



N° d'ordre :01/2004/E/CH

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE -USTHB  
FACULTE DE CHIMIE

Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTEUR D'ETAT**

En Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Présenté par

**ADKHIS Ahmed**

Sujet

**Synthèse et caractérisation des complexes mixtes  
dioximato de cobalt(III) avec des acides aminés**

Soutenue le 21 Janvier 2004 devant le jury :

Mr M. H. GUERMOUCHE	Professeur, USTHB	Président
M <sup>me</sup> A. GUEHRIA	Professeur, USTHB	Examineur
Mr H. KERDJOU DJ	Professeur, USTHB	Examineur
Mr A. KADRI	Professeur, UMM-T.Ouzou	Examineur
M <sup>me</sup> S. DJEBBAR	Professeur, USTHB	Examineur
Mr O. BENALI-BAITICH	Professeur, USTHB	Directeur de thèse

## AVANT-PROPOS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au laboratoire d'hydrométallurgie et chimie inorganique moléculaire (faculté de chimie, USTHB), ainsi qu'au laboratoire de chimie de coordination de la faculté de pharmacie d'Angers, sous la direction du Professeur O. BENALI-BAITICH.

Je voudrai le remercier, lui témoigner de ma profonde reconnaissance et de lui exprimer ma grande estime pour avoir toujours su trouver le temps nécessaire pour m'aider, me conseiller et m'encourager tout le temps de ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur M. H. GUERMOUCHE, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je voudrai remercier vivement M<sup>me</sup> GUEHRIA, Professeur à l'USTHB, pour avoir bien voulu accepter de participer à ce jury.

Je voudrai également exprimer ma gratitude à Monsieur H. KERDJOUDJ, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de juger ce travail

Pour m'avoir permis d'effectuer les expériences d'électrochimie dans son laboratoire et pour avoir accepté de faire partie du jury, mes remerciements s'adressent à Monsieur A. KADRI, Maître de conférence à l'UMM, T- Ouzou,.

Mes remerciements vont également à M<sup>me</sup> S. DJEBBAR, Maître de conférence à l'USTHB pour avoir bien voulu me faire l'honneur de participer à ce jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur G. BOUET, Professeur à la faculté de pharmacie d'Angers et Directeur du laboratoire de chimie de coordination, pour m'avoir toujours réservé un accueil chaleureux durant tous mes stages dans son laboratoire ainsi que pour sa gentillesse et sa permanente disponibilité.

Enfin, j'adresse mes vifs remerciements au Professeur X. T. DO et au Docteur M. A. KHAN, Maître de conférence à la faculté de pharmacie d'Angers, pour m'avoir toujours bien accueilli lors de mes différents stages dans leur laboratoire, mais aussi pour leur sympathie et leur soutien.

Enfin, sans pouvoir tous les citer, je n'oublie pas tous ceux qui, de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail, je tiens à les en remercier bien sincèrement.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>01</b>
--------------------------	-----------

<b>CHAPITRE I. Complexes mixtes de cobalt(III) modèles de la vitamine B<sub>12</sub> .....</b>	<b>05</b>
--	-----------

I-1-Acides aminés.....	07
I-2-Vitamine B <sub>12</sub> .....	12
I-3-Coenzymes B <sub>12</sub> .....	14
I-4-Complexes mixtes de cobalt(III) avec des acides aminés .....	18

<b>CHAPITRE II. Partie expérimentale .....</b>	<b>21</b>
--	-----------

II-1- Méthode générale de préparation des complexes.....	23
II-2- Méthodes d'analyse.....	23
II-3- Méthodes expérimentales de caractérisation des complexes.....	24
II-3-1- Conductimétrie	
II-3-2- Spectrométrie infrarouge	
II-3-3- Spectrométrie UV-visible	
II-3-4- Résonance magnétique nucléaire (RMN- <sup>1</sup> H)	
II-4- Analyse thermique des complexes.....	25
II-5- Points de fusion.....	25
II-6- Voltamétrie cyclique.....	26

**CHAPITRE III. Synthèse, caractérisation et comportement  
thermique des complexes à l'alanine,  
la thréonine et l'histidine.....29**

III-1- Synthèse des complexes.....	31
III-1-1- Complexes à l'alanine.....	31
III-1-2- Complexes à la thréonine.....	32
III-1-3- Complexes à l'histidine.....	34
III-2 - Analyse élémentaire.....	35
III-3 - Propriétés des complexes.....	35
III-4 - Caractérisation des complexes.....	36
III-4-1- Spectres infrarouges.....	36
III-4-2- Spectres électroniques d'absorption.....	47
III-4-3- Spectres RMN- <sup>1</sup> H.....	51
III-5 - Analyse thermogravimétrique des complexes.....	61

