{Co}^{2+}/\text{DMPT}$. Précisons également que toutes les solutions de ligand, de métal, d'électrolyte et d'hydroxyde de sodium, utilisées pour ces titrages, ont été préparées et désaérées au préalable en boîte à gants.

III.5.c.2. Etude protométrique

La figure 69 représente les courbes $\bar{n}_H = f(\text{pH})$ du ligand seul et en présence d'ions Co^{2+} pour un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 1.

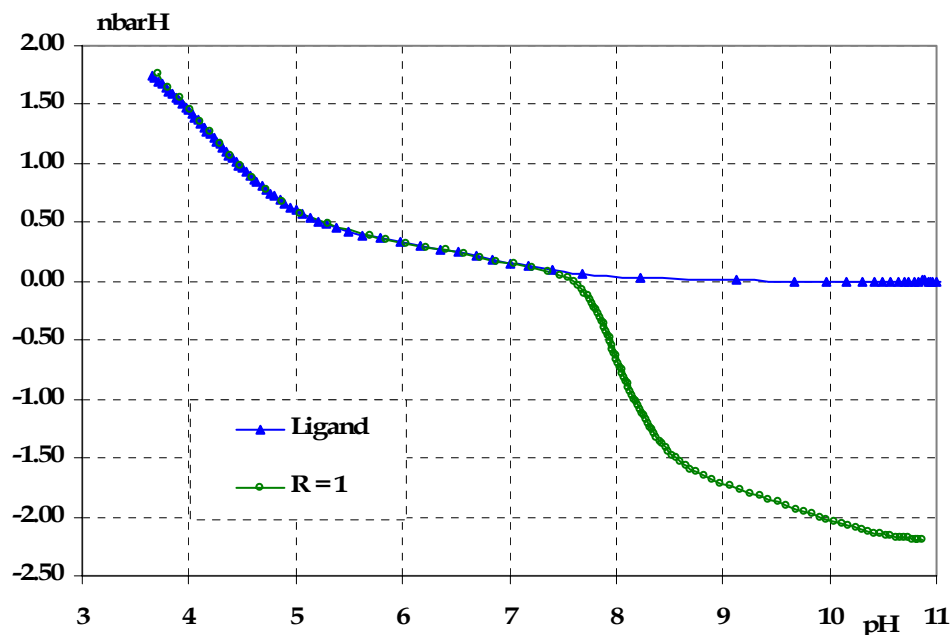


Figure n°69. Courbes $\bar{n}_H = f(\text{pH})$ du système $\text{Co}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]=4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}]=4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}^+]=6.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Les courbes du ligand seul et en présence de métal se superposent jusque pH 7,5, valeur au-delà de laquelle débute la complexation. Un 'pseudo-palier' est observé de pH 8 à 11 pour des valeurs de $\bar{n}_H$ comprises entre -1,5 et -2,2. La formation de complexes dinucléaires est alors envisageable car ces valeurs de $\bar{n}_H$ correspondent à la libération de 1,5 à 2,2 protons par cobalt, soit aux complexes $\text{Co}_2(\text{LH}_3)^+$, $\text{Co}_2(\text{LH}_4)$ et $\text{Co}_2(\text{LH}_5)^-$. La courbe $\bar{n}_H = f(\text{pH})$ obtenue pour un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ de 0,6 présente les mêmes inflexions.

La spectrométrie de masse n'a pas permis de confirmer la stoechiométrie des complexes car les spectres obtenus se sont avérés inexploitable.

L'exploitation des titrages protométriques par le logiciel Hyperquad nous a permis d'obtenir les constantes de formation des complexes. L'affinement a été réalisé en prenant en compte les valeurs de pK_a de l'ion sulfite SO_3^{2-} ainsi que les constantes de formation des complexes sulfito de cobalt $\text{Co}(\text{SO}_3)$, $\text{Co}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ et $\text{Co}(\text{SO}_3)_3^{4-}$ répertoriées d'après la compilation « Critical Stability Constants »^[NIS95] (tableau 25)

Tableau n°25. Constantes globales de protonation de l'ion sulfite et de formation des complexes sulfite de cobalt(II)

	H_2SO_3	HSO_3^-	CoSO_3	$\text{Co}(\text{SO}_3)_2^{2-}$	$\text{Co}(\text{SO}_3)_3^{4-}$
mlh	012	011	110	120	130
$\log \beta_{\text{mlh}}$	6,80 (2)	8,42 (1)	2,63 (1)	4,34 (2)	6,48 (2)

Le meilleur affinement des titrages protométriques a été obtenu en introduisant comme hypothèse de calcul les espèces $\text{Co}_2(\text{LH}_3)^+$, $\text{Co}_2(\text{LH}_4)$ et $\text{Co}_2(\text{LH}_5)^-$. Les logarithmes des constantes de formation des complexes de cobalt sont reportés dans le tableau 26.

Tableau n°26. Logarithmes des constantes globales de formation des complexes Co(II)- ligand DMPT

Complexes	mlh	$\log \beta_{\text{mlh}}$
$\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)^+$	21-3	-19,09 (3)
$\text{Co}_2(\text{DMPH}_4)$	21-4	-27,45 (4)
$\text{Co}_2(\text{DMPH}_5)^-$	21-5	-37,93 (4)

Nous avons considéré les points expérimentaux jusque pH 10,5 car au-delà, l'oxydation devient importante et il n'est pas exclu qu'un pourcentage non négligeable de complexes de cobalt(III) se forme malgré les précautions prises.

Les courbes de répartition des espèces en fonction du pH, déterminées par le programme Hyss, sont présentées sur la figure 70. Au-delà de pH 7,5, valeur correspondant au début de la complexation, c'est l'espèce $\text{Co}_2(\text{LH}_4)$ qui semble être la plus stable dans la plus grande zone de pH puisqu'elle est majoritaire entre pH 6,5 et pH 10,5.

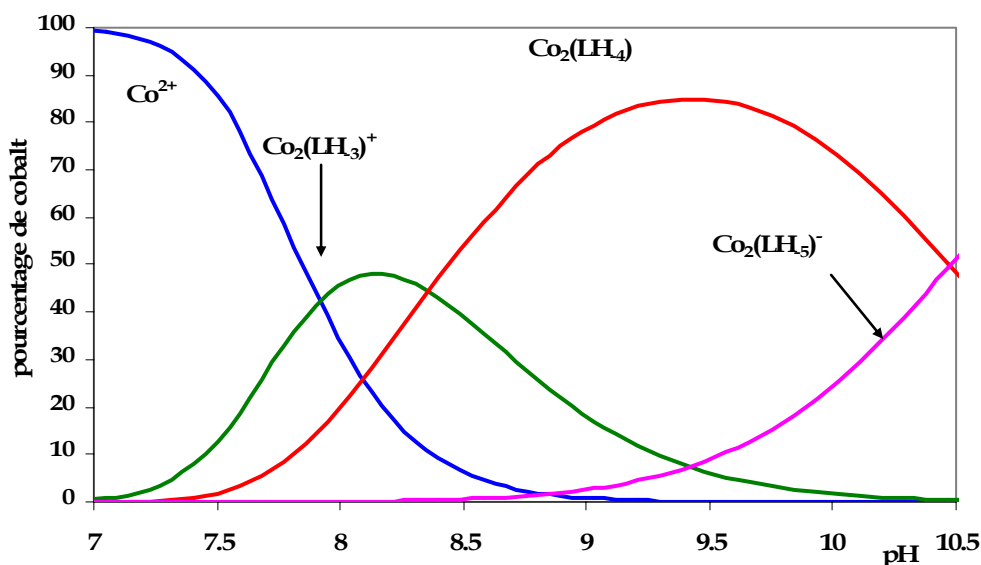


Figure n°70. Courbes de répartition du système Co^{2+} /DMPT (milieu NaNO_3 0,1 mol.L⁻¹, $[\text{L}] = 4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[\text{M}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹)

La complexation du cobalt(II) par le ligand DMPT s'effectue toujours par la déprotonation des atomes d'azote amidique et les atomes d'azote pyridinique interviennent probablement dans la complexation. Les considérations structurales possibles en solution aqueuse et à l'état solide sont présentées ci-après.

III.5.c.3. Etude spectrophotométrique UV-visible

Nous avons vu au paragraphe précédent III.5.b. que l'allure et la position de la bande de la transition d-d pouvait nous renseigner sur le degré d'oxydation des complexes de cobalt. Par conséquent, nous avons réalisé un titrage spectrophotométrique d'une solution d'ions Co^{2+} avec le ligand DMPT, dans un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ égal à 1 et en présence de sulfite de sodium. Les spectres $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ obtenus sont présentés sur la figure 71.

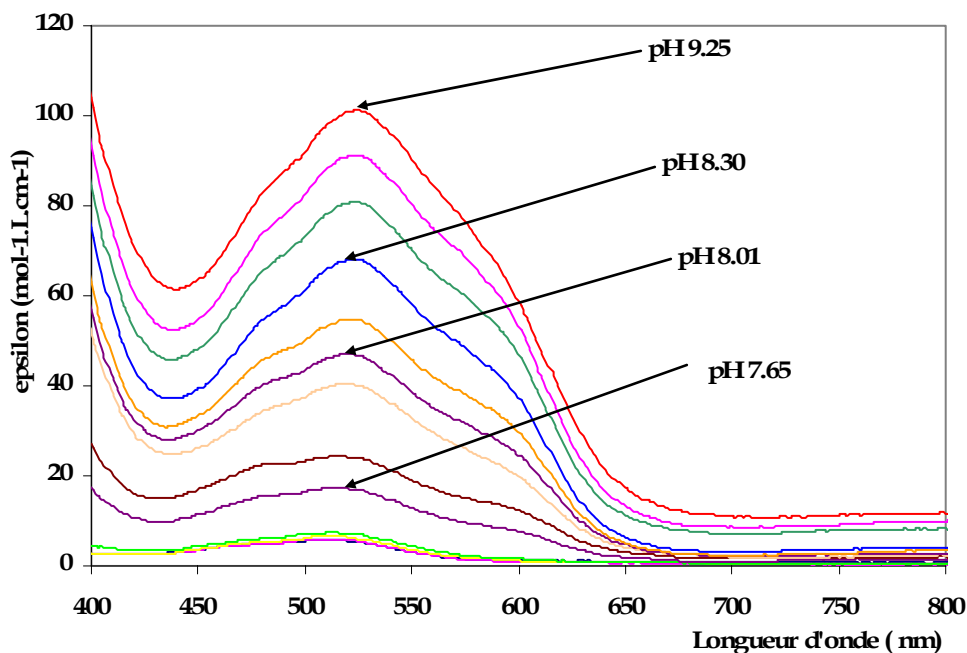


Figure n°71. Spectres électroniques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du système $\text{Co}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HSO}_3^-] = 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

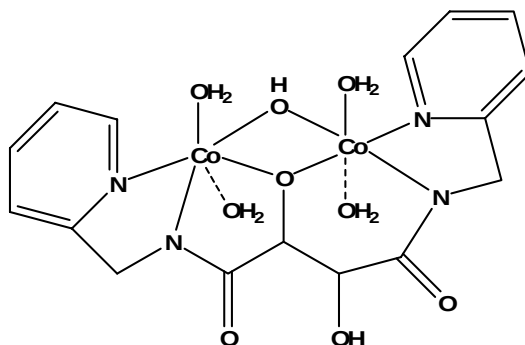
On observe une bande principale centrée à 525 nm pouvant être attribuée à la transition ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$. L'augmentation du pH conduit à une augmentation du coefficient d'extinction molaire jusque $100 \text{ mol}^{-1}.\text{L cm}^{-1}$. On constate également deux épaulements : l'un situé à 570 nm, attribuable à la transition ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}[\text{BAZ04}]$, et l'autre vers les plus faibles longueurs d'onde, à 470 nm. L'allure des spectres est la même quelque soit le pH et nous pouvons penser que les espèces se formant entre pH 7,6 et 9,2 possèdent le même mode de coordination.

En conséquence, la formation de complexes de cobalt(II) à spin élevé de géométrie octaédrique (figure 67) est envisageable notamment d'après les observations de Lever^[LEV68] (paragraphe III.5.b.). Nous avons comparé nos valeurs de longueur d'onde et de coefficient d'extinction molaire avec celles de la littérature. Les travaux de Inoue et *al.* ^[INO00] portent sur des complexes dinucléaires de cobalt avec des ligands dérivés du naphthalène possédant des fonctions amide. Ils démontrent que les atomes de cobalt sont reliés à 6 atomes d'azote et un atome d'oxygène. Les spectres de luminescence présentent une transition d-d à 522 nm avec un épaulement à 480 nm en accord avec une géométrie octaédrique du cobalt(II). De même, des complexes dinucléaires de cobalt(II) formés avec des ligands macrocycles ont été obtenus par Fernanda Cabral et *al.* ^[FER84]. Les spectres électroniques présentaient les trois transitions attendues dans le cas d'un composé de cobalt(II) octaédrique haut spin avec un chromophore

CoN₆. Gudasi et *al.*^[GUD05] ont étudié la complexation de ligands tridentates avec deux noyaux pyridine ; en solution aqueuse, ils ont observé la transition ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$ à 507 nm pour un coefficient d'extinction molaire de 7,5 mol⁻¹.L.cm⁻¹ et en ont déduit qu'il s'agissait d'un complexe de cobalt(II) octaédrique. Comuzzi et *al.* ^[COM01] ont tracé les spectres électroniques de complexes mononucléaires de systèmes cobalt(II)–dérivés de l'éthylènediamine ; la bande d'absorption est située à 525 nm environ et les coefficients d'extinction molaire sont faibles (12-17 mol⁻¹.L.cm⁻¹). Ces paramètres sont caractéristiques de complexes de cobalt octaédriques avec un chromophore CoN₆.

Nous nous sommes intéressés aux travaux de Koval et *al.* ^[KOV04] sur des ligands à base phénol avec des fonctions amine et formyl. Ils ont déterminé la structure radiocristallographique d'un complexe dinucléaire de cobalt(II) avec un chromophore CoN₃O₃. L'étude par spectrophotométrie UV-visible de ce complexe a révélé deux transitions ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ (à 1042 nm) et ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$ (à 520 nm). La distance entre les deux atomes de cobalt est de 3,203 Å et le cobalt présente une géométrie octaédrique distordue. Ce dernier cas est le seul qui se rapproche le plus de notre système, notamment par le chromophore qui possède des atomes d'azote et d'oxygène.

A partir de ces résultats et en faisant le parallèle avec l'hypothèse de structure émise pour l'espèce Cu₂(LH₄) dans le cas du système Cu²⁺/DMPT, nous pouvons envisager une complexation du cobalt avec les atomes d'azote amidique déprotonés, les atomes d'azote pyridinique, un atome d'oxygène d'un groupement hydroxyle du ligand reliant les deux atomes de cobalt et une molécule d'eau déprotonée formant un pont hydroxo entre les deux centres métalliques. En effet, on peut penser, en se basant sur les travaux de Koval cités précédemment, que les atomes de cobalt peuvent être assez proches et donc reliés par un pont oxo comme dans le cas du complexe de cuivre. La coordinence du cobalt est probablement complétée par deux molécules d'eau en position apicale ce qui conduit au chromophore CoN₂O₄ et à un environnement octaédrique du cobalt. La figure 72 représente l'hypothèse de structure que l'on peut émettre en solution aqueuse dans le cas de l'espèce Co₂(LH₄).

Figure n°72. Hypothèse de structure du complexe $\text{Co}_2(\text{DMPH}_4)$

Nous pourrions conforter cette hypothèse de structure par des études par spectroscopie d'absorption de rayons X sur un composé solide de cobalt (cf paragraphe III.5.d.2.).

III.5.d. Etude à l'état solide du système Co^{2+} /Ligand DMPT

III.5.d.1. Synthèse du complexe de cobalt

La synthèse du complexe a été effectuée sous atmosphère inerte, en boîte à gants, du fait de l'oxydation possible du cobalt(II).

A 20 mL d'une solution éthanolique de ligand ($5 \cdot 10^{-4}$ mole) est ajoutée 10^{-3} mole de perchlorate de cobalt hexahydraté dissous dans 15 mL d'éthanol. On ajoute ensuite $2 \cdot 10^{-3}$ mole d'hydroxyde de sodium. Le mélange est agité et chauffé à 60°C pendant 30 min puis filtré sur filtre Millipore. Nous obtenons une poudre cristalline violette qui est lavée à l'éther et séchée sous vide. Le rendement est de l'ordre de 60%.

Les analyses effectuées sur cette poudre ont permis de déterminer la formule du complexe $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$ (8):

IR (KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$) : 3404 ($\nu_{\text{NH}+\text{OH}}$) ; 2985 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1585 ($\nu_{\text{C=O}}$) ; 1085 ($\nu_{\text{ClO}_4^-}$)

ESI-MS : $[\text{M} + \text{H}^+] = 635,5$ $[\text{M} + \text{Na}^+] = 657,5$

Microanalyse : $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{NaClCo}_2$ théorique : C, 29,3 ; H, 3,8 ; N, 8,6 ; Co, 18,0.

expérimental : C, 30,3 ; H, 2,5 ; N, 8,7 ; Co, 18,3.