**CHAPITRE IV. Synthèse, caractérisation et comportement  
électrochimique des complexes à la glycine,  
la sérine, la cystéine et la cystine.....69**

IV-1- Synthèse des complexes.....	71
IV-1.1. Complexes à la glycine.....	71
IV.1.2. Complexes à la sérine.....	72
IV.1.3. Complexes à la cystéine et à la cystine.....	73
IV.2. Analyse élémentaire.....	74
IV-3- Propriétés des complexes.....	74
IV-4- Caractérisation des complexes.....	76

IV-4-1- Spectres infrarouges.....	76
IV-4-2- Spectres électroniques d'absorption.....	85
IV-4-3- Spectres RMN- <sup>1</sup> H.....	88
IV-5- Comportement électrochimique des complexes.....	90

**CHAPITRE V. Synthèse, caractérisation et comportement  
électrochimique des complexes à la tyrosine,  
la valine et la thréonine.....95**

V-1- Synthèse des complexes.....	97
V-1.1. Complexes à la tyrosine.....	97
V.1.2. Complexes à la valine.....	98
V.1.3. Complexes à la thréonine.....	99
V.2. Analyse élémentaire.....	99
V-3- Propriétés des complexes.....	99
V-4- Caractérisation des complexes.....	100
V-4-1- Spectres infrarouges.....	100
V-4-2- Spectres électroniques d'absorption.....	108
V-4-3- Spectres RMN- <sup>1</sup> H.....	111
V-5- Comportement électrochimique des complexes.....	113

**CONCLUSION.....117**

**BIBLIOGRAPHIE.....123**

# **INTRODUCTION**

Les composés aminés de cobalt sont les premiers composés de coordination. La détermination de leur composition et l'étude de leurs propriétés ont permis à A. Werner de fonder vers la fin du 19<sup>e</sup> siècle la chimie de coordination.

Ce dernier a proposé pour la première fois la géométrie octaédrique pour les complexes de coordinence 6 du cobalt(III). Depuis, un nombre considérable de complexes cobaltiques a été préparé avec une multitude de ligands et leur structure octaédrique a été confirmée sans ambiguïté par diffraction-X.

Parmi ces ligands, les dioximes et la diméthylglyoxime en particulier, avec leurs fonctions oximes (N-O-H) sont reconnues pour leur capacité à chélater fortement le cobalt(III).

Aujourd'hui, une attention particulière est accordée aux investigations sur les complexes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime du fait de leur appartenance à la famille de la vitamine B<sub>12</sub>.

En plus des dioximes, un bon nombre d'autres ligands anioniques monocoordinants (halogènes, pseudo-halogènes), des ligands neutres (amines organiques) ou encore des molécules organiques, sont utilisés dans la synthèse de ces complexes.

Ainsi, ces dernières décennies, un nombre important de travaux sur les complexes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime a été publié. A cause de leur ressemblance aux cobalamines, ces composés sont souvent appelés « cobaloximes ». Ces derniers sont considérés comme des modèles de la vitamine B<sub>12</sub>.

Néanmoins, à travers une recherche bibliographique, nous avons constaté que dans la vaste gamme de ligands utilisés dans la préparation des complexes mixtes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime ne figurent pas les acides aminés qui sont des composés essentiels de la matière vivante, et disposent de deux sites de coordination qui sont les atomes d'azote et d'oxygène.

Nous pensons ainsi que les composés de coordination avec de tels ligands n'ont encore fait l'objet d'aucune investigation. De ce fait, il nous semble intéressant de

synthétiser et d'étudier ces nouveaux complexes mixtes bis-(diméthylglyoximato)cobalt(III) avec des acides aminés et des halogènes ou pseudo-halogènes comme coordinants en position axiale.

Le mémoire présentant les résultats de notre travail comporte cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une mise au point sur les complexes mixtes de cobalt(III) modèles de la vitamine B<sub>12</sub>,

Dans le deuxième chapitre les méthodes expérimentales utilisées sont brièvement rapportées.

Dans le troisième chapitre nous décrivons les méthodes de synthèse, la caractérisation physico-chimique, structurale ainsi que les propriétés thermoanalytiques des complexes à l'alanine, l'histidine et la thréonine.

Le quatrième chapitre présente les méthodes de synthèse, la caractérisation et l'étude électrochimique des complexes à la glycine, la sérine la cystéine et la cystine.

Enfin, le cinquième chapitre présente les résultats de la synthèse, de la caractérisation structurale et électrochimique des complexes à la tyrosine, la valine et la thréonine.

# CHAPITRE I

COMPLEXES MIXTES DE COBALT(III)

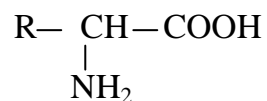
MODELES DE LA VITAMINE B<sub>12</sub>

## I.1. Acides aminés

Les acides aminés sont les constituants fondamentaux des protéines. Ces dernières occupent dans le monde vivant une place spécialement importante, puisqu'elles sont impliquées aussi bien dans les organismes eucaryotes, procaryotes et viraux, que dans leur fonctionnement (enzymes) et même dans leur protection (anticorps).

L'hydrolyse par voie chimique ou enzymatique des protéines conduit à la libération des acides aminés. Ceux-ci sont de connaissance relativement récente. Les vingt plus importants n'ont été caractérisés qu'entre 1820 (glycine) et 1935 (thréonine).

Les acides aminés naturels possèdent une fonction acide carboxylique et une fonction amine primaire sur le même carbone ( $C\alpha$  voisin de la fonction  $COOH$ ) ; ce sont des acides  $\alpha$  – animés. La formule générale est donc :

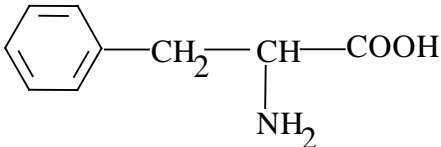
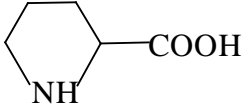
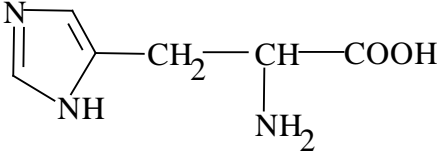
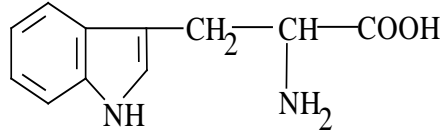


R- représente un groupement très varié selon le cas, de nature cyclique ou aliphatique. Deux acides aminés possèdent leur groupe azoté sous la forme d'amine secondaire, il s'agit de la proline et de l'hydroxyproline .

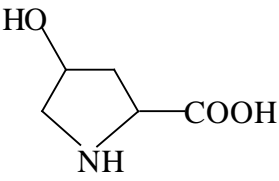
### I.1.1. Principaux acides aminés naturels

Les tableaux I.1 et I.2 donnent la structure des vingt  $\alpha$ -aminoacides les plus couramment isolés dans les hydrolysats des protéines naturelles, et classés d'après la nature de leur radical R

**Tableau I. 1. Acides aminés**

Formule	Nom	Symbole
<b>Acides monoaminomonocarboxyliques</b>		
<b>Aliphatiques</b>		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Glycine (glycocolle)	Gly
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH---COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Alanine	Ala
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH---CH---COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Valine	Val
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH---CH}_2\text{---CH---COOH} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Leucine	Leu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH---CH---COOH} \\ \quad \quad   \quad   \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Isoleucine	Ile
<b>Aromatiques</b>		
	Phénylalanine	Phe
<b>Hétérocycliques</b>		
	Proline	Pro
	Histidine	His
	Tryptophane	Try

**Tableau I. 2. Acides aminés (suite)**

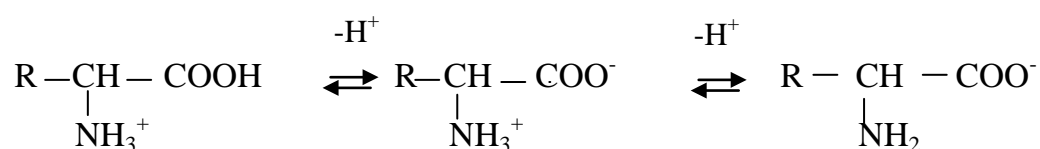
<b>Acides monoaminodicarboxyliques</b>		
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Acide aspartique	Asp
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Acide glutamique	Glu
<b>Acides diaminomonomocarboxyliques</b>		
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Lysine	Lys
$\text{HN}=\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{HN}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Arginine	Arg
<b>Acides hydroxyaminés</b>		
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Tyrosine	Tyr
	Hydroxyproline	Hyp
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Sérine	Ser
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Thréonine	Thr
<b>Acides mercaptoaminés</b>		
$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Méthionine	Met
$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Cystéine	Cys
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cystine	Cys-Cys

### I.1.2. Propriétés physico-chimiques

Solubles dans l'eau, les acides aminés ont deux groupements ionisables. A pH convenable, ils prennent la forme d'ion mixte.