Après plusieurs essais infructueux, à défaut d'avoir recristallisé la poudre, nous avons procédé à une analyse de la poudre par spectroscopie d'absorption de rayons X afin d'obtenir des informations sur les atomes coordonnant le métal. Les propriétés électroniques et magnétiques de ce composé ont également été étudiées.

III.5.d.2. Caractérisation structurale du complexe de cobalt

♦ Spectrophotométrie UV-visible

Le complexe solide $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4).5\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$ a été dissous, à une concentration de $3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, dans le méthanol, sous atmosphère inerte, et les spectres d'absorption ont été enregistrés dès la sortie de l'échantillon de la boîte à gants. Le spectre électronique $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ est représenté sur la figure 73.

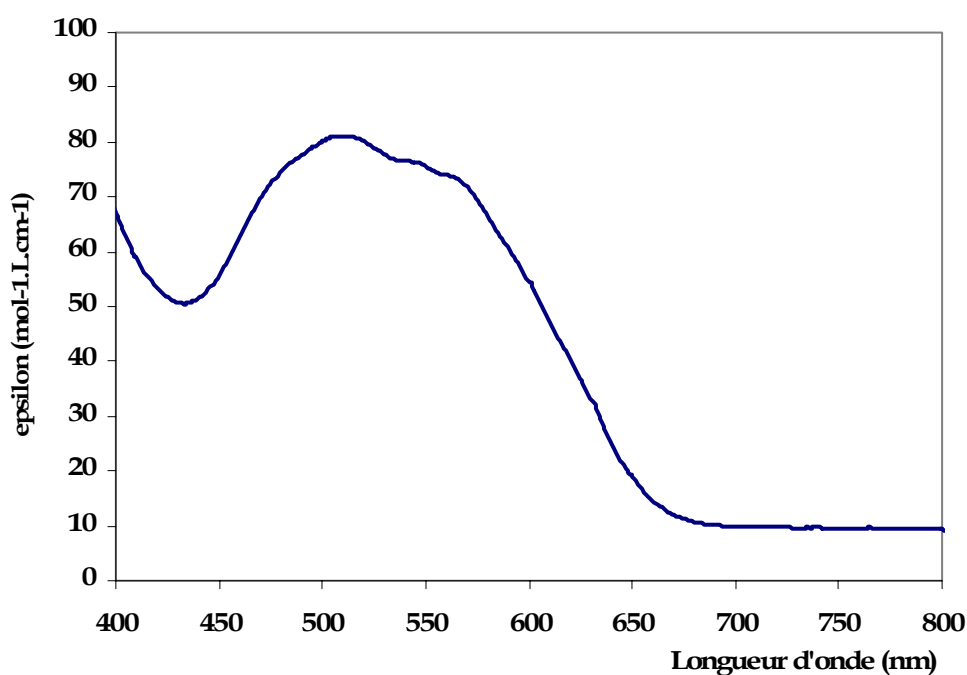


Figure n°73. Spectre électronique $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du complexe de cobalt(II)
 $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4).5\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$ (solvant MeOH, $[\text{Cx}] = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Le spectre du composé solide présente une bande située à 500 nm ($\bar{\epsilon} = 80 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) et un épaulement à 550 nm caractéristique d'un complexe de cobalt(II) octaédrique haut spin. Ce

résultat vient confirmer de l'étude spectrophotométrique effectuée en solution aqueuse (cf paragraphe III.5.c.3.) et nous pouvons aussi envisager l'existence d'un chromophore CoN_2O_4 .

♦ Spectroscopie d'absorption de rayons X

Une analyse du composé solide par spectroscopie d'absorption de rayons X peut permettre de déterminer la nature et le nombre d'atomes entourant le métal. Un spectre d'absorption a donc été enregistré au seuil K du cobalt (7708,9 eV) sur le domaine d'énergie 8180-9300 eV avec un pas de 2eV/2s

Les modulations EXAFS expérimentales et simulées de la première couche filtrée ainsi que la fonction de distribution radiale correspondante, calculée par transformée de Fourier sur la gamme 2 à 14 $\text{\AA}^{-1}$ sont représentées sur la figure 74. La simulation obtenue est satisfaisante et les paramètres structuraux sont reportés dans le tableau 27.

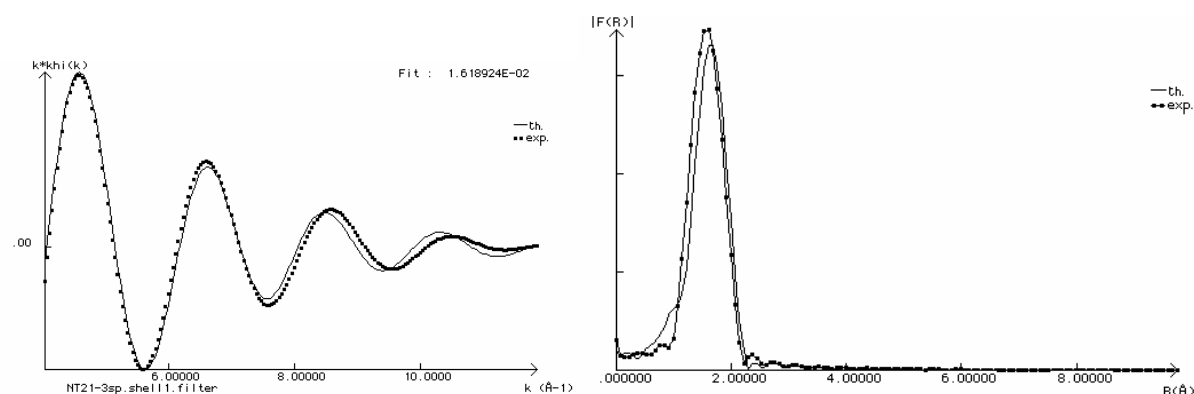


Figure n°74. Spectres EXAFS et Transformées de Fourier correspondantes expérimentaux et simulés de la première couche filtrée du complexe $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4).5\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$

Tableau n°27. Paramètres structuraux EXAFS du complexe $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4).5\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$

	Absorbeur- Rétrodiffuseur	N ^a	R (Å) ^b	σ (Å ⁻¹)
$[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4).5\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$	Co-N	1,83	2,03	0,01
	Co-O	3,88	2,01	0,01

^aerreur $\pm 20\%$; ^berreur de ± 0.02 Å

L'affinement de la première couche indique que le cobalt est entouré pour sa première sphère de coordination, par deux atomes d'azote à une distance de 2,03 Å et quatre atomes

d'oxygène à une distance de 2,01 Å. Ces résultats sont en accord avec les conclusions faites précédemment dans le cas de l'étude spectrophotométrique à l'état solide mais également en solution aqueuse. Le complexe de cobalt est de géométrie octaédrique avec un chromophore CoN_2O_4 .

Aucun affinement satisfaisant des seconde (2,3 Å) et troisième (3,0 Å) couches n'a été obtenu en considérant un atome de cobalt comme rétrodiffuseur. Ceci indique qu'il n'y a pas d'atome de cobalt situé à proximité. Nous pouvons en déduire que la distance entre les deux atomes de cobalt est supérieure à 3,6 Å.

III.5.d.3. Propriétés magnétiques du complexe de cobalt

Dans un premier temps, nous avons mesuré le paramagnétisme du complexe de cobalt $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$, à température ambiante (293 K), à l'aide de la balance de Curie-Cheneveau. Puis nous avons déterminé l'état de spin du composé à température variable ; les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées au l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS–UMR 7504 CNRS).

♦ Susceptibilité magnétique à 293 K

Le composé de référence de susceptibilité magnétique connue est $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ (cf paragraphe I.3.c.2) et le moment magnétique effectif pour le complexe dinucléaire de cobalt est $\mu_{\text{eff}} = 5,28 \text{ MB}$.

D'après Cotton et Wilkinson^[COT88], les complexes de cobalt(II) octaédriques et tétraédriques ont des propriétés magnétiques différentes. En effet, dans les complexes octaédriques de cobalt(II) à champ faible, l'état fondamental est un quadruplet $^4\text{T}_{1g}$ ce qui implique une forte contribution orbitale et par conséquent un moment magnétique compris entre 4,7 et 5,2 MB. Par contre les complexes tétraédriques de cobalt(II) ont un état fondamental $^4\text{A}_2$ ce qui induit un moment magnétique proche de celui du spin seul soit 3,87 MB.

De ce fait, dans le cas du complexe $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$, la valeur du moment magnétique de 5,28 MB suggère trois électrons célibataires donc un complexe de cobalt(II) octaédrique à spin élevé dans un champ faible O_h (cf figure 67). El-Dissouky et Mohamad^[ELD89], dont les travaux concernent des complexes dinucléaires de cobalt(II) avec

un ligand tétradentate possédant de nombreux atomes d'azote, ont déterminé un moment magnétique effectif de 4,4 MB en moyenne et ont déduit une géométrie octaédrique pour leurs complexes. Batiu et *al.*^[BAT05] ont proposé un chromophore CoN_2O_4 pour un complexe mononucléaire de cobalt(II) avec un ligand 'γ-glutamyl amide' et ont déterminé un moment magnétique efficace de 5,23 MB soit un complexe à spin élevé et à géométrie octaédrique.

♦ Susceptibilité magnétique à température variable

Des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont été entreprises afin de s'assurer du degré d'oxydation du cobalt dans le complexe $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$ et si possible, avoir des informations sur le couplage existant entre les deux centres métalliques. La figure 75 représente les résultats obtenus pour des températures comprises entre 1,8 à 300 K.

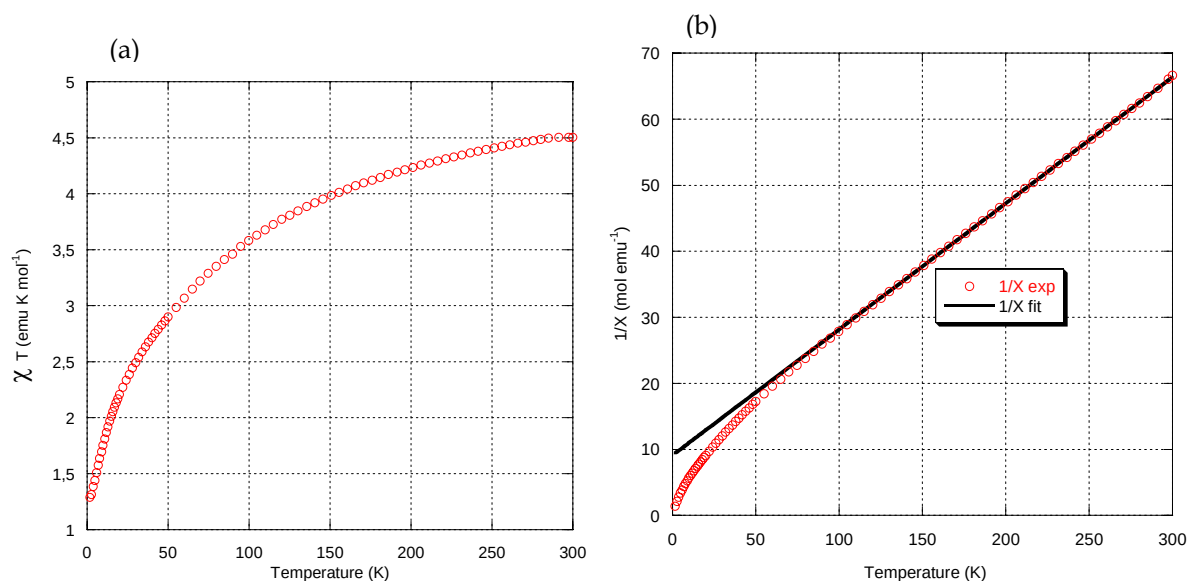


Figure n°75. Courbe expérimentale $\chi T = f(T)$ (a) et courbes expérimentale et théorique $1/\chi = f(T)$ (b) du complexe de cobalt $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$

D'après le graphe (a), à 300 K, la valeur de χT atteint $4,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la décroissance de cette courbe avec la température traduit l'existence d'interactions antiferromagnétiques et/ou de couplage spin orbite. Sur le graphe (b), les variations de $1/\chi$ en fonction de la température obéissent à une loi de Curie-Weiss avec cependant une déviation notable pour une température inférieure à 50 K. L'affinement de la partie linéaire de 50 à 300 K suivant la

relation : $[\chi = C/(T-\theta)]$ où C est la constante de Curie et θ la température de Weiss conduit à $C = 2,62 \text{ cm}^3\text{K.mol}^{-1}$ et $\theta = -47,5 \text{ K}$.

Dans notre cas, l'affinement de la courbe χT permettant de déterminer les paramètres J (constante de couplage) et g , n'a pas abouti du fait de l'incertitude sur la géométrie tétraédrique ou octaédrique du cobalt. En effet, la première hypothèse considérée est celle où deux atomes de cobalt(II) tétraédriques sont couplés antiferromagnétiquement mais l'essai d'affinement par l'hamiltonien classique « $H = -J S_1 S_2$ », en considérant un état de spin 'pur' $3/2$ sans couplage spin orbite, n'a pas convergé. La seconde hypothèse envisagée est celle de deux atomes de cobalt(II) octaédriques couplés antiferromagnétiquement où il faut prendre en compte le couplage spin-orbite et cela nécessite alors un calcul plus difficile qui n'a pas pu être effectué faute de temps. Enfin, la dernière hypothèse envisagée est celle avec un atome de cobalt(II) tétraédrique et un atome de cobalt(II) octaédrique en admettant qu'à basse température, le cobalt(II) octaédrique est considéré comme un pseudo-spin $1/2$ ^[MAR03] et le cobalt(II) tétraédrique comme un spin $3/2$. Le couplage antiferromagnétique entre les deux atomes de cobalt conduirait ainsi à un état de spin $S=1$ qui pourrait correspondre à la valeur de χT obtenue à basse température (figure 75-a). Cette hypothèse n'a pas été validée car, dans ce cas, à cause du couplage spin orbite du cobalt(II) octaédrique à prendre en compte, l'affinement n'a pas abouti.

La valeur négative de la température négative de Weiss ($\theta = -47,5 \text{ K}$) est en accord avec l'existence d'interactions antiferromagnétiques entre les deux centres métalliques. La valeur de la constante de Curie ($C = 2,62 \text{ cm}^3\text{K.mol}^{-1}$) confirme le degré d'oxydation du cobalt(II) car la valeur pour le cobalt(III) est normalement beaucoup plus élevée. Toutefois, il persiste un doute quant à la géométrie : la constante de Curie se révèle faible par rapport à celle attendue dans le cas de cobalt(II) octaédrique. Cette valeur laisse penser qu'il s'agirait de cobalt(II) tétraédrique, néanmoins si l'on se reporte aux travaux de Koval et *al.*^[KOV04] sur des complexes dinucléaires octaédriques de cobalt(II), dont les structures ont été élucidées par diffraction de rayons X, il semblerait que nos valeurs se rapprochent de celles qu'ils ont obtenues (constantes de Curie de $2,63$ et $2,78 \text{ cm}^3\text{K.mol}^{-1}$, températures de Weiss de $-18,7$ et $-16,5 \text{ K}$, constantes de couplage J de $-3,56$ et $-3,30 \text{ cm}^{-1}$).

En résumé, d'après les propriétés magnétiques du composé $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4).5\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$, nous envisageons deux possibilités : la première hypothèse d'un système avec deux cobalt(II) octaédriques semble convenir tout comme l'hypothèse d'un système dissymétrique avec

deux atomes de cobalt(II) octaédrique et tétraédrique, même s'il n'y a aucune preuve formelle en l'absence de structure. L'affinement n'étant pas possible, le couplage entre les deux centres métalliques est relativement faible ($-5 \text{ cm}^{-1} < J < 0 \text{ cm}^{-1}$). Le magnétisme ne semble pas montrer de cobalt(III) en quantité notable.

Les analyses par spectroscopie d'absorption de rayons X ont montré que la sphère de coordination du métal est composée de six atomes et les études par spectrophotométrie UV-visible ont montré un spectre d'absorption présentant une bande située à 525 nm. Ces données spectrales seraient davantage en accord avec la formation d'un complexe possédant des atomes de cobalt(II) octaédriques^[SAN06]. En conséquence, nous privilégions la première hypothèse.

III.6. CONCLUSIONS

III.6.a. Synthèse des résultats

Les techniques mises en œuvre pour caractériser les complexes sont complémentaires et ont permis d'évaluer le pouvoir complexant des différents ligands.

Les résultats obtenus dans le cas des ligands Tartramides ont montré que l'hétéroatome porté par la chaîne latérale jouait un rôle prépondérant dans la complexation. Les ligands DMPT et DMAPT, comportant un hétéroatome d'azote, ont un pouvoir complexant plus élevé que le ligand DHET possédant un hétéroatome d'oxygène. Le ligand DPT, sans atome donneur sur la chaîne latérale, présente un pouvoir complexant moins important que les autres.

Dans le cas du ligand DMPT, nous avons montré que les complexes formés étaient dinucléaires dans le cas du cuivre(II) et du cobalt(II), et mononucléaires dans le cas du nickel(II). Il est intéressant de comparer le pouvoir complexant de ce ligand vis-à-vis de ces différents cations métalliques. La figure 76 représente la variation du logarithme de la fraction molaire de métal libre en fonction du pH pour un rapport $[L]/[M]$ égal à 2. Pour un pH donné, plus la fraction molaire de métal libre est faible, plus le pouvoir complexant du ligand est important.

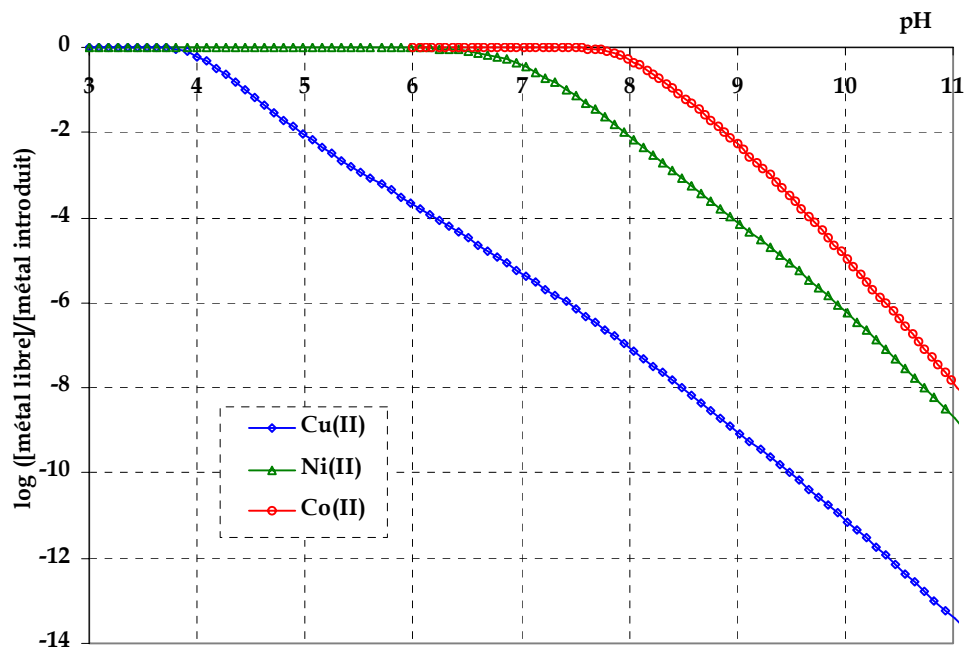


Figure n°76. Variation de la fraction molaire de métal libre en fonction du pH du ligand DMPT
 $[L]=4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[M^{2+}]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

D'après cette figure, nous pouvons remarquer que l'affinité des cations métalliques vis-à-vis du ligand DMPT suit la série d'Irving-Williams^[IRV48,IRV53] et décroît dans l'ordre : $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

III.6.b. Essais de 'complexation', de 'synthèse' et de 'réduction'

Dans un but d'application à la dépollution par élimination des métaux lourds dans les effluents industriels^[GIR00], des essais de complexation du ligand DMPT avec deux cations métalliques, le cadmium(II) et le plomb(II) ont été réalisés. Cependant, lors des titrages protométriques, nous avons observé la précipitation d'hydroxyde métallique à partir de pH 7, avant même la formation de tout complexe. Nous n'avons donc pu mettre en évidence la formation de complexes avec ces deux cations métalliques.

Un ligand possédant des fonctions similaires au ligand DMAPT a été synthétisé afin d'augmenter la stabilité des complexes pouvant se former avec le cuivre(II). Il s'agit du ligand (R,R)-(+)-di-N,N'-(2-diméthylaminoéthyl)tartramide (noté DMAET), dont la structure est représentée sur la figure 77-a. On pouvait envisager avec ce ligand une complexation par

les atomes d'azote conduisant à la formation d'un cycle à cinq chaînons plus stable que le cycle à six chaînons formé dans le cas du ligand DMAPT (cf figure 44 paragraphe III.3.b.). L'étude protométrique avec les ions Cu^{2+} n'a abouti à aucun résultat permettant de constater la formation de complexes, il apparaît que ce ligand se dégrade probablement en solution aqueuse. A l'état solide, une synthèse réalisée en milieu éthanolique a permis d'obtenir des monocristaux dont l'analyse par diffraction de rayons X, a montré que le complexe de cuivre résultait de la coupure du ligand DMAET au niveau de la liaison entre les deux carbones portant les groupements hydroxyles (figure 77–b).

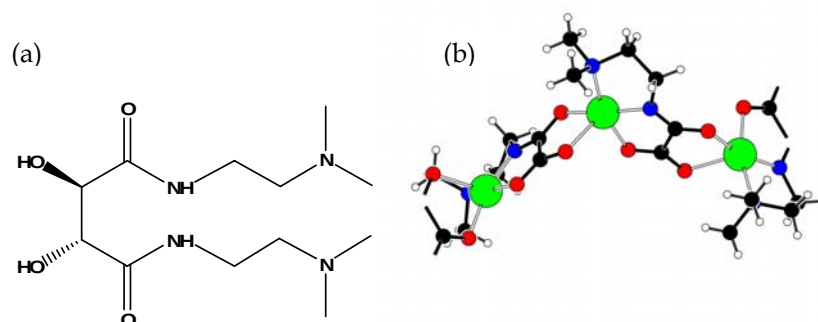


Figure n°77. Structure du ligand DMAET (a) ; Structure radiocristallographique du complexe de cuivre-ligand DMAET (b)

Ces résultats ont alors été inexploitable bien que le ligand 'coupé' conduise à un complexe de structure originale avec les ions Cu^{2+} . Le métal est pentacoordiné selon une géométrie pyramidale à base carrée. Il est lié à l'atome d'azote du groupement amidique déprotoné, à l'atome d'azote de la fonction amine, ainsi qu'à un atome oxygène du groupement hydroxyle. La coordination du cuivre est complétée par deux atomes d'oxygène d'une fonction hydroxyle et d'un groupement carbonyl d'un second ligand. Le complexe obtenu possède une structure polynucléaire tridimensionnelle.

Nous avons vu, d'après les études menées sur les ligands Tartramides, que la réaction de complexation implique la déprotonation des atomes d'azote amidique bien que les fonctions amide ne possèdent pas de propriétés acido-basiques décelables dans l'eau, l'affinité du proton pour l'atome d'azote amidique étant trop forte. C'est précisément cette affinité importante du proton pour l'atome d'azote amidique qui limite le pouvoir complexant des ligands. Pour pallier à cet inconvénient, nous avons souhaité synthétiser un ligand 'bis-amine' à partir du ligand 'bis-amide' DMPT. La réduction classique par un hydrure (LiAlH_4 , NaBH_4 ou BH_3) semblait être la meilleure méthode permettant d'obtenir le ligand bis-amine

attendu. Les essais réalisés n'ont pas abouti. Une seconde stratégie a été testée, elle consistait à protéger les fonctions hydroxyles du ligand par acétalisation. Les différentes étapes réactionnelles de la réaction de réduction sont présentées sur la figure 78.

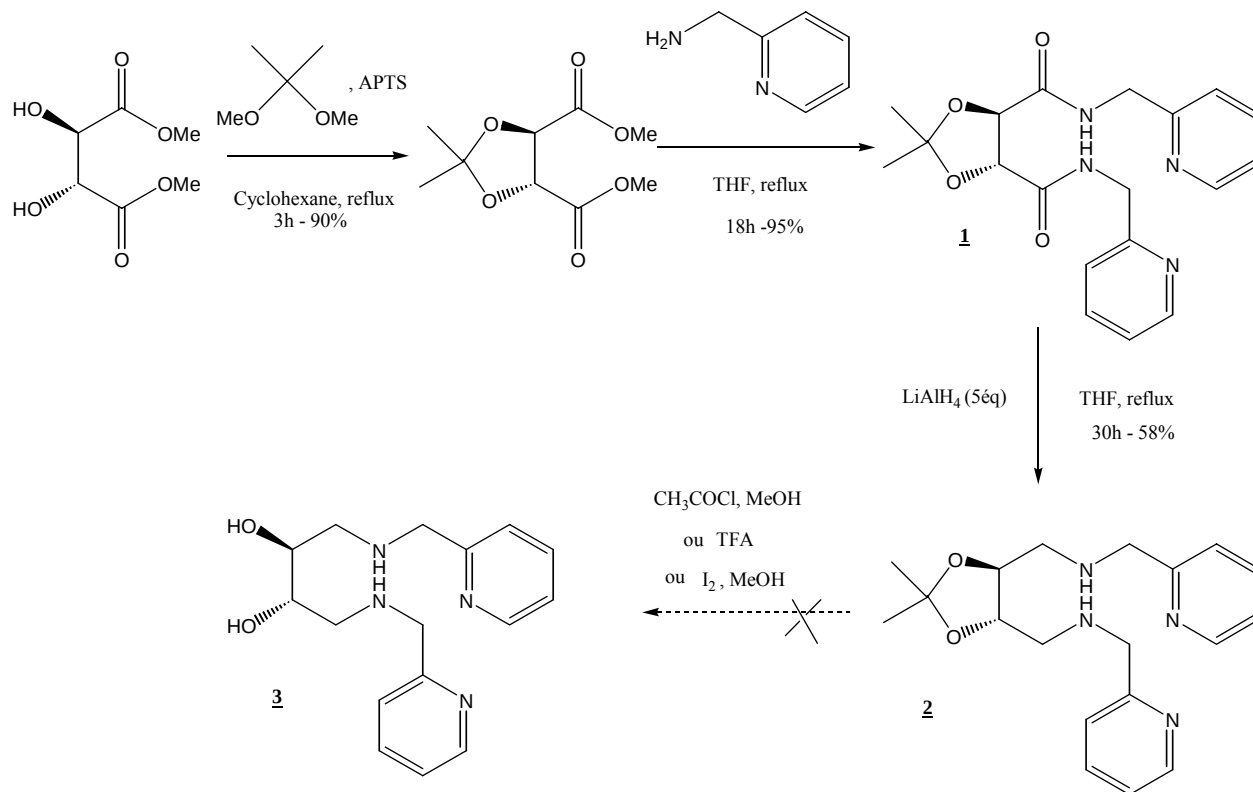


Figure n°78. Etapes réactionnelles de la réaction de réduction du ligand DMPT

La réduction du ligand après protection des groupements hydroxyles est effective avec un rendement de 58 % néanmoins nous avons rencontré des difficultés lors de l'étape de déprotection et le ligand obtenu (2) après réduction se dégrade. Nous avons testé 'le benzylidène' comme groupement protecteur mais nous n'avons pas obtenu de résultat à l'étape de réduction par l'hydruure lithien.

Tous ces essais n'ayant pas été concluants, nous nous sommes alors penchés vers les voies possibles de valorisation des complexes déjà synthétisés.

III.6.c.Extension à une voie de valorisation

Nous avons vu au paragraphe III.5.a. que les complexes de cobalt présentent une affinité pour le dioxygène qui peut être mise à profit notamment pour le transport et l'épuration des

gaz. Ces essais seront réalisés en collaboration avec le laboratoire LIMSAG (Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour les Applications des Gaz à l'Université de Dijon) et n'ont pas fait l'objet, faute de temps, d'une étude détaillée.

Les complexes dinucléaires de cuivre ont suscité également beaucoup d'intérêt pour des applications telles que l'épuration des gaz^[LEW04,MIR04] par le transport de 'petites molécules' O₂ ou N₂. Cette propriété peut donner lieu à des applications en catalyse^[SEL03] dans les réactions d'oxydation impliquant le dioxygène. L'étude des propriétés catalytiques des complexes dinucléaires synthétisés précédemment fera l'objet de la partie suivante, plus particulièrement consacrée à la réaction d'oxydation du catéchol en quinone.

*VERS L'APPLICATION A LA REACTION D'OXYDATION DU
CATECHOL*

IV. VERS L'APPLICATION A LA REACTION D'OXYDATION DU CATECHOL

IV.1. CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

IV.1.a. Introduction

D'une manière générale, les complexes de cuivre peuvent être utilisés en tant que catalyseurs dans de nombreuses réactions d'oxydation^[CHA05,GAM01,GAM03,MAR04,SEM84] (oxydation d'amines primaires, d'alcools, d'alcanes, d'aminophénols...).

Le cuivre, ainsi que d'autres éléments de la première série de transition tels que le fer et le zinc, participe à de nombreux processus biochimiques. Ces métaux sont présents dans les métalloenzymes qui impliquent la coordination d'un ion métallique comme site actif et dans lequel le métal joue alors le rôle de catalyseur. Les métalloenzymes sont une sous-classe des métalloprotéines nécessaires au système respiratoire afin d'assurer le transport de l'oxygène ; on peut citer l'hémoglobine, la myoglobine mais aussi les cytochromes et les ferredoxines^[COT88]. Dans le cas du cuivre, les classes de biomolécules contenant ce cation métallique sont nombreuses et nous pouvons citer entre autres :

- l'hémocyanine qui joue un rôle dans le transport d'oxygène chez les mollusques et les arthropodes,
- la 'tyrosinase' ou phénol *o*-monooxygénase, responsable de la pigmentation (mélanine), qui catalyse l'oxydation de phénols en *o*-quinones en présence d'oxygène,
- la 'superoxyde dismutase' (SOD), présente dans les cellules sanguines animales, qui intervient dans la détoxification en catalysant la dismutation de l'ion superoxyde O_2^- .

Les métalloenzymes possédant une activité 'oxygénase' sont principalement la tyrosinase et la catéchol oxydase et font partie de la classe d'enzymes à cuivre de 'type 3'. Leur mécanisme catalytique très complexe a fait l'objet de nombreuses études^[REI98,SEL03] et n'est pas totalement élucidé^[THA99]. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la catéchol oxydase, enzyme de type 3 trouvée dans les plantes, les bactéries et les champignons, dont le rôle est de catalyser l'oxydation de catéchols en quinones en présence d'oxygène. Cette enzyme contient un centre dinucléaire de cuivre et la réaction d'oxydation est d'un grand intérêt dans le

domaine biomédical notamment pour la détermination de l'activité hormonale de catécholamines telles que l'adrénaline, la noradrénaline ou la dopa.

IV.1.b. Intérêt et description de l'étude

Des approches biomimétiques sont couramment décrites dans la littérature^[KAR85,MAL89a,MAL89,REI97,REI98] afin d'obtenir des informations sur le rôle des catéchols oxydase ou 'catécholases' et du transfert électronique entre les centres métalliques et le substrat. Ces approches consistent, dans un premier temps, à synthétiser des complexes dinucléaires de cuivre avec des ligands comportant des groupements similaires à ceux des molécules naturelles puis, dans un second temps, à corréliser leurs propriétés électroniques et magnétiques avec leur activité catalytique. Celle-ci s'évalue généralement en référence à la capacité de ces complexes à catalyser la réaction modèle d'oxydation du « 3,5-di-*tert*-butylcatéchol » (DTBC) en « 3,5-di-*tert*-butylquinone » (DTBQ) en présence d'oxygène. Ce substrat est très utilisé en raison du faible potentiel d'oxydo-réduction du couple DTBC/DTBQ^[HAR83] qui rend l'oxydation thermodynamiquement possible mais également grâce à la présence des substituants apolaires qui évitent les réactions d'oxydation 'parasites' ou secondaires telles que des réactions d'ouverture de cycle ou de cyclisation/tautomérisation^[GUL05]. Un schéma de cette réaction d'oxydation est représenté sur la figure 79.