En allant du pH très acide au pH très alcalin, on peut, dans la représentation de Bronsted, schématiser l'évolution des charges de la manière suivante :



L'acide aminé a donc un caractère amphotère

Le carbone  $\alpha$  des acides  $\alpha$ -aminés naturels est asymétrique (sauf celui de la glycine). Ils sont donc optiquement actifs. Qu'ils soient dextrogyres ou levogyres, les acides  $\alpha$ -aminés sont rattachés à la série L par analogie de structure avec le L-glycéraldéhyde.

### I.1.3. Répartition des acides aminés

Parmi les vingt acides aminés énumérés dans les tableaux I.1 et I.2, certains sont indispensables à l'homme, ce qui signifie qu'ils ne sont pas synthétisables par l'homme et doivent donc être apportés dans l'alimentation. Il s'agit de :

- la valine, la leucine, l'isoleucine
- la thréonine
- la méthionine
- la lysine
- le tryptophane et la phénylalanine

#### I.1.4. Rôle biologique de certains acides aminés

##### - Glycine

Les atomes d'azote et de carbone en position alpha de la glycine sont utilisés dans la synthèse de la partie porphyrique de l'hémoglobine et de la kératine.

##### - Alanine

Avec la glycine, l'alanine constitue une fraction considérable de l'azote aminé du plasma humain. On ne connaît pas de fonction spécifique pour l'alanine, à part celle d'être un constituant des protéines.

##### - Sérine

La sérine est un acide aminé qui participe directement à la formation des sphingomyelines du cerveau; elle participe également à la synthèse des bases puriques et des bases pyrimidiques.

##### - Thréonine

On n'a pas encore découvert de fonction spécifique pour la thréonine, sauf celle d'être un constituant des protéines de l'organisme. Elle joue un rôle dans l'utilisation des graisses par le foie.

##### - Cystéine

La cystéine est particulièrement abondante dans les protéines des cheveux ainsi que dans la kératine de la peau. Elle est aussi un constituant de plusieurs autres protéines, où elle forme des liaisons S-S responsables en grande partie de la structure secondaire de la protéine [1].

##### - Tyrosine

Les phénols trouvés dans le sang et dans l'urine sont formés aux dépens de la tyrosine; cette dernière est aussi un précurseur direct de la noradrénaline et de l'adrénaline de même que des hormones thyroïdiennes, qui sont des iodotyrosines.

L'acide ascorbique et l'acide folique sont tous deux impliqués dans le métabolisme de la tyrosine.

##### - Histidine

L'histamine provient de la décarboxylation de l'histidine. Trois composés de l'histidine se trouvent dans l'organisme: l'ergothionéine dans les globules rouges du

sang et dans le foie, la carnosine: un dipeptide composé de l'histidine et de la béta-alanine; et l'ansérine (1-méthylcarnosine). Ces deux derniers composés sont des constituants du muscle.

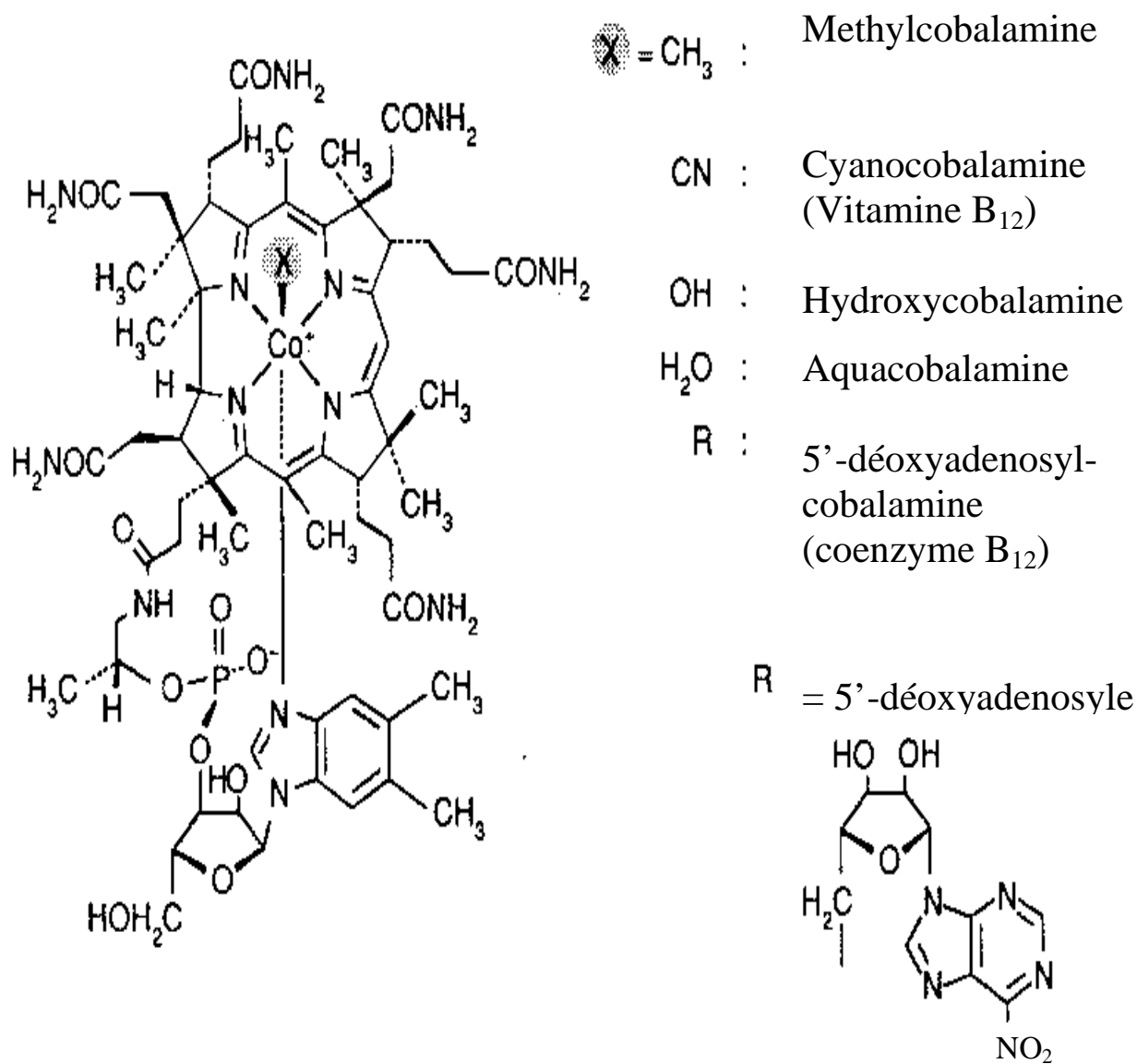
## **I.2. Vitamine B<sub>12</sub>**

La vitamine B<sub>12</sub>, facteur anti-anémie, fut isolée du foie en 1948 [1] sous la forme d'un complexe cristallin rouge, contenant du cobalt et du phosphate. La détermination de sa structure (figure I.1) a été effectuée par Hodgkin et ses collaborateurs [2].

La vitamine B<sub>12</sub>, également connue sous le nom de « cyanocobalamine », possède deux constituants particuliers. Le plus grand est le noyau corrine qui ressemble au noyau porphyrine de l'hémoglobine car il contient quatre noyaux pyrroliques. Deux de ces noyaux sont unis directement sans pont méthénique. Un atome de cobalt est fixé par coordinence aux quatre atomes d'azote du noyau corrine. Le second constituant essentiel de la vitamine B<sub>12</sub> est un ribonucléotide qui est particulier car il contient une base, le 5,6 – diméthylbenzimidazole, relié par une extrémité à l'atome central de cobalt. L'autre extrémité, par l'intermédiaire de la molécule de ribose, d'un phosphate et d'un amino-propanol, est reliée à une chaîne latérale située sur l'anneau IV du noyau tétrapyrrolique.

L'ion cyanure occupe une des positions de coordinence de l'atome de cobalt (d'où le nom de cyanocobalamine). Cependant, la présence du cyanure est en fait un artefact de préparation, et des complexes identiques avec des ions nitrites, sulfite et hydroxyle sont connus.

Ainsi, la substitution du groupe CN<sup>-</sup> par un autre (hydroxyle) forme l'hydroxycobalamine (vitamine B<sub>12a</sub>); la substitution par un groupe nitro conduit à la nitrocobalamine. Dans la coenzyme B<sub>12</sub>, le cyanure est remplacé par la 5-désoxyadénosine.