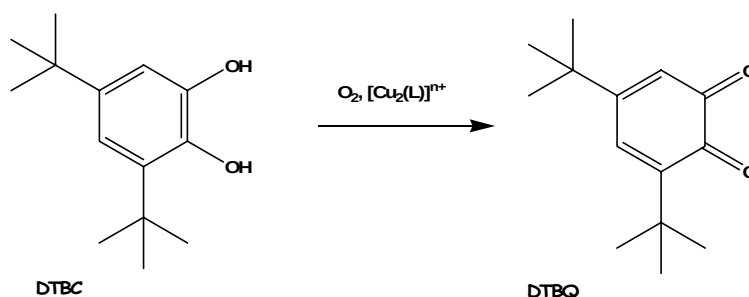


Figure n°79. Réaction d'oxydation du 3,5-di-*tert*-butylcatéchol avec des complexes dinucléaires de cuivre

Nishida et *al.*^[OIS80] furent les premiers auteurs à exposer l'activité catalytique d'un complexe mononucléaire de cuivre dans la réaction d'oxydation du catéchol. Ils ont cependant constaté que les complexes dinucléaires étaient plus réactifs que les complexes mononucléaires et ils

ont mis en évidence les différents facteurs influençant la réaction. Gentshev et *al.*^[GEN00] décrivent les paramètres à prendre en compte pour que la réaction d'oxydation se produise : d'une part, la distance entre les deux centres métalliques doit être inférieure à 5 Å car les deux atomes de cuivre doivent être suffisamment proches pour faciliter la liaison entre les groupements hydroxyles du catéchol et les centres métalliques, d'autre part, la géométrie et les propriétés électroniques du complexe doivent permettre le transfert électronique de l'oxygène vers le métal. Ils précisent également que les meilleurs candidats sont les complexes synthétisés à partir de ligands polydentates possédant des fonctions pyridine, imidazole ou benzimidazole et un pont 'phénoxy' ou 'alkoxy' entre les deux atomes de cuivre. L'activité catalytique des complexes dinucléaires de cuivre est d'autant plus marquée que les deux centres métalliques possèdent des propriétés similaires aux molécules naturelles. Cette remarque est appuyée par les travaux d'Andrade Alves et *al.*^[AND01,AND03] qui ont comparé l'activité catalytique de plusieurs complexes dinucléaires de cuivre à noyaux imidazole avec les enzymes naturelles catécholase contenues dans une variété de 'pommes de terre douces' (*Ipomoea batatas*). En effet, celles-ci possèdent deux atomes de cuivre^[TRI03] couplés antiferromagnétiquement ($-2J > 600 \text{ cm}^{-1}$) ainsi qu'un pont μ -hydroxo^[THA99] reliant les atomes de cuivre et des mesures EXAFS sur des échantillons ont amené à estimer une distance intermétallique de 3,8 Å.

NB : dans la suite de cette partie, les notations 'DTBC' ou 'catéchol' désignent le substrat « 3,5-di-*tert*-butylcatéchol », 'DTBQ' ou 'quinone' le produit « 3,5-di-*tert*-butylquinone ».

IV.1.c. Application aux complexes dinucléaires de cuivre dérivés de l'acide tartrique

Les complexes de cuivre synthétisés à partir de ligands bis-amide dérivés de l'acide tartrique répondent aux critères requis pour favoriser la réaction d'oxydation du DTBC en DTBQ. En l'occurrence, l'ion $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$ (6), dont la structure radiocristallographique est décrite au paragraphe III.4.b.1., présente une distance intermétallique de 3,379 Å, des ponts carbonato et oxo reliant ces atomes de cuivre ainsi qu'un couplage antiferromagnétique entre ces deux centres métalliques ; ces propriétés structurales laissent entrevoir des potentialités en tant que catalyseur de la réaction d'oxydation.

L'étude de l'activité catalytique sera également étendue au complexe dinucléaire de cuivre du ligand DMAPT (5) qui a été synthétisé à l'état de poudre (paragraphe III.3.c.1.).

IV.2. METHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV.2.a. Généralités

La technique d'étude la plus usitée est la spectrophotométrie UV-visible car elle permet de suivre la formation de la quinone en fonction du temps. En effet, la bande d'absorption caractéristique de la quinone se situe à 400 nm avec un coefficient d'extinction molaire élevé ($\epsilon = 1900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[WEG01]. Cependant, d'autres techniques telles que la spectroscopie d'absorption de rayons X^[THA99,ZIP96], la voltampérométrie cyclique^[HAR83,TOR02] ou la résonance paramagnétique électronique^[GAO03,TOR02], ont également été mises en œuvre, dans certains cas, afin de mettre en évidence la formation éventuelle de complexes intermédiaires dans la réaction d'oxydation.

Nous avons utilisé majoritairement la spectrophotométrie UV-visible pour suivre la réaction d'oxydation, cependant des essais complémentaires par chromatographie sur couche mince et spectrométrie de masse ont également été réalisés pour confirmer la nature des produits formés. Nous avons également utilisé une électrode de Clark^[YAM04] afin de mesurer l'évolution de la concentration en oxygène dissous au cours de la réaction d'oxydation.

Des informations complémentaires sur le mode de coordination du catéchol avec le complexe dinucléaire de cuivre peuvent être obtenues en effectuant des titrages d'une solution de complexe par le tétrachlorocatéchol (noté TCC par la suite) représenté sur la figure 80-a. Ce catéchol présente l'avantage de ne pas s'oxyder contrairement au DTBC du fait de son potentiel d'oxydo-réduction plus élevé, lié à la délocalisation des électrons sous l'influence des substituants chloro. Par conséquent, ce catéchol peut former des intermédiaires stables avec le complexe dinucléaire de cuivre. En outre, Karlin et *al.*^[KAR85] fut le premier à isoler un intermédiaire catécholate-complexe (figure 80-c) analysé par radiocristallographie où le TCC est coordonné aux deux atomes de cuivre par les groupements hydroxyles. Des composés solides ne faisant intervenir qu'un seul centre métallique ont également été isolés par Ackermann et *al.*^[ACK02] (figure 80-b).

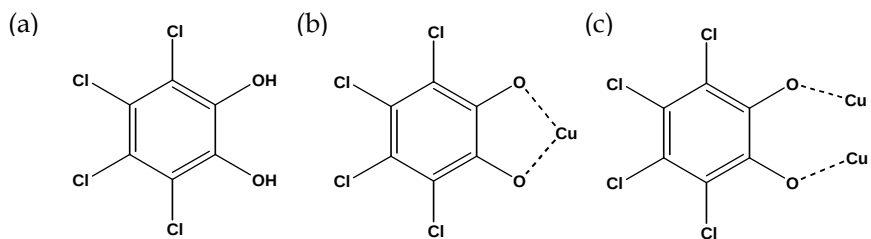


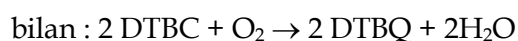
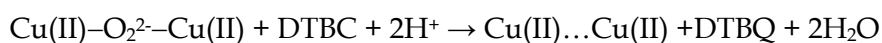
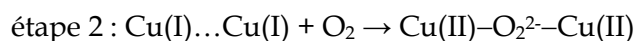
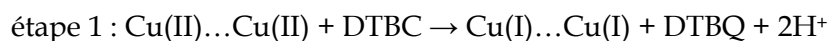
Figure n°80. Structures du tétrachlorocatéchol (TCC)(a) et des intermédiaires complexe-catéchol possibles(b) et (c)

Le mécanisme catalytique s'effectue en deux étapes, l'une lente et l'autre rapide. La première étape rapide est la réaction entre le complexe dinucléaire et le catéchol où les atomes de cuivre sont réduits et passent du degré d'oxydation (II) au degré d'oxydation (I), la quinone est alors formée. Puis, l'oxygène de l'air oxyde le complexe réduit pour former un intermédiaire 'complexe oxygéné' au degré d'oxydation (II) qui réagit à nouveau avec le catéchol suivant une étape lente. Le complexe de cuivre (II) est ainsi régénéré et la quinone formée.

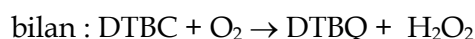
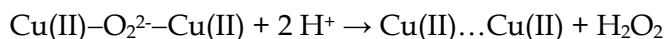
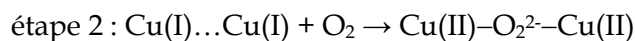
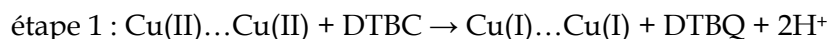
Dans la littérature, deux types de mécanismes sont proposés faisant intervenir quatre ou deux électrons suivant que l'oxygène est réduit en eau^[BAT00, GRA04, GUL05, MIM03, MON98, SAN03] ou en eau oxygénée^[BER99, CHA05, HIT05, MON98a, NEV02, SEL03, YAM04].

Les deux mécanismes catalytiques proposés sont les suivants:

Mécanisme 1 ^[BAT00]



Mécanisme 2 ^[MON98a]



Dans le mécanisme (2), l'eau oxygénée formée peut entrer en compétition avec l'oxygène et oxyder le complexe de cuivre(I) ; cette étape peut alors être plus rapide que la réaction

d'oxydation du DTBC par le complexe de cuivre. Si la concentration en eau oxygénée est trop importante, elle peut également constituer un frein au processus catalytique.

La présence d'eau oxygénée dans le cycle catalytique a été détectée à partir d'un test iodométrique.

Notre protocole expérimental d'étude de la réaction d'oxydation est basé sur les travaux de Reim et Krebs^[REI97,REI98], de Mukherjee et *al.*^[MUK02], d'Ackermann et *al.*^[ACK02].

IV.2.b. Protocole expérimental général

Toutes les manipulations ont été réalisées dans le méthanol, solvant couramment utilisé du fait de la solubilité des complexes et du substrat.

La concentration en complexe varie de $5 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, celle de TCC est égale à $2 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et celle de DTBC varie de $2 \cdot 10^{-2}$ à $2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Le suivi de la réaction s'effectue dans un réacteur ouvert afin de permettre à l'oxygène de l'air de jouer son rôle dans le mécanisme catalytique. Le mélange complexe-catéchol est agité dans un ballon de 50 mL et nous prélevons des échantillons de 2 mL de la solution, à intervalles de temps réguliers, sur lesquels sont enregistrés des spectres d'absorption entre 200 et 900 nm. Le volume total de la solution de complexe en présence de catéchol n'excède pas 20 mL. D'autres manipulations sont réalisées en mesurant directement l'absorbance de la solution à l'aide d'une fibre optique réglée sur 400 nm.

L'activité catalytique suggère de travailler à des concentrations faibles en catalyseur, de l'ordre de 10^{-4} mol.L⁻¹, et avec un rapport [DTBC]/[Cx] variant de 5 à 50.

IV.2.c. Activité catalytique du complexe dinucléaire de cuivre formé avec le ligand DMPT

IV.2.c.1. Réaction du complexe $[Cu_2(DMPH_3)CO_3]^-$ (6) avec le tétrachlorocatéchol

La réaction entre le complexe et le tétrachlorocatéchol est étudiée en réalisant un titrage spectrophotométrique. A 2 mL d'une solution de complexe à $2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ sont ajoutés des volumes de 0,02 mL d'une solution de TCC de concentration à $2 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ; un spectre est enregistré après chaque ajout et l'évolution est suivie jusqu'à 5 équivalents de TCC ajoutés

par rapport au complexe. Les figures 81-a et 81-b représentent les spectres d'absorption enregistrés entre 250 et 350 nm et entre 400 à 900 nm, respectivement. A titre de comparaison, les spectres obtenus dans les mêmes conditions expérimentales mais en l'absence de complexe sont donnés en traits pointillés.

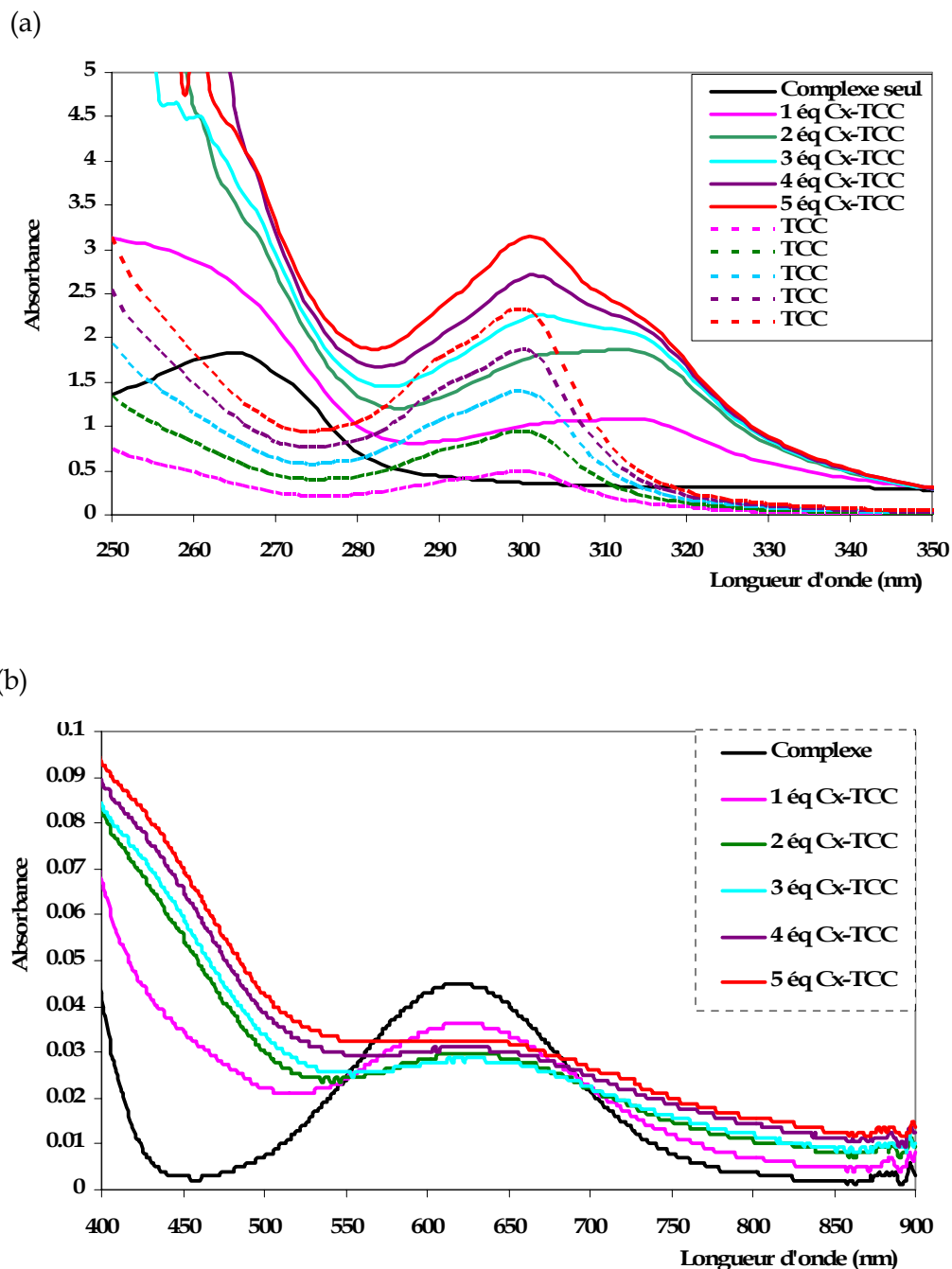


Figure n°81. Spectres électroniques $A = f(\lambda)$ du complexe dinucléaire de cuivre (6) en présence de TCC de 250 à 350 nm (a) et de 400 à 900 nm (b) (solvant MeOH, $[Cx]=2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[TCC]=2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Entre 250 et 350 nm (figure 81-a), nous observons une augmentation de l'absorbance des spectres lorsqu'on ajoute progressivement le TCC. On note l'apparition d'une nouvelle bande vers 318 nm, due à la formation d'un complexe mixte $\text{TCC}-[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$. Le maximum d'absorbance situé à 300 nm est dû au TCC libre si l'on compare les spectres d'absorption du TCC en présence de complexe avec ceux du TCC seul.

Entre 400 et 900 nm (figure 81-b), la bande de transition d-d caractéristique du complexe et centrée à 625 nm diminue en intensité jusqu'à former un 'plateau' au delà de 2 éq. de TCC ajouté.

En se basant sur les travaux de Reim et Krebs^[REI97], la bande située à 318 nm peut être assignée soit à une transition de transfert de charge phénolate $\rightarrow \text{Cu}^{2+}$, soit à une transition catécholate $\rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Selon Mukherjee et al.^[MUK02], les deux modes de coordination sont envisageables.

Le changement significatif des spectres sous l'influence du TCC indique que le complexe dinucléaire de cuivre réagit avec le catéchol et peut présenter, de ce fait, une certaine activité catalytique. La position de la bande de transfert de charge ne permet pas de déduire le mode de coordination du TCC, compte tenu des disparités observées dans la littérature.

IV.2.c.2. Réaction d'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol

La figure 82 représente le suivi spectrophotométrique, sur une heure et demie, de la réaction d'oxydation du DTBC catalysée par l'ion $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$ pour un rapport $[\text{DTBC}]/[\text{complexe}]$ égal à 5. La concentration en DTBC est de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

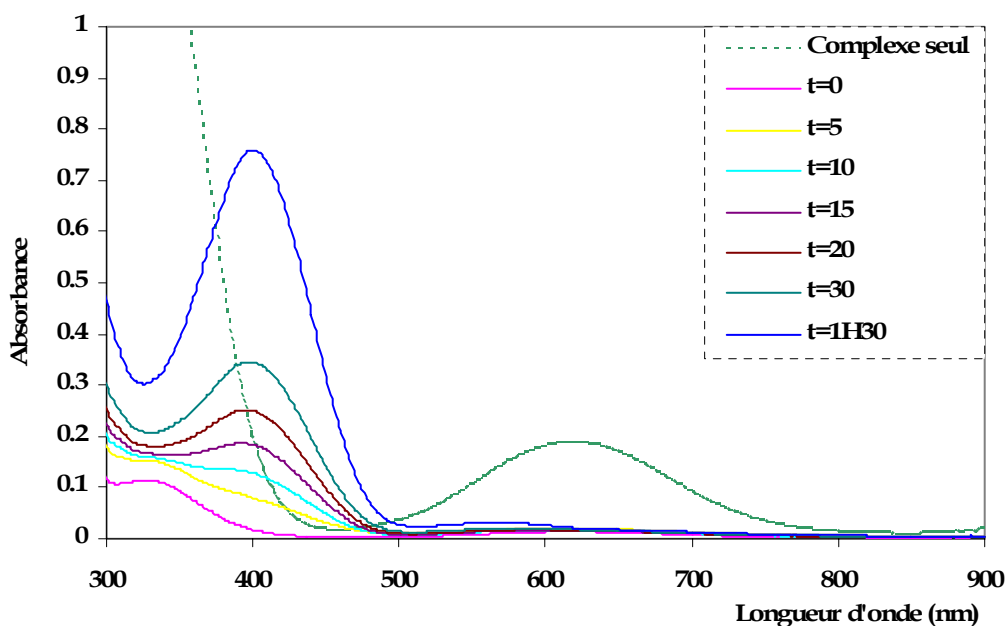


Figure n°82. Spectres électroniques $A = f(\lambda)$ du complexe dinucléaire de cuivre (6) en présence de 5 éq. de DTBC (solvant MeOH, $[C_x] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[DTBC] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

On observe la formation d'une bande à 400 nm dont l'intensité croît progressivement en fonction du temps. D'après l'intensité de cette bande, nous estimons le taux de conversion du DTBC en DTBQ à 80% au bout de 1h30. La transformation du catéchol en quinone est confirmée par l'analyse de la solution par chromatographie sur couche mince et par spectrométrie de masse. Le spectre de masse présente des pics à m/z 243,1 caractéristique de la formation de la quinone $[DTBQ + Na]^+$ ainsi qu'à m/z 463,2 correspondant à $[2 DTBQ + Na]^+$.

L'activité catalytique d'un complexe peut être évaluée en déterminant les paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation en l'occurrence les vitesses de réaction. Dans la plupart des études décrites dans la littérature^[ARJ05, GRA04], les constantes de vitesse sont déterminées en appliquant le modèle de Michaelis-Menten couramment utilisé en catalyse enzymatique. Ce modèle est basé sur l'hypothèse d'un mécanisme catalytique consistant à la fixation du substrat (DTBC) sur l'enzyme (complexe dinucléaire de cuivre) avec la formation d'un intermédiaire substrat-enzyme puis la formation du produit (DTBQ) et le relargage de l'enzyme. Dans ces conditions, on détermine des constantes de 'pseudo-1^{er} ordre' par rapport au substrat ou à l'enzyme en fonction du réactif en défaut dans la solution. En pratique, cela revient à effectuer des manipulations sur des solutions dont on fait varier la concentration en DTBC en maintenant la concentration en catalyseur constante, et vice versa.

Nous avons déterminé la vitesse V de réaction initiale en considérant les variations de l'absorbance à 400 nm durant les dix premières minutes. Les manipulations sont réalisées sur différentes solutions : la concentration en complexe est égale à 2.10^{-4} mol.L $^{-1}$ et celle de DTBC varie de 2.10^{-4} à 4.10^{-3} mol.L $^{-1}$ (soit 1 à 20 équivalents par rapport au complexe). Les résultats sont reportés sur la figure 83.

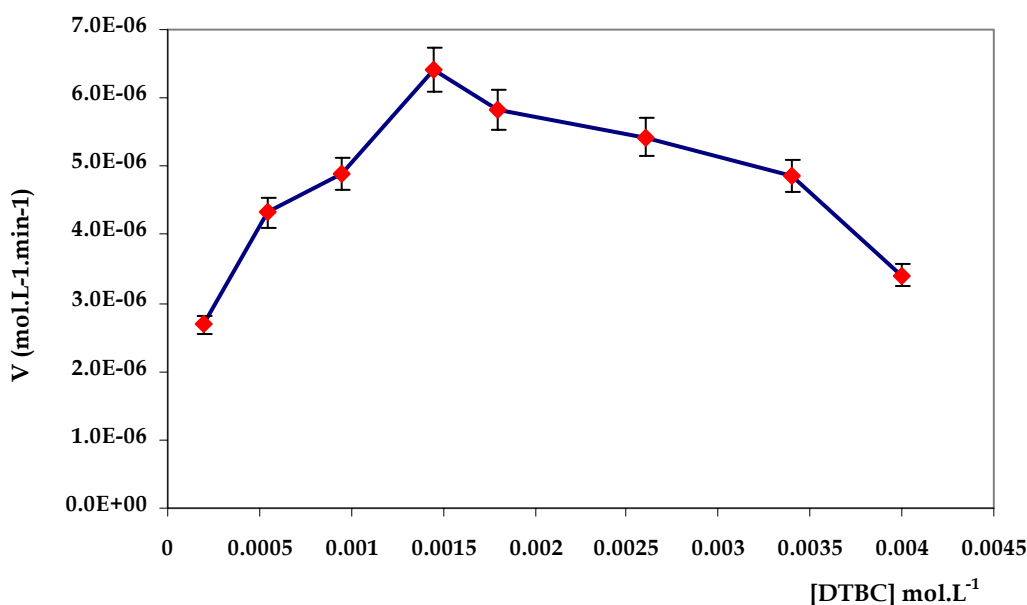


Figure n°83. Vitesse de réaction du complexe dinucléaire de cuivre (6) en présence de 1 ; 2,5, 5 ; 7,5 ; 10 ; 12,5 ; 15 et 20 éq. de DTBC (solvant MeOH, [Cx]= 2.10^{-4} mol.L $^{-1}$)

La vitesse de réaction diminue à partir de 7,5 équivalents ($1,5.10^{-3}$ mol.L $^{-1}$) : la réaction est probablement freinée par un adduit ou un produit secondaire qui se formerait directement après ajout d'une quantité trop importante de DTBC. Un essai a été réalisé à 50 équivalents de DTBC et nous avons constaté que la vitesse de réaction était pratiquement nulle. L'explication que nous pouvons avancer est la dégradation probable du complexe dinucléaire de cuivre lors de l'addition de DTBC comme cela a été observé dans le cas des complexes étudiés par Mukherjee et *al.*^[MUK02] qui envisagent une compétition entre le pont reliant les cations métalliques et le pont catécholates lorsque que la concentration en DTBC augmente. En effet, Koval et *al.*^[KOV04a] notent que l'encombrement stérique du complexe est un facteur important qui influence la liaison du catéchol avec le complexe. Les distorsions pouvant exister dans le complexe augmentent l'activité catalytique alors qu'un complexe

dont la conformation est favorisée énergétiquement sera inactif vis-à-vis du DTBC. De même la nature des ponts reliant les centres métalliques est importante : les ponts 'hydroxo' présents dans les complexes favorisent la réaction d'oxydation. Quoiqu'il en soit, le complexe dinucléaire de cuivre (6) présente une activité catalytique, même si elle paraît faible, pour la réaction d'oxydation du catéchol en quinone. La diminution de la vitesse V de la réaction au-delà de 7,5 équivalents de DTBC ajoutés par rapport au complexe rend impossible l'application du modèle de Michaelis-Menten et donc la détermination des constantes cinétiques. En conséquence nous nous sommes limités à définir le bilan réactionnel.

IV.2.d. Activité catalytique complexe dinucléaire de cuivre formé avec le ligand DMAPT

L'activité catalytique de l'ion $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$ (6) peut être comparée avec celle du complexe $\text{Cu}_2(\text{DMPH}_2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), décrit au paragraphe III.3.c.1., dans des conditions expérimentales similaires. Ces deux complexes possèdent un mode de coordination et un chromophore analogues cependant la distance intermétallique est plus importante dans le complexe $\text{Cu}_2(\text{DMPH}_2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (d'après les études menées par spectroscopie de rayons X) que pour le complexe $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$ (3,379 Å).

La réaction d'oxydation a été réalisée à 5 et 50 équivalents de DTBC pour un équivalent de complexe. La figure 84, qui représente la conversion du DTBC en DTBQ en fonction du temps, montre que le complexe dinucléaire formé avec le ligand DMAPT possède une activité catalytique supérieure à celle du complexe dinucléaire de cuivre avec le ligand DMPT en raison du pourcentage de formation de la quinone plus élevé.

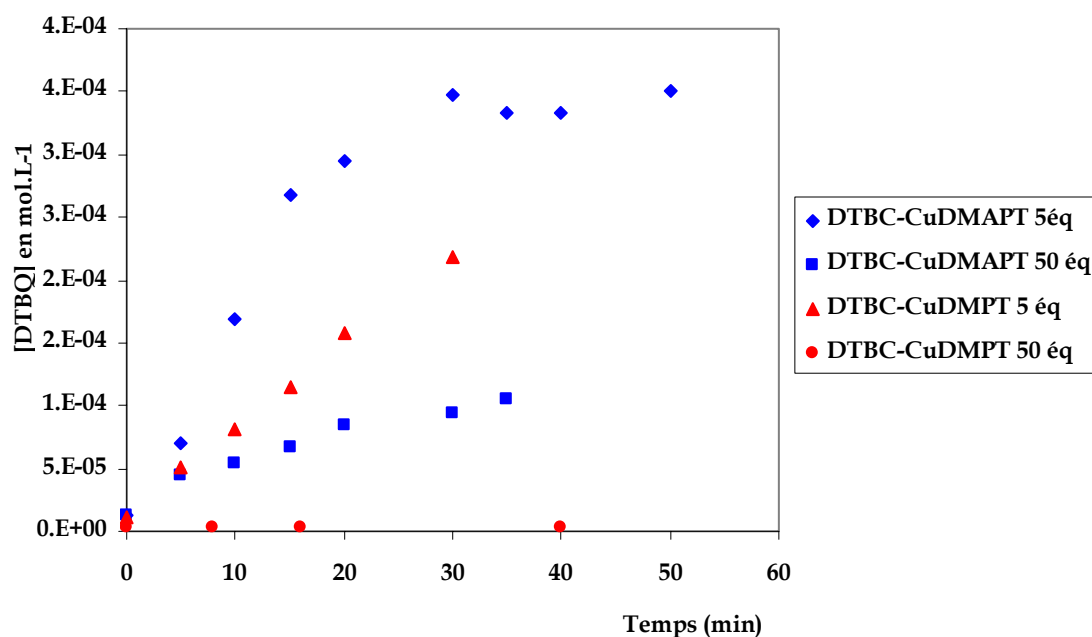


Figure n°84. Variation de la concentration de quinone en fonction du temps pour les complexes dinucléaires de cuivre en présence de 5 et 50 éq. de DTBC (solvant MeOH)

Ce résultat est surprenant compte tenu de l'éloignement plus important des centres métalliques dans le complexe $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par rapport au complexe $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]$.

On peut alors émettre l'hypothèse que dans le cas du complexe $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]$, que le pont 'carbonato' est trop stable et ne se dissocie pas immédiatement pour permettre au catéchol de se lier.

IV.2.e. Bilan réactionnel

Nous avons essayé de proposer un bilan réactionnel pour la réaction d'oxydation, c'est-à-dire préciser si le mécanisme catalytique fait intervenir la réduction de l'oxygène en eau (4 électrons) ou en eau oxygénée (2 électrons). Afin de détecter la présence d'eau oxygénée dans le cycle catalytique de la réaction d'oxydation du DTBC par le complexe dinucléaire $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]$, nous avons effectué le test par iodimétrie. De même, nous avons suivi la variation d'oxygène dissous en fonction du temps dans le milieu réactionnel en utilisant l'électrode de Clark.

IV.2.e.1. Test d'iodométrie

Le protocole expérimental est identique à celui utilisé par Neves et *al.*^[NEV02]. Nous avons préparé une solution de complexe en présence à 5 équivalents de DTBC (paragraphe IV.2.d). Après une heure de réaction, un volume équivalent d'eau est ajouté à la solution et la quinone formée est extraite trois fois par le dichlorométhane. La phase aqueuse est acidifiée avec de l'acide sulfurique jusqu'à pH 2 pour stopper l'oxydation et 1 mL de solution d'iodure de potassium KI à 10% ainsi que trois gouttes d'une solution de molybdate d'ammonium à 3% sont ajoutés.

L'iode et l'eau oxygénée réagissent alors suivant la réaction : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ et en présence d'un excès d'ions iodure I^- , les ions triiodure I_3^- , qui présentent une bande d'absorption caractéristique à 353 nm^[MON98a], sont formés suivant la réaction : $\text{I}_{2(\text{aq})} + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$. Etant donné que l'oxygène de l'air oxyde les ions I^- , un témoin, sans catalyseur ni substrat, a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales. Après calcul, la formation de quinone est de $7,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de l'eau oxygénée de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ soit cinq fois moins importante.

IV.2.e.2. Mesure de la concentration d'oxygène à l'aide de l'électrode de Clark

L'oxymètre est constitué d'une électrode de Clark composée d'une électrode de travail constituée d'or (Au) et d'une contre électrode à base de plomb (Pb). Cette électrode est reliée à un appareil de mesure inoLab Oxi Level 2 qui détermine la concentration en oxygène, la saturation en oxygène ou la pression partielle d'oxygène.

La réaction d'oxydation s'effectue dans un bicol qui permet le raccordement de l'électrode de Clark et de la fibre optique pour suivre simultanément les variations de l'absorbance et de la concentration en oxygène dissous en fonction du temps. Le montage est placé dans une enceinte close sous balayage d'argon afin d'éviter tout approvisionnement en oxygène atmosphérique.

Nous avons observé une diminution progressive de la concentration en oxygène dissous dans les vingt premières minutes. Parallèlement la concentration de quinone dans le milieu réactionnel augmente de manière continue. Cela traduit le fait que l'oxygène dissous n'est pas seul à intervenir dans la réaction d'oxydation. Il n'est pas exclu que de l'eau oxygénée

soit donc formée en quantité suffisante pour jouer le rôle d'oxydant et augmenter la concentration de quinone en fonction du temps.

IV.2.e.3. Conclusion

Nous avons évalué les potentialités des complexes dinucléaires en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation du catéchol en quinone. La catalyse de réaction d'oxydation peut constituer une voie d'application possible pour les complexes de cuivre synthétisés à partir de ligands bis-amide. Concernant les résultats obtenus avec les complexes dinucléaires de cuivre, ils montrent une activité catalytique non négligeable cependant nous avons mis en évidence le comportement singulier de l'ion $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$ (6) par rapport aux études décrites précédemment dans la littérature. En effet, la réaction d'oxydation avec ce catalyseur suit un mécanisme complexe faisant intervenir à la fois l'oxygène et l'eau oxygénée en tant qu'oxydants.

L'intermédiaire formé entre le complexe et le catéchol peut faire intervenir un ou deux centres métalliques d'après les études de Torelli et *al.*^[TOR02]. Les deux cas appliqués à notre complexe dinucléaire de cuivre (6) sont représentés sur la figure 85.

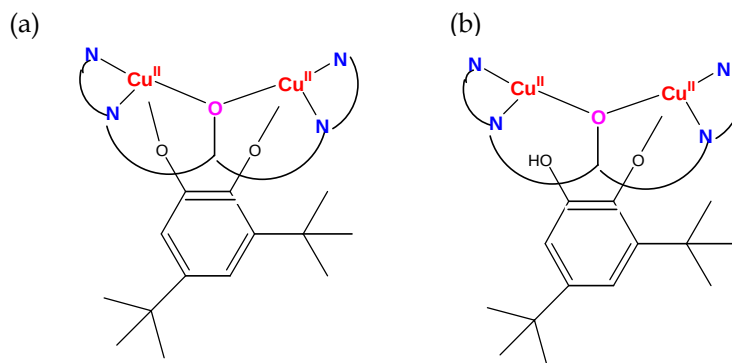


Figure n°85. Intermédiaires complexe-catéchol possibles avec le complexe dinucléaire de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$

La compréhension du mécanisme s'avère intéressante pour comprendre le rôle du catalyseur et optimiser son efficacité. Cependant, cela nécessite des investigations poussées que nous n'avons pas eu le temps de mener à bien.

CONCLUSION

CONCLUSION

Nous nous sommes attachés au cours de ce travail à synthétiser des ligands dérivés des acides lactique et tartrique. Nous avons ensuite réalisé une étude thermodynamique et structurale des complexes de ces ligands avec les ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} . Nous avons évalué les potentialités de certains composés synthétisés dans la réaction d'oxydation d'un catéchol. La synthèse des ligands a été effectuée par la réaction d'aminolyse des esters. Ce travail de synthèse a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire d'Hétérochimie Organique de l'UMR 6519.