**Figure I.1** Structure de la vitamine B<sub>12</sub> (X=CN)

## Rôle physiologique

La vitamine B<sub>12</sub> ne peut être synthétisée par l'organisme. Elle ne peut être synthétisée que par certains micro-organismes. Des traces seulement de cette molécule sont nécessaires au corps humain normal. Cependant son manque provoque l'anémie pernicieuse. Cette maladie n'est pas le résultat d'une carence alimentaire en vitamine B<sub>12</sub>, mais est due à une carence d'absorption de la vitamine B<sub>12</sub> alimentaire par déficit de biosynthèse de la glycoprotéine spécifique du suc gastrique, appelé «facteur intrinsèque».

Cette protéine se lie à une molécule B<sub>12</sub> et la transporte dans la muqueuse intestinale d'où elle est transportée, fixée à d'autres protéines, les trans-cobalamines, vers les tissus périphériques.

- Enzymes.

Les enzymes sont des protéines spécialisées dans la catalyse des réactions biologiques. Ce sont aussi parmi les plus remarquables des biomolécules connues en raison de leur spécificité et de leur pouvoir catalytique extraordinaire.

- Cofacteurs enzymatiques.

Certaines enzymes ne doivent leur activité qu'à leur structure protéique tandis que d'autres nécessitent en outre des structures non protéiques ou cofacteurs. Ces derniers peuvent être un ion métallique ou une molécule organique encore appelée « coenzyme ».

### **1.3. Coenzymes B<sub>12</sub> (cobalamines)**

Bien qu'on ait toujours pensé que la vitamine B<sub>12</sub> jouait un rôle de coenzyme dans le métabolisme, ce n'est qu'en 1958 que Barker et ses collaborateurs [3] ont mis en évidence une telle fonction lorsqu'ils ont isolé de sources microbiennes trois coenzymes contenant de la vitamine B<sub>12</sub>. Ces coenzymes dites cobamides ne contiennent pas le groupe cyano attaché au cobalt comme c'est le cas pour la

cyanocobalamine. Au lieu de cela, il y a une adénine- désoxynucléoside (5'-désoxyadénosine) liée au cobalt par un lien carbone-cobalt [4].

Chacune des trois coenzymes possède l'adénine désoxynucléoside mais elles diffèrent l'une de l'autre par la fraction benzimidazole de la molécule de B<sub>12</sub>. Dans l'une, on peut trouver le groupe 5,6- diméthylbenzimidazole tel qu'il existe dans la vitamine B<sub>12</sub>, dans l'autre du benzimidazole non substitué (sans méthyle); dans la troisième, un groupe adényle cobamide.

Ces trois coenzymes cobamides se nomment donc le 5,6 - diméthylbenzimidazole cobamide, le benzimidazole cobamide et l'adényle cobamide.

Les enzymes vitamines B<sub>12</sub>, impliquant l'espèce cobalt comme site de réaction catalysent de nombreuses réactions d'isomérisation accompagnées d'un réarrangement du squelette carboné.

: Ainsi, les réactions enzymatiques nécessitant une coenzyme B<sub>12</sub> ont pour dénominateur commun, le déplacement d'un atome d'hydrogène H d'un atome de carbone du substrat à l'atome de carbone immédiatement voisin. Ce déplacement s'accompagne habituellement d'un déplacement en sens inverse d'un autre groupe fonctionnel X (X= hydroxyle, amine, alkyle) ( eq .1) [5,6]



Dans un autre type de réactions enzymatiques, la vitamine B<sub>12</sub> intervient comme coenzyme avec la sixième coordinence du cobalt occupée par un méthyle à la place du 5'-désoxyadenosyle: le composé résultant est la méthylcobalamine. Dans ces réactions, la méthylcobalamine fonctionne comme transporteur des groupements méthyle du N<sup>5</sup>- méthyltétrahydrofolate vers certaines molécules réceptrices en particulier l'homocystéine qui est méthylée en méthionine [7], elle est aussi connue pour son efficacité dans la catalyse de la biosynthèse du méthane et de la réduction du dioxyde de carbone en acide acétique [8].

Très peu de modèles réels de la coenzyme vitamine B<sub>12</sub> ont été structurellement

caractérisés. Les données exactes des structures sont disponibles seulement pour la désoxyadénosylcobalamine [9], la méthylcobalamine [10] et l'adénylpropylcobalamine [11].

A cause du très petit nombre de structures établies, les propriétés connues pour les enzymes, en particulier celles relatives aux effets électronique et stérique dus aux ligands sont limitées uniquement aux modèles plus simples qui sont ceux avec la diméthylglyoxime [12] et les modèles Costa [13].

Ces modèles ont été utilisés pour expliquer comment les deux effets cis et trans électroniques et le facteur stérique pourraient influencer sur la rupture de la liaison Co-C. Un des systèmes les plus intensément caractérisés est le modèle de la diméthylglyoxime.

### **I.3. 2. Cobaloximes**

La coenzyme B<sub>12</sub> est une molécule très complexe, peu de résultats expérimentaux ont été obtenus sur ses différentes propriétés. Toutefois, depuis quelques décennies des composés analogues mais plus simples ont été préparés. Parmi eux, les cobaloximes [14-16] qui sont des modèles ayant les mêmes caractéristiques que la coenzyme, mais présentent l'avantage de pouvoir être synthétisés en quantités importantes (multigrammes) et en quelques heures.

Ainsi, les composés de coordination contenant le fragment Co(Hdmg)<sub>2</sub> (où Hdmg = monoanion de la diméthylglyoxime) (figure I.2), connus sous le nom de « cobaloximes » constituent une grande classe de composés chimiques de part leur étroite relation avec la vitamine B<sub>12</sub> [14-16].

Ces composés ont fait l'objet d'études systématiques durant les décennies passées, essentiellement dans la recherche de la compréhension des facteurs et des mécanismes qui contrôlent l'activité biologique de la vitamine B<sub>12</sub> [17].

Les méthodes de synthèse des complexes du type [Co(Hdmg)<sub>2</sub>XL] et [Co(Hdmg)<sub>2</sub>XR] (où X= halogène ou pseudo-halogène, L= base de Lewis et R = groupe alkyle), ainsi que les composés de formules [Co(Hdmg)<sub>2</sub>XY]M (où X et Y sont des halogènes ou pseudo halogènes et M = H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, etc...) ont été décrites

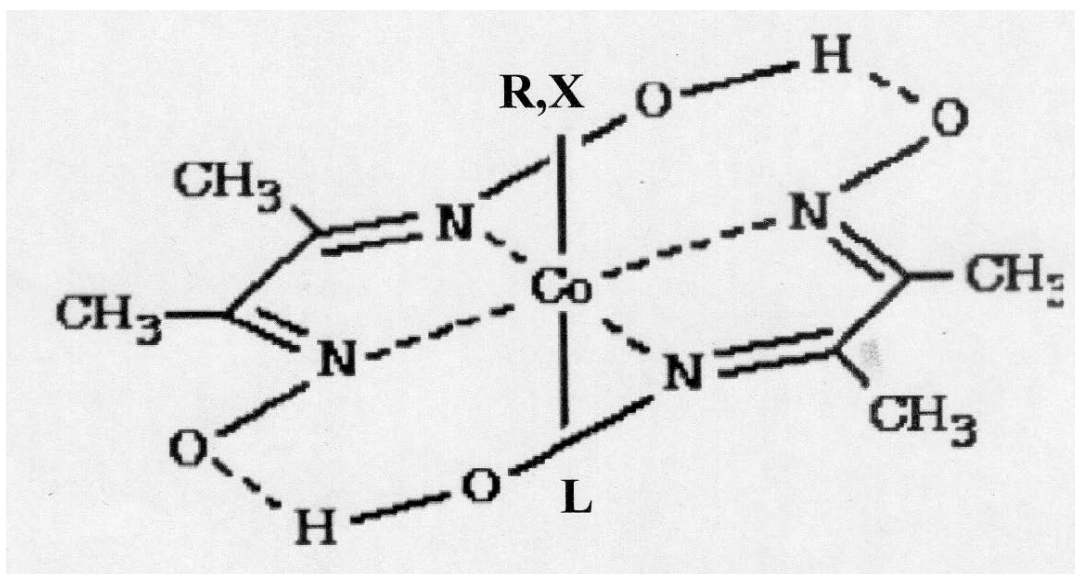


Figure I.2. Formule structurale des complexes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime

L- Base de Lewis, R- radical alkyle, X- anion

au début du siècle [18]. Ces complexes sont peu solubles dans l'eau, mais plutôt solubles dans des solvants organiques polaires (DMF, DMSO, etc.) [19].

Des études par spectrométrie I.R et diffraction X ont montré que ces complexes possèdent une configuration octaédrique [20], leur structure contient deux ligands dioximes déprotonés liés entre eux par des liaisons hydrogènes, les quatre atomes d'azote coordonnés au métal sont plus ou moins coplanaires, les deux sites de coordination en position axiale restant dans le complexe peuvent être occupés par deux ligands neutres (L), deux ligands anioniques (X), ou encore un ligand (L) et un ligand (X).