L'étude thermodynamique a permis de déterminer la stœchiométrie et les constantes de formation des complexes formés, en solution aqueuse, par protométrie, par spectrophotométrie UV-visible et par spectrométrie de masse. Des informations structurales ont pu être déduites des techniques spectroscopiques utilisées : spectrophotométrie UV-visible, résonance paramagnétique électronique et spectroscopie d'absorption de rayons X. Nous avons ainsi déterminé le mode de coordination et la géométrie probables des complexes formés avec chaque ligand.

Dans le cas des systèmes Cu^{2+} /lactamides, nous avons observé uniquement la formation de complexes mononucléaires de stœchiométrie 1:1. La complexation fait intervenir l'atome d'azote amidique déprotoné, l'atome d'azote de la chaîne latérale et l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle du ligand. Ce mode de coordination a été confirmé par l'analyse radiocristallographique des composés solides synthétisés. Des complexes mononucléaires de stœchiométrie 1:2 se forment dans le cas du système Ni^{2+} /MPL et nous avons envisagé une complexation par les atomes d'azote amidique déprotoné et pyridinique de chaque ligand, la coordinence étant complétée par deux molécules d'eau ce qui conduit à un chromophore NiN_4O_2 .

Nous avons étudié les propriétés complexantes de l'ensemble des ligands tartramides synthétisés avec les ions Cu^{2+} . Nous avons observé la formation majoritaire de complexes mononucléaires de stœchiométrie 1:2 avec les ligands DHET et DPT. La complexation

implique la coordination des atomes d'azote amidique déprotonés. Les atomes d'oxygène situés sur la chaîne latérale du ligand DHET ne sont pas liés au centre métallique.

Dans le cas des deux ligands comportant un atome d'azote sur leur chaîne latérale (DMAPT et DMPT), des complexes dinucléaires de cuivre se forment majoritairement. Les atomes d'azote amidique déprotonés ainsi que les atomes d'azote situés sur la chaîne latérale interviennent dans la complexation. Le mode de coordination des complexes obtenus en solution aqueuse est similaire à celui décrit dans le cas des ligands lactamides.

L'étude des propriétés complexantes du ligand DMPT a été élargie à d'autres cations métalliques, le nickel et le cobalt, du fait de son pouvoir complexant élevé par rapport aux autres ligands. Nous avons émis l'hypothèse de la formation de complexes mononucléaires de stoechiométrie 1:1 avec les ions Ni^{2+} . Dans le cas du cobalt(II), l'étude s'est révélée plus délicate en raison d'un phénomène d'oxydation en milieu aérobie. Cependant, en adaptant nos conditions expérimentales, nous avons mis en évidence la formation de complexes dinucléaires de stoechiométrie 2:1.

Pour chaque système, nous avons essayé de synthétiser des complexes à l'état solide. Dans le cas du ligand DMAPT, un complexe dinucléaire de cuivre a été obtenu sous forme de poudre et étudié par spectroscopie d'absorption de rayons X. Le chromophore CuN_2O_2 a pu être établi.

Deux complexes dinucléaires de cuivre et de nickel avec le ligand DMPT ont été isolés. Les formules de ces deux composés $[\text{Cu}_2(\text{DMPTH}_3)\text{CO}_3]^-$ et $[\text{Ni}_2(\text{DMPTH}_2)_2]$ ont été déterminées par analyse radiocristallographique. Le complexe de cuivre possède une géométrie carrée distordue (chromophore CuN_2O_2). Le complexe de nickel a une géométrie octaédrique distordue qui fait intervenir les deux atomes d'azote amidique et pyridinique ainsi que les deux atomes d'oxygène des groupements hydroxyles.

Un composé de cobalt avec le ligand DMPT a également été synthétisé sous forme de poudre et a fait l'objet d'analyses par spectroscopie d'absorption de rayons X permettant ainsi de déterminer un chromophore CoN_2O_4 .

Nous avons ensuite entrepris l'étude des propriétés magnétiques des complexes de cuivre et de cobalt formés avec le ligand DMPT. Dans les deux cas, il existe un couplage antiferromagnétique entre les deux centres métalliques.

Dans le but de rechercher une voie d'application pour les ligands bis-amide, nous avons finalement focalisé nos travaux sur les complexes dinucléaires de cuivre qui, d'une manière générale, présentent un intérêt dans la catalyse de réactions d'oxydation, en particulier celle du catéchol (DTBC) en quinone (DTBQ) en présence d'oxygène. L'activité catalytique des deux complexes dinucléaires de cuivre obtenus avec le ligand DMPT et le ligand DMAPT a été évaluée par spectrophotométrie UV-visible en suivant la formation de la quinone DTBQ en fonction du temps. Nous avons mis en évidence que les complexes de cuivre activent la réaction d'oxydation.

Dans des conditions expérimentales identiques, l'efficacité du complexe obtenu avec le ligand DMAPT est supérieure à celle du complexe du ligand DMPT. Cependant, l'effet catalytique semble être freiné par une étape intermédiaire se produisant probablement quand la concentration en DTBC est importante. Il est quasi-certain que l'eau oxygénée intervient dans le mécanisme catalytique et que la concentration en oxygène est un paramètre à prendre en compte dans le déroulement de la réaction.

Des analyses complémentaires destinées à comprendre le rôle du catalyseur et à quantifier le processus catalytique d'oxydation sont à prévoir grâce à d'autres techniques telles que la résonance paramagnétique électronique entre autres. Elles permettront d'approfondir le mécanisme de la réaction d'oxydation du DTBC en DTBQ en présence des complexes dinucléaires de cuivre.

Enfin, concernant le complexe de cobalt synthétisé avec le ligand DMPT, il serait intéressant de tester sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène car il est connu que les complexes de cobalt présentent une affinité pour l'oxygène. Cette propriété peut être mise à profit pour le transport et l'épuration des gaz.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACK02** ACKERMANN, J., MEYER, F., KAIFER, E. et PRITZOW, H., *Chem. Eur. J.*, (2002), **8**, p. 247.
- ALG68** ALGER, R.S., *Electron Paramagnetic Resonance Technics and Applications*, ed. Intersciences. 1968, New York.
- AND01** ANDRADE ALVES, W., BAGATIN, I.A. et DA COSTA FERREIRA, A.M., *Inorg. Chim. Acta*, (2001), **321**, p. 11.
- AND03** ANDRADE ALVES, W., S., AFONSO DE ALMEIDA-FILHO, VIEIRA DE ALMEIDA, M., PADUAN-FILHO, A., CASTILLA BECERRA, C. et DA COSTA FERREIRA, A.M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, (2003), **198**, p. 63.
- ANG99** ANGUS, P.M., ELLIOT, A.J., SARGESON, A.M. et WILLIS, A.C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999), p. 1131.
- ANO00** ANOUNE, N., NOUIRI, M., ARNAUD, C., PETIT, S. et LANTERI, P., *J. Surfactants Deterg.*, (2000), **3**, p. 381.
- ARJ05** ARJMAND, F., PARVEEN, S. et TABASSUM, S., *Transition Metal Chemistry*, (2005), **30**, p. 128.
- BAR83** BARD, A. et FAULKNER, L.R., *Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications*. Masson Paris ed. 1983.
- BAT05** BATIU, C., JELIC, C., LEOPOLD, N., COZAR, O. et DAVID, L., *J. Mol. Struct.*, (2005), **744-747**, p. 325.

- BAT00** BATTAINI, G., MONZANI, E., CASELLA, L., SANTAGOSTINI, L. et PAGLIARIN, R., *J. Biol. Inorg. Chem.*, (2000), **5**, p. 262.
- BAZ04** BAZZICALUPI, C., BENCINI, A., BIANCHI, A., DUCE, C., FORNASARI, P., GIORGI, C., PAOLETTI, P., ROSARIA TINE, M. et VALTANCOLI, B., *Dalton Trans.*, (2004), p. 463.
- BED82** BEDELL, S.A., TIMMONS, J.H., MARTELL, A.E. et MURASE, I., *Inorg. Chem.*, (1982), **21**, p. 874.
- BER03** BEREAU, V., REY, J., DEYDIER, E. et MARROT, J., *Inorg. Chim. Acta*, (2003), **351**, p. 389.
- BER99** BERREAU, L.M., MAHAPATRA, S., HALFEN, J.A., HOUSER, R.P., YOUNG, V.G. et TOLMAN, W.B., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (1999), **38**, p. 207.
- BOT71** BOTTARI, E. et VICEDOMONI, M., *J. Inorg.Nucl. Chem.*, (1971), **33**, p. 1463.
- BRA96** BRANDES, S., GROS, C., DENAT, F., PULLUMBI, P. et GUILARD, R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1996), **133**, p. 65.
- BRO00** BROOKER, S., DUNBAR, G.S. et PLIEGER, P.G., *Inorg. Chim. Acta*, (2000), **304**, p. 204.
- BRO86** BROWN, S.J., TAO, X., STEPHAN, D.W. et MASCHARAK, P.K., *Inorg. Chem.*, (1986), **25**, p. 3377.
- BRO88a** BROWN, S.J. et MASCHARAK, P.K., *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), **110**, p. 1996.
- BRO88** BROWN, S.J., TAO, X., WARK, T.A., STEPHAN, D.W. et MASCHARAK, P.K., *Inorg. Chem.*, (1988), **27**.

- BUS71** BUSETTO, C., NERI, C., PALLADINO, N. et PERROTTI, E., *Inorg. Chim. Acta*, (1971), p. 129.
- CAB91** CABANI, S., CECCANTI, N. et TINE, M.R., *Pure Appl. Chem.*, (1991), **63**, p. 1455.
- CAL80** CALVET, R., TERCE, M. et ARVIEU, J.C., *Ann. Agron.*, (1980), **31**, p. 125.
- CAR01** CARBALLO, R., CASTINEIRAS, A., COVELO, B. et VAQUEZ-LOPEZ, E.M., *Polyhedron*, (2001), **20**.
- CAR74** CARTER, M.J., RILEMA, P.R. et BASOLO, F., *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), **96**, p. 392.
- CHA70** CHASTEEN, N.D. et BELFORD, R.L., *Inorg. Chem.*, (1970), **9**, p. 169.
- CHA05** CHAUDHURI, P., WIEGHARDT, K., WEYHERMULLER, T., PAINE, T., MUKHERJEE, S. et MUKHERJEE, C., *Biol. Chem.*, (2005), **386**, p. 1023.
- CHA96** CHAVEZ, F.A., OLMSTEAD, M.M. et MASCHARAK, P.K., *Inorg. Chem.*, (1996), **35**, p. 1410.
- CHE02** CHENG, S-C. et WEI, H-H., *Inorg. Chim. Acta*, (2002), **340**, p. 105.
- CHO97** CHOI, H-J., KWAK, M-O. et KIM, J-M, *Tetrahedron Lett.*, (1997), **38**, p. 6217.
- CLA01** CLAUSEN, L., FABRICIUS, I. et MADSEN, L., *J. Environ. Qual.*, (2001), **30**, p. 846.
- COM01** COMUZZI, C., GRESPAN, M., POLESE, P., PORTANOVA, R. et TOLAZZI, M., *Inorg. Chim. Acta*, (2001), **321**, p. 49.
- COM02** COMUZZI, C., MELCHIOR, A., POLESE, P., PORTANOVA, R. et TOLAZZI, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002), p. 2194.

- COM03a** COMUZZI, C., MELCHIOR, A., POLESE, P., PORTANOVA, R. et TOLAZZI, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003), p. 1948.
- COM03b** COMUZZI, C., MELCHIOR, A., POLESE, P., PORTANOVA, R. et TOLAZZI, M., *Inorg. Chim. Acta*, (2003), **355**, p. 57.
- CON65** CONLEY, H.L. et MARTIN, R.B., *J. Phys. Chem.*, (1965), **69**, p. 2914.
- COP97** COPPOLA, G. et SCHUSTER, H.F., *Alpha-Hydroxy Acids in Enantioselective Syntheses*. 1997, VCH: Weinheim. p. 313.
- COR85** CORDEN, B.B., DRAGO, R.S. et PERITO, R.P., *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), **107**, p. 2903.
- COT88** COTTON, F.A. et WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*. 1988, New York: Wiley Intersciences.
- NIS95** DATABASE, NIST STANDARD REFERENCE, *Critically Selected Stability Constants*. 1995, Webbook.nist.gov.
- EAR68** EARNSHAW, A., *Introduction to Magnetochemistry*. Vol. 5. 1968, London: Academic Press.
- EAT82** EATON, S.S. et EATON, G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), **104**, p. 5002.
- EAT83** EATON, S.S., MORE, K.M., SAWANT, B.M. et EATON, G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, p. 6560.
- ELG05** EL GHACHTOULI, S., CADIOU, C., DECHAMPS-OLIVIER, I., CHUBURU, F., APLINCOURT, M., TURCRY, V., LE BACCON, M. et HANDEL, H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005), p. 2658.

- ELA04** EL-ASMY, A.A., SAAD, E.M. et EL-SHAHAWI, M.S., *Transition Metal Chemistry*, (1994), **19**, p. 406.
- ELD89** EL-DISSOUKY, A. et MOHAMAD, G.B., *Inorg. Chim. Acta*, (1989), **162**, p. 263.
- ERC64** ERCEGOVICH, C.D. et FREAR, D.E.H., *J. Agric. Food Chem.*, (1964), **12**, p. 26.
- FAL97** FALLIS, A., *Pure Appl. Chem.*, (1997), **69**, p. 495.
- FAR84** FARKAS, E., SOVAGO, I., KISS, T. et GERGELY, A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984), p. 611.
- FEN02** FENTON, D.E., *Inorg. Chem. Commun.*, (2002), **5**, p. 537.
- FER84** FERNANDA CABRAL, M., MURPHY, B. et NELSON, J., *Inorg. Chim. Acta*, (1984), **90**, p. 169.
- FER02** FERNANDEZ, M.T., MIRA, M.L., FLORENCIO, M.H. et JENNINGS, K.R., *J. Inorg. Biochem.*, (2002), **92**, p. 105.
- FIN85** FINN, M.G. et SHARPLESS, K.B., *Asymetric Synthesis*, ed. J.D. Morrison. Vol. 5. 1985, Orlando: Academic Press.
- FOU87** FOURNAISE, R. et PETITFAUX, C., *Talanta*, (1978), **34**, p. 385.
- FOU90** FOURNAISE, R. et PETITFAUX, C., *Analisis*, (1990), **18**, p. 242.
- GAM01** GAMEZ, P., AUBEL, P.G., DRIESSEN, W.L. et REEDIJK, J., *Chem. Soc. Rev.*, (2001), **30**, p. 376.
- GAM01a** GAMEZ, P., VON HARRAS, J., ROUBEAU, O., DRIESSEN, W.L. et REEDIJK, J., *Inorg. Chim. Acta*, (2001), **324**.

- GAM03** GAMEZ, P., ARENDS, I.W.C.E., REEDIJK, J. et SHELDON, R.A., *Chem. Commun.* (Cambridge, U. K.), (2003), p. 2414.
- GAN96** GANS, P., SABATINI, A. et VACCA, A., *Talanta*, (1996), **43**, p. 1739.
- GAN98** GANS, P., SABATINI, A. et VACCA, A., *Hyperquad Simulation and Speciation*. 1998-2000.
- GAO03** GAO, J., MARTELL, A.E. et REIBENSPIES, J.H., *Inorg. Chim. Acta*, (2003), **346**, p. 32.
- GAV02** GAVRIVOLA, A.L., QIN, J.C., SOMMER, R.D., RHEINGOLD, A.L. et BOSNICH, B., *J. Am. Chem. Soc.*, (2002), **124**, p. 1714.
- GAW99** GAWRONSKI, J. et GAWRONSKA, K., *Tartaric and Malic Acids in Synthesis: A source Book of Building Blocks, Ligands, Auxiliaries and Resolving Agents*. 1999, New York: Wiley.
- GEN00** GENTSCHIEV, P., MOLLER, N. et KREBS, B., *Inorg. Chim. Acta*, (2000), **300-302**, p. 442.
- GIR00** GIROUX, S., RUBINI, P., GERARDIN, C., SELVE, C. et HENRY, B., *New J. Chem.*, (2000), **24**, p. 173.
- GON03** GONZALEZ-ALVAREZ, M., ALZUET, G., BORRAS, J., GARCIA-GRANDA, S. et MONTEJO-BERNARDO, J.M., *J. Inorg. Biochem.*, (2003), **96**, p. 443.
- GRA04** GRANATA, A., MONZANI, E. et CASELLA, L., *J. Biol. Inorg. Chem.*, (2004), **9**, p. 903.
- GRO04** GROSS, J., *Mass Spectrometry*. Springer ed. Vol. 11, Berlin. p 468.
- GUD05** GUDASI, K., VADAVI, R., SHENOY, R., PATIL, M., PATIL, S.A. et NETHAJI, M., *Inorg. Chim. Acta*, (2005), **358**, p. 3799.

- GUI03** GUILLON, E., MERDY, P. et APLINCOURT, M., *Chem. Eur. J.*, (2003), **9**, p. 4479.
- GUL05** GULLOTTI, M., SANTAGOSTINI, L., PAGLIARIN, R., GRANATA, A. et CASELLA, L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, (2005), **235**.
- GYL98** GYLIENE, O. et SALKAUSKAS, M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (1998), **22**, p. 123.
- HAD78** HADDAD, M.S. et HENDRICKSON, D.N., *Inorg. Chem.*, (1978), **17**, p. 2622.
- HAR83** HARMALKER, S., JONES, S.E. et SAWYER, D.T., *Inorg. Chem.*, (1983), **22**, p. 2790.
- HAR76** HARRIS, W.R., MCLENDON, G. et MARTELL, A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), p. 8378.
- HAR78** HARRIS, W.R., MURASE, I., TIMMONS, J.H. et MARTELL, A.E., *Inorg. Chem.*, (1978), **17**, p. 889.
- HAS78** HASTY, E.F., WILSON, L.J. et HENDRICKSON, D.N., *Inorg. Chem.*, (1978), **17**, p. 1834.
- HAT70** HATHAWAY, B.J. et BILLING, D.E., *Coord. Chem. Rev.*, (1970), **5**, p. 143.
- HAT87** HATHAWAY, B.J., *Comprehensive Coordination Chemistry*. Pergamon ed. Vol. 5. 1987, Oxford. 533.
- HIT05** HITOMI, Y., ANDO, A., MATSUI, H., ITO, T., TANAKA, T., OGO, S. et FUNABIKI, T., *Inorg. Chem.*, (2005), **44**, p. 3473.
- HO82** HO, C., *Hemoglobin and Oxygen Binding*, ed. E. Biomedical. 1982, New York.
- INO00** INOUE, M.B., MUNOZ, I.C., MACHI, L., INOUE, M. et FERNANDO, Q., *Inorg. Chim. Acta*, (2000), **311**, p. 50.

- IRV48** IRVING, H. et WILLIAMS, R.J.P., *Nature*, (1948), **162**, p. 746.
- IRV53** IRVING, H. et WILLIAMS, R.J.P., *J. Chem. Soc.*, (1953), p. 3192.
- ISE02** ISELE, K., BROUGHTON, V., MATTHEWS, C.J., WILLIAMS, A.F., BERNARDINELLI, G., FRANZ, P. et DECURTINS, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002), p. 3899.
- JAI04** JAIN, S.L., BHATTACHARYYA, P., MILTON, H.L., SLAWIN, A.M.Z., CRAYSTON, J.A. et WOOLINS, J.D., *Dalton Trans.*, (2004), p. 862.
- JOC05** JOCHER, C., PAPE, T., SEIDEL, W.W., GAMEZ, P., REEDIJK, J. et HAHN, F.E., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005), p. 4914.
- JON79** JONES, R.D., SUMMERVILLE, D.A. et BASOLO, F., *Chem. Rev.*, (1979), **79**, p. 139.
- JUB02** JUBERT, C., MOHAMADOU, A., GERARD, C., BRANDES, S., TABARD, A. et BARBIER, J.P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002), p. 2660.
- KAL05** KALLAY, C., VARNAGY, K., MICERA, G., SANNA, D. et SOVAGO, I., *J. Inorg. Biochem.*, (2005), **99**, p. 1514.
- KAR85** KARLIN, K.D., GULTNEH, Y., NICHOLSON, T. et ZUBIETA, J., *Inorg. Chem.*, (1985), **24**, p. 3727.
- KAU87** KAU, L.S., SPIRA-SOLOMON, D.J., PENNER-HAHN, J.E., HODGSON, K.O. et SOLOMON, E.I., *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), **109**, p. 6433.
- KHA74** KHAN, S.U., *J. Soil Sci.*, (1974), **54**, p. 235.
- KIM66** KIM, J.K. et MARTELL, A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, (1966), **88**, p. 614.

- KIM96** KIM, S.D., KIM, J.K. et JUNG, W.S., *Bull. Korean Chem. Soc.*, (1996), **17**, p. 80.
- KIM98** KIM, S.D., KIM, J.K. et JUNG, W.S., *Polyhedron*, (1998), **17**, p. 1223.
- KLI05** KLINGELE, J., MOUBARAKI, B., MURRAY, K.S., BOAS, J.F. et BROOKER, S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005), p. 1530.
- KOI98** KOIKAWA, M., NAKASHIMA, M. et TOKII, T., *Inorg. Chim. Acta*, (1998), **277**, p. 134.
- KOV04** KOVAL, I.A., HUISMAN, M., STASSEN, A.F., GAMEZ, P., LUTZ, M., SPEK, A.L., PURSCHE, D., KREBS, B. et REEDIJK, J., *Inorg. Chim. Acta*, (2004), **357**, p. 294.
- KOV04a** KOVAL, I.A., HUISMAN, M., STASSEN, A.F., GAMEZ, P., ROUBEAU, O., BELLE, C., PIERRE, J.L., SAINT-AMAN, E., LUKEN, M., KREBS, B., LUTZ, M., SPEK, A.L. et REEDIJK, J., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004), p. 4036.
- KOW03** KOWALIK-JANKOWSKA, T., RUTA, M., WISNIEWSKA, K. et LANKIEWICZ, L., *J. Inorg. Biochem.*, (2003), **95**, p. 270.
- KOZ99** KOZLOWSKI, H., BAL, W., DYBA, M. et KOWALIK-JANKOWSKA, T., *Coord. Chem. Rev.*, (1999), **184**, p. 319.
- KUR01** KUROSAKI, H., SHARMA, R.K., AOKI, S., INOUE, T., OKAMOTO, Y., SUGIURA, Y., DOI, M., ISHIDA, T., OTSAKU, M. et GOTO, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001), p. 441.
- LAC98** LACHKAR, M., GUILARD, R., ATMANI, A., DE CIAN, A., FISCHER, J. et WEISS, R., *Inorg. Chem.*, (1998), **37**, p. 1575.
- LEB03** LEBEL, H., MARCOUX, J-F., MOLINARO, C. et CHARRETTE, A.B., *Chem. Rev.*, (2003), **103**, p. 977.

- LEV68** LEVER, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 1968, Amsterdam.
- LEW04** LEWIS, E.A. et TOLMAN, W.B., *Chem. Rev.*, (2004), **104**, p. 1047.
- LU84** LU, L.D., JOHNSON, R.A., FINN, M.G. et SHARPLESS, K.B., *J. Org. Chem.*, (1984), **49**, p. 731.
- MAL89a** MALACHOWSKI, M.R. et DAVIDSON, M.G., *Inorg. Chim. Acta*, (1989), **162**, p. 199.
- MAL89** MALACHOWSKI, M.R., DAVIDSON, M.G. et HOFFMAN, J.N., *Inorg. Chim. Acta*, (1989), **157**, p. 91.
- MAN90** MANDAL, S.K., THOMPSON, L.K., NEWLANDS, M.J., GABE, E.J. et LEE, F.L., *Inorg. Chem.*, (1990), **29**, p. 3556.
- MAR03** MARCH, R., CLEGG, W., COXALL, R.A., CUCURULL-SANCHEZ, L., LEZAMA, L., ROJO, T. et GONZALEZ-DUARTE, P., *Inorg. Chim. Acta*, (2003), **353**, p. 129.
- MAR04** MARKO, I.E., GAUTIER, A., DUMENIER, R., DODA, K., PHILIPPART, F., BROWN, S.M. et URCH, C.J., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2004), **43**, p. 1588.
- MAR52** MARTELL, A.E. et CALVIN, M., *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. 1952: Prentice Hall.
- MAR87** MARTELL, A.E. et SAWYER, D.T., *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*. 1987, New York and London.
- MAS01** MASSICOT, F., PLANTIER-ROYON, R., PORTELLA, C., SALEUR, D. et SUDHA, A.V.R.L., *Synthesis*, (2001), **16**, p. 2441.
- MAS67** MASUKO, A., NOMURA, T. et SAITO, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1967), **40**, p. 511.

- McL95** MCLACHLAN, G.A., FALLON, G.D., MARTIN, R.L. et SPICCIA, L., *Inorg. Chem.*, (1995), **34**, p. 254.
- MEL04** MELCHIOR, A., PERESSINI, S., PORTANOVA, R., SANGREGORIO, C., TAVAGNACCO, C. et TOLAZZI, M., *Inorg. Chim. Acta*, (2004), **357**, p. 3473.
- MER80** MERZ, L. et HAASE, W., *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, (1980), p. 875.
- MIC84** MICHALOWICZ, A., *Thèse de l'Université de Paris VI*. 1984.
- MIC91** MICHALOWICZ, A., *Logiciels pour la Chimie*. 1991, Paris: Société Française de Chimie.
- MIC97** MICHALOWICZ, A., *J. Chem. Phys.*, (1997), **7**, p. 235.
- MIM03** MIMMI, M.C., GULLOTTI, M., SANTAGOSTINI, L., SALADINO, A., CASELLA, L., MONZANI, E. et PAGLIARIN, R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, (2003), **204-205**, p. 381.
- MIR04** MIRICA, L.M., OTTENDWAELDER, X. et STACK, T.D., *Chem. Rev.*, (2004), **104**, p. 1013.
- MOL76** MOLEDIN, C. et MARTELL, A.E., *Coord. Chem. Rev.*, (1976), **19**, p. 1.
- MON98** MONZANI, E., CASELLA, L., ZOPPELLARO, G., GULLOTTI, M., PAGLIARIN, R., BONOMO, R.P., TABBI, G., NARDIN, G. et RANDACCIO, L., *Inorg. Chim. Acta*, (1998), **282**, p. 180.
- MON98a** MONZANI, E., QUINTI, L., PEROTTI, A., CASELLA, L., GULLOTTI, M., RANDACCIO, L., GEREMIA, S., NARDIN, G., FALESCHINI, P. et TABBI, G., *Inorg. Chem.*, (1998), **37**, p. 553.
- MUK02** MUKHERJEE, J. et MUKHERJEE, R., *Inorg. Chim. Acta*, (2002), **337**, p. 429.

- MUR97** MURAKAMI, T., TAKEI, T. et ISHIKAWA, Y., *Polyhedron*, (1997), **16**, p. 89.
- MUR01** MURTHY, N.N., MAHROOF-TAHIR, M. et KARLIN, K.D., *Inorg. Chem.*, (2001), **40**, p. 628.
- NAK78** NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 1978, New York: John Wiley and Son.
- NAW67** NAWATA, Y., IWASAKI, H. et SAITO, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1967), **40**, p. 515.
- NEV02** NEVES, A., ROSSI, L.M., BORTOLUZZI, A.J., SZPOGANICZ, B., WIEZBICKI, C. et SCHWINGEL, E., *Inorg. Chem.*, (2002), **41**, p. 1788.
- NIE84** NIEDERHOFFER, E.C., TIMMONS, J.H. et MARTELL, A.E., *Chem. Rev.*, (1984), **84**, p. 137.
- NON97** NONIUS, B.V., *Interactive structure solutions*. 1997: The Netherlands.
- OHT90** OHTAKI, H. et SEKI, H., *J. Macromol. Sci. Chem*, (1990), **A27**, p. 1305.
- OIS80** OISHI, N., NISHIDA, Y., IDA, K. et KIDA, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1980), **53**, p. 2847.
- PAS48** PASTEUR, L., *Ann. Chim. Phys*, (1848), **24**, p. 442.
- PIC00** PICCOLO, A., CELANO, G. et CONTE, P., *Pesticide/Soil Interactions*, (2000), p. 103.
- PLA04** PLANTIER-ROYON, R., MASSICOT, F., SUDHA, A.V.R.L, PORTELLA, C., DUPONT, L., MOHAMADOU, A. et APLINCOURT, M., *C. R. Chim.*, (2004), **7**, p. 119.
- PUI01** PUI, A., BERDAN, I., MORGENSTERN, I., GREF, A. et PERREE, M., *Inorg. Chim. Acta*, (2001), **320**, p. 167.

- RAM72** RAMAMOORTHY, S. et MANNING, P.G., *J. Inorg.Nucl. Chem.*, (1972), **34**, p. 1989.
- RAY94** RAY, M., MUKHERJEE, R.N., RICHARDSON, J.F., MASHUTA, M.S. et BUCHANAN, R.M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994), p. 965.
- REI97** REIM, J. et KREBS, B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997), p. 3793.
- REI98** REIM, J., WERNER, R., HAASE, W. et KREBS, B., *Chem. Eur. J.*, (1998), **4**, p. 289.
- ROW01** ROWLAND, J.M., THORNTON, M.L., OLMSTEAD, M.M. et MASCHARAK, P.K., *Inorg. Chem.*, (2001), **40**, p. 1069.
- RUS68** RUSSEL, J.D., CRUZ, M.I. et WHITE, J.L., *J. Agric. Food Chem.*, (1968), **16**, p. 21.
- SAK79** SAKAGUCHI, U. et ADDISON, W.A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979), p. 600.
- SAN06** SANMARTIN, J., GARCIA-DEIBE, A.M., FONDO, M., NOVIO, F., OCAMPO, N. et BERJEMO, M.R., *Inorganica Chimica Acta*, (2006), **359**, p. 3156.
- SAN01** SANNA, D., AGOSTON, C.G., SOVAGO, I. et MICERA, G., *Polyhedron*, (2001), **20**, p. 937.
- SAN04** SANNA, D., MICERA, G., KALLAY, C., RIGO, V. et SOVAGO, I., *Dalton Trans.*, (2004), p. 2702.
- SAN03** SANTAGOSTINI, L., GULLOTTI, M., PAGLIARIN, R., MONZANI, E. et CASELLA, L., *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, (2003), p. 2186.
- SEE77** SEEBACH, D., KALINNOWSKI, H.O., BASTANI, B., CRASS, G.DAUM, H., DORR, H., DUPREEZ, N.P., EHRIG, V., LANGER, W., NUSSLER, C., OEI, H.A. et SCHMIDT, M., *Helv. Chim. Acta*, (1977), **60**, p. 301.

- SEE01** SEEBACH, D., BECK, A.K. et HECKEL, A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, (2001), **40**, p. 92.
- SEL03** SELMECZI, K., REGLIER, M., GIORGI, M. et SPEIER, G., *Coord. Chem. Rev.*, (2003), **245**, p. 191.
- SEM84** SEMMELHACK, M.F., SCHMID, C.R., CORTES, D.A. et CHOU, C.S., *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), **106**, p. 3374.
- SEN** SENSO, M., *Isopro 3.0 MS/MS software*: Buena Vista.
- SIG82** SIGEL, H. et MARTIN, R.B., *Chem. Rev.*, (1982), **82**, p. 385.
- SIG88** SIGEL, H. et SIGEL, A., *Metal Ions in Biological Systems*. Vol. 23. 1988.
- SIM94** SIMFONIA, *EPR Data Analysis and Simulation*. 1994-96, Bruker.
- SIR01** SIROL, S., COURMACEL, J.MOSTEFAL, N. et RIAANT, O., *Org. Lett.*, (2001), **3**, p. 4111.
- SMI81** SMITH, T.D. et PILBROW, J.P., *Coord. Chem. Rev.*, (1981), **39**, p. 295.
- SPA00** SPARKS, D.L., *J. Plant. Nutr. Soil. Sci.*, (2000), **163**, p. 563.
- STE52** STEVENS, K.W.H., *Proc. R. Soc.* 1952, London. 237.
- THA99** THAN, R., FELDMANN, A.A. et KREBS, B., *Coord. Chem. Rev.*, (1999), **182**, p. 211.
- THA01** THAUER, R.K., *Science*, (2001), **293**, p. 1264.
- TIM82** TIMMONS, J.H., MARTELL, A.E., HARRIS, W.R. et MURASE, I., *Inorg. Chem.*, (1982), **21**, p. 1525.

- TOR00** TORELLI, S., BELLE, C., GAUTIER-LUNEAU, I., PIERRE, J.L., SAINT-AMAN, E., LATOUR, J.M., LE PAPE, L. et LUNEAU, D., *Inorg. Chem.*, (2000), **39**, p. 3526.
- TOR02** TORELLI, S., BELLE, C., HAMMAN, S. et PIERRE, J.L., *Inorg. Chem.*, (2002), **41**, p. 3983.
- TRI03** TRILLER, M.U., PURSCHE, D., HSIEH, W-Y., PECORARO, V.L., ROMPEL, A. et KREBS, B., *Inorg. Chem.*, (2003), **42**, p. 6274.
- VAN74** VAN BLADEL, R. et MOREALE, A., *Soil Science Society of America Proceedings*, (1974), **38**, p. 244.
- VAR98** VARNAGY, K., SOVAGO, I., GOLL, W., SULI-VARGHA, H., MICERA, G. et SANNA, D., *Inorg. Chim. Acta*, (1998), **283**, p. 233.
- VAR00** VARNAGY, K., SOVAGO, I., SULI-VARGHA, H., SANNA, D. et MICERA, G., *J. Inorg. Biochem.*, (2000), **81**, p. 35.
- VAR00a** VARNAGY, K., SZABO, J., SOVAGO, I., MALANDRINOS, G., HADJILIADIS, N., SANNA, D. et MICERA, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000), p. 467.
- WAL77** WALKER, J.K. et NAKON, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), **99**, p. 8859.
- WAL85** WALZ, L., PAULAUS, H. et HAASE, W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985), p. 913.
- WEG01** WEGNER, R., GOTTSCHALDT, M., GORLS, H., JAGER, E.G. et KLEMM, D., *Chem. Eur. J.*, (2001), **7**, p. 2143.
- WIL72** WILLIAMS, D.K., *Chem. Rev.*, (1972), **72**, p. 203.
- XU96** XU, Y., ZHANG, X. et YERGEY, A.L., *J. Am. Soc. Mass Spectrometry*, (1996), **7**, p. 25.