La ressemblance des cobaloximes alkyles et non-alkyles aux composés cobalamines dans leurs comportement chimique a été mise en évidence par Schrauzer et coll. [21,22], ainsi que par L. Randaccio et coll. [23].

L'une des propriétés les plus fascinantes de ces composés de coordination est l'effet exercé par un ligand sur les propriétés physiques et chimiques d'un autre ligand. Cet effet, causé par la transmission électronique interne à travers l'ion métallique central est appelé effet cis et trans et a fait l'objet de plusieurs études [24,25].

Dans leurs investigations sur les propriétés structurales des cobaloximes et des composés modèles-Costa, Marzilli et coll. [26,27] ont étudié l'influence de l'effet électronique et stérique des ligands sur la longueur de la liaison Co-N (ligand axial). Les résultats obtenus révèlent un allongement de la longueur de cette liaison avec le pouvoir  $\sigma$ -donneur du ligand axial en position trans.

Par ailleurs, des études comparatives ont démontré l'existence d'une étroite similitude entre la nature de cette liaison et celle de (Co-N) dans la vitamine B<sub>12</sub> [23,28].

Outre, leurs études structurales, les composés cobaloximes ont été sujets à d'importantes investigations électrochimiques [29]. Le nombre de ces dernières s'est considérablement accru [30]. C'est ainsi que de nombreux travaux sur les complexes de cobalt ont démontré que la conversion oxydo-réductrice entre les trois états d'oxydation du métal joue un rôle fondamental dans la chimie des cobaloximes [31]. Cette conversion est également connue pour être une clef importante dans la chimie de la vitamine B<sub>12</sub>.

Dans leurs travaux antérieurs sur les non-organocobaloximes, Marzilli et al [32] ont démontré que les ligands en position axiale ont un effet marquant sur le potentiel de réduction du couple Co(III)/Co(II) et la nature du ligand en position équatoriale a un impact sur la réduction du couple Co(II)/Co(I).

Des études thermiques sur les complexes dioximatocobalt(III) constituent pour certains auteurs un centre d'intérêt privilégié [33,34]. C'est ainsi que dans leurs investigations sur des exemples de composés alkyles et benzyles cobaloximes, Brown et al. [35] suggèrent, sur la base d'une analyse thermogravimétrique (ATG) que la décomposition commence d'abord par la perte successive des deux ligands en position axiale. La fragmentation du groupe Co(Hdmg)<sub>2</sub> se déroule à des températures plus élevées.

#### I. 4. Complexes mixtes de cobalt(III) avec des acides aminés

De tous les éléments de transition, le cobalt montre une aptitude remarquable à donner des complexes octaédriques mixtes renfermant les deux monoanions de la diméthylglyoxime comme ligand principal.

En fait, des complexes mixtes de cobalt(III) de formules générales  $[\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{L}]$  et  $[\text{CoR}(\text{Hdmg})_2\text{L}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$  et  $\text{SeCN}$  ;  $\text{R} =$  groupe alkyle et  $\text{L} =$  base de Lewis, telle que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Py}$  (pyridine),  $\text{Im}$  (imidazole), aniline, etc...) ont été synthétisés et largement étudiés comme simples modèles de la vitamine  $\text{B}_{12}$ . Par ailleurs, la variation de  $\text{R}$ , de  $\text{L}$  ou de  $\text{X}$  confère aux complexes différentes propriétés électroniques et stériques [36]. D'autres complexes acides appartenant à la même famille, de formule  $[\text{CoX}(\text{Hdmg})_2\text{Y}]^+$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{SCN}$  et  $\text{SeCN}$ ) ont été également préparés et leur structure caractérisée[37].

Dans les différents travaux donnés par la littérature, portant sur les complexes bis(diméthylglyoximato)cobalt(III) dits « cobaloximes », il a été constaté que les quatre atomes d'azote des deux mono-anions de la diméthylglyoxime coordonnés à l'atome de cobalt se situent toujours dans le plan équatorial d'un complexe octaédrique, les deux sites libres en position axiale peuvent être occupés par des molécules organiques, des amines ou des anions.

L'addition des acides aminés à cette panoplie de ligands généralement monocoordinant en position axiale dans les cobaloximes donnerait un nouveau type de complexes. Ces derniers pourraient être d'un grand intérêt biologique, du fait que les cobaloximes sont d'une part, considérés comme partie prenante de la famille de la vitamine