- YAM04** YAMAZAKI, S., MORIOKA, C. et ITOH, S., *Biochemistry*, (2004), **43**, p. 11546.
- ZAB95** ZABINSKY, S.I., REHR, J.J., ANKOUDINOV, A.L., ALBERS, R.C. et ELLER, M.J., *Phys. Rev. B*, (1995), **52**, p. 2995.
- ZER91** ZERNER, B., *Bioorg. Chem.*, (1991), **19**, p. 116.
- ZIP96** ZIPPEL, F., AHLERS, F., WERNER, R., HAASE, W., NOLTING, H-F. et KREBS, B., *Inorg. Chem.*, (1996), **35**, p. 3409.

<i>TABLES DES ILLUSTRATIONS</i>

TABLE DES ILLUSTRATIONS**LISTE DES FIGURES**

Figure n°1.	Nébulisation en électrospray	32
Figure n°2.	Schéma des ions présents en solution sous l'action du champ électrique	32
Figure n°3.	Dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système de spin $\frac{1}{2}$ en présence d'un champ magnétique.....	35
Figure n°4.	Diagramme des niveaux d'énergie du cuivre (II) en champ cristallin et magnétique [ALG68]	36
Figure n°6.	Diagramme des régions énergétiques dans un spectre d'absorption de rayons X.....	40
Figure n°7.	Résumé du principe de l'analyse EXAFS suivant la chaîne de programmes de Michalowicz ^[MIC84]	44
Figure n°8.	Traitement du spectre d'absorption X de l'acétate de cuivre :	46
Figure n°10.	Voltampérogramme cyclique pour un couple Ox-Réd réversible	52
Figure n°11.	Courbes de neutralisation des ligands lactamides (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{HNO}_3]=6.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹).....	61
Figure n°12.	Courbes de neutralisation et courbes dérivées du système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$ à différents rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{HNO}_3]=6.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	63
Figure n°13.	Spectres de masse ESI-MS des complexes de cuivre du ligand MPL (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹).....	65
Figure n°14.	Spectres électroniques à pH variable du système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹).....	67
Figure n°15.	Evolution de la longueur d'onde du maximum d'absorbance en fonction du pH à différents rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	68

Figure n°16.	Courbes de neutralisation et courbe dérivée du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAEL}$ à différents rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{HNO}_3]=6.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	70
Figure n°17.	Evolution de la longueur d'onde du maximum d'absorbance en fonction du pH à différents rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	71
Figure n°18.	Courbe de neutralisation affinée du système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	72
Figure n°19.	Courbes de répartition du système $\text{Cu}^{2+}/\text{MPL}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	75
Figure n°20.	Spectres d'absorption molaire calculés des complexes de cuivre avec le ligand MPL (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	77
Figure n°21.	Spectres RPE des complexes Cu^{2+} -DMAEL (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) (a) pH 11, (b) pH 9, (c) pH 7	78
Figure n°22.	Hypothèses de structure avec les ligands (a) MPL, (b) DMAEL, (c) DMAPL	81
Figure n°23.	Structure du monocristal $[(\text{CuMPLH}_1)\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$	84
Figure n°24.	Structure en chaîne du complexe $[\text{Cu}(\text{MPLH}_1)\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$	85
Figure n°25.	Complexation du cuivre avec les ligands lactamides	86
Figure n°26.	Courbes de neutralisation et courbe dérivée du système $\text{Ni}^{2+}/\text{MPL}$ à un rapport $[\text{L}]/[\text{M}]$ de 3,4 (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{HNO}_3]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=1,2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	87
Figure n°27.	Spectre de masse ESI-MS des complexes de nickel du ligand MPL (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=8.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	89
Figure n°28.	Courbes de répartition du système $\text{Ni}^{2+}/\text{MPL}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=8.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	91
Figure n°29.	Spectres électroniques à pH variable du système $\text{Ni}^{2+}/\text{MPL}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=8.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	92
Figure n°30.	Spectres d'absorption molaire calculés des complexes de nickel avec le ligand MPL (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=8.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	92

Figure n°31.	Hypothèses de structure des espèces (a) NiLH_1 , (b) NiL_2H_2 (c) NiL_2H_3 93
Figure n°32.	Courbe de neutralisation affinée d'une solution de ligand DMPT (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{HNO}_3]=6.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4,8.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 104
Figure n°33.	Courbes $\bar{n}_\text{H} = f(\text{pH})$ du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=1,33.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)..... 107
Figure n°34.	Courbes $\bar{n}_\text{H} = f(\text{pH})$ du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DHET}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=1,33.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)..... 108
Figure n°35.	Courbes $\bar{n}_\text{H} = f(\text{pH})$ du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 109
Figure n°36.	Courbes $\bar{\epsilon} = f(\text{pH})$ des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{DHET}$ (a) et $\text{Cu}^{2+}/\text{DPT}$ (b) (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=10^{-3}$ mol.L ⁻¹)..... 111
Figure n°37.	Courbes $\bar{\epsilon} = f(\text{pH})$ à différentes longueurs d'onde du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)..... 112
Figure n°38.	Spectres de masse ESI-MS des complexes de cuivre du ligand DHET à pH 8 (a) et pH 10,5 (b) (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 113
Figure n°39.	Spectre de masse ESI-MS des complexes de cuivre du ligand DMAPT à pH 10 (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)..... 115
Figure n°40.	Logarithmes des constantes globales de formation des complexes de cuivre des ligands tartramides 117
Figure n°41.	Courbes de répartition des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{DMAPT}$, $R = 0,5$ (a), $\text{Cu}^{2+}/\text{DHET}$, $R = 4$ (b) et $\text{Cu}^{2+}/\text{DPT}$, $R = 4$ (c) 119
Figure n°42.	Spectres d'absorption molaire calculés des complexes de cuivre avec le ligand DMAPT (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 122
Figure n°43.	Spectre RPE du complexe $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=5.10^{-4}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 123
Figure n°44.	Hypothèse de structure du complexe $\text{Cu}_2(\text{DMAPTH}_4)$ 124
Figure n°45.	Hypothèse de structure du complexe $\text{Cu}(\text{DHETH}_2)_2^{2-}$ 125

Figure n°46.	Modulations EXAFS et Fonction de Distribution Radiale expérimentales et simulées du complexe $\text{Cu}_2(\text{DMPH}_2)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec un environnement de deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène.....	127
Figure n°47.	Courbes $\bar{n}_\text{H} = f(\text{pH})$ du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$ à différents rapports $[\text{L}]/[\text{M}]$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{HNO}_3]=6.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	129
Figure n°48.	Spectre de masse ESI-MS des complexes de cuivre du ligand DMPT à pH 6,5 (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹).....	130
Figure n°49.	Spectres électroniques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=10^{-3}$ mol.L ⁻¹) ; * point isobestique	132
Figure n°50.	Courbes $\bar{n}_\text{H} = f(\text{pH})$ du système $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{HNO}_3]=6.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	133
Figure n°51.	Spectre de masse ESI-MS des complexes de nickel du ligand DMPT à pH 8 (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹).....	134
Figure n°52.	Spectres électroniques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du système $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) ; * point isobestique	135
Figure n°53.	Courbes de répartition du système $\text{Cu}^{2+}/\text{DMPT}$, R=2 (a), R=0,5 (b)	138
Figure n°54.	Courbes de répartition du système $\text{Ni}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	139
Figure n°55.	Spectres d'absorption molaire calculés des complexes de cuivre avec le ligand DMPT (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	140
Figure n°56.	Spectres d'absorption molaire calculés des complexes de nickel avec le ligand DMPT (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹)	142
Figure n°57.	Hypothèses de structure des complexes de nickel (a) $\text{Ni}(\text{DMPH}_2)$, (b) $\text{Ni}(\text{DMPH}_3)^-$	143
Figure n°58.	Spectres RPE des complexes $\text{Cu}^{2+}-\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) ; (a) pH 3,6, (b) pH 4,5, (c) pH 7,6, (d) pH 10,7	144

Figure n°59.	Spectres XANES normalisés (haut) et Dérivées premières (bas) des complexes de cuivre (a) $\text{Cu}_2(\text{DMPH}_4)$ et (b) $\text{Cu}_2(\text{DMPT}_2\text{H}_3)$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 147
Figure n°60.	Modulations EXAFS (haut) et Fonctions de Distribution Radiale (bas) expérimentales et simulées des complexes (a) $\text{Cu}_2(\text{DMPH}_4)$ et (b) $\text{Cu}_2(\text{DMPT}_2\text{H}_3)$ 148
Figure n°61.	Hypothèses de structure des complexes de cuivre (a) $\text{Cu}_2(\text{DMPH}_4)$ et (b) $\text{Cu}_2(\text{DMPT}_2\text{H}_3)^+$ 150
Figure n°62.	Structure du complexe $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$ 152
Figure n°63.	Structure du monocristal $[\text{Ni}_2(\text{DMPH}_2)_2].\text{NaOH}$ 154
Figure n°64.	Courbes expérimentales et théoriques $\chi T = f(T)$ et $\chi = f(T)$ du complexe de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3].6\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$ 156
Figure n°65.	Voltampérogramme cyclique du complexe de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3].6\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$ (100 mV.s ⁻¹ , DMF/ Bu_4NP_6 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{Complexe}]=10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , électrode en carbone vitreux-ECV vs électrode au calomel saturé-ECS) 158
Figure n°66.	Spectres électroniques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du système $\text{Co}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 161
Figure n°67.	Levées de dégénérescence des orbitales d de l'ion Co^{2+} (d ⁷) et l'ion Co^{3+} (d ⁶) 162
Figure n°68.	Spectres électroniques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du système $\text{Co}^{2+}/\text{DMPT}$; $[\text{HSO}_3^-]$ variable (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 163
Figure n°69.	Courbes $\bar{n}_H = f(\text{pH})$ du système $\text{Co}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{H}^+]=6.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 165
Figure n°70.	Courbes de répartition du système $\text{Co}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=4.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 167
Figure n°71.	Spectres électroniques $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du système $\text{Co}^{2+}/\text{DMPT}$ (milieu NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ , $[\text{L}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , $[\text{HSO}_3^-]=3.10^{-4}$ mol.L ⁻¹) 168
Figure n°72.	Hypothèse de structure du complexe $\text{Co}(\text{DMPH}_4)$ 170
Figure n°73.	Spectre électronique $\bar{\epsilon} = f(\lambda)$ du complexe de cobalt(II) $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4).5\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$ (solvant MeOH, $[\text{Cx}]=3.10^{-3}$ mol.L ⁻¹) 171

Figure n°74.	Modulations EXAFS et Fonction de Distribution Radiale expérimentales et simulées du complexe $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4).5\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$	172
Figure n°75.	Courbe expérimentale $\chi T = f(T)$ (a) et courbes expérimentale et théorique $1/\chi = f(T)$ (b) du complexe de cobalt $[\text{Co}_2(\text{DMPH}_3)](\text{ClO}_4).5\text{H}_2\text{O}.\text{Na}$	174
Figure n°76.	Variation de la fraction molaire de métal libre en fonction du pH du ligand DMPT ($[\text{L}]=4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{M}^{2+}]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).....	177
Figure n°77.	Structure du ligand DMAET (a) ; Structure radiocristallographique du complexe de cuivre-ligand DMAET (b)	178
Figure n°78.	Etapas réactionnelles de la réaction de réduction du ligand DMPT	179
Figure n°79.	Réaction d'oxydation du 3,5-di-tert-butylcatéchol avec des complexes dinucléaires de cuivre	184
Figure n°80.	Structures du tétrachlorocatéchol (TCC)(a) et des intermédiaires complexe-catéchol possibles(b) et (c).....	187
Figure n°81.	Spectres électroniques $A = f(\lambda)$ du complexe dinucléaire de cuivre (6) en présence de TCC de 250 à 350 nm (a) et de 400 à 900 nm(b) (solvant MeOH, $[\text{Cx}]=2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TCC}]=2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	189
Figure n°82.	Spectres électroniques $A = f(\lambda)$ du complexe dinucléaire de cuivre (6) en présence de 5 éq. de DTBC (solvant MeOH, $[\text{Cx}]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{DTBC}]=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).....	191
Figure n°83.	Vitesse de réaction du complexe dinucléaire de cuivre (6) en présence de 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15 et 20 éq. de DTBC (solvant MeOH, $[\text{Cx}]=2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)	192
Figure n°84.	Variation de la concentration de quinone en fonction du temps pour les complexes dinucléaires de cuivre en présence de 5 et 50 éq. de DTBC (solvant MeOH).....	194
Figure n°85.	Intermédiaires complexe-catéchol possibles avec le complexe dinucléaire de cuivre $[\text{Cu}_2(\text{DMPH}_3)\text{CO}_3]^-$	196

LISTE DES TABLEAUX

Tableau n°1.	Seuils d'absorption, gammes d'énergie et vitesses de balayage	43
Tableau n°2.	Constantes d'acidité des ligands lactamides à 25°C et à force ionique 0,1	62
Tableau n°3.	Complexes monochargés du système Cu ²⁺ /MPL détectés par électrospray	66
Tableau n°4.	Constantes de formation de l'ion oxalate et des complexes oxalato de cuivre	73
Tableau n°5.	Logarithmes des constantes globales de formation des complexes Cu(II)/ lactamides..	74
Tableau n°6.	Logarithmes de la fraction de métal libre log([Cu ²⁺]libre / [Cu ²⁺]total).....	75
Tableau n°7.	Paramètres spectroscopiques UV-visible des complexes de cuivre	78
Tableau n°8.	Paramètres spectraux RPE des complexes de cuivre en solution aqueuse.....	79
Tableau n°9.	Analyses des complexes de cuivre obtenus à l'état solide avec les ligands lactamides	82
Tableau n°10.	Longueurs et angles de liaisons des complexes [Cu(MPLH ₁)X]H ₂ O, X=Cl ou Br ..	84
Tableau n°11.	Complexes monochargés du système Ni ²⁺ / MPL détectés par électrospray	89
Tableau n°12.	Logarithmes des constantes globales de formation des complexes Ni(II)/ lactamides	90
Tableau n°13.	Logarithmes des constantes d'acidité des ligands à 25°C et à force ionique 0,1	105
Tableau n°14.	Complexes détectés par ESI-MS pour les systèmes Cu ²⁺ /ligand Tartramide.....	116
Tableau n°15.	Logarithmes de la fraction de métal libre log([Cu ²⁺]libre / [Cu ²⁺]total)	120
Tableau n°16.	Paramètres spectraux des systèmes Cu ²⁺ /Ligand Tartramide.....	121
Tableau n°17.	Paramètres structuraux EXAFS du complexe Cu ₂ (DMAPTH ₂)(ClO ₄) ₂ .H ₂ O.....	128
Tableau n°18.	Complexes monochargés du système Cu ²⁺ /DMPT détectés par ESI-MS.....	131
Tableau n°19.	Complexes monochargés du système Ni ²⁺ /DMPT détectés par ESI-MS.....	134
Tableau n°20.	Logarithmes des constantes globales de formation des complexes de cuivre et de nickel formés avec le ligand DMPT	137
Tableau n°21.	Paramètres structuraux EXAFS des complexes de cuivre avec le ligand DMPT ...	148
Tableau n°22.	Analyses des complexes obtenus à l'état solide avec le ligand DMPT	151
Tableau n°23.	Longueurs et angles de liaisons du complexe [Cu ₂ (DMPH ₃)CO ₃] ⁻	152
Tableau n°24.	Longueurs et angles de liaisons du complexe [Ni ₂ (DMPH ₂) ₂].NaOH	154

Tableau n°25.	Constantes globales de protonation de l'ion sulfite et de formation des complexes sulfito de cobalt(II)	166
Tableau n°26.	Logarithmes des constantes globales de formation des complexes Co(II)- ligand DMPT	166
Tableau n°27.	Paramètres structuraux EXAFS du complexe [Co ₂ (DMPH ₃)](ClO ₄).5H ₂ O.Na ...	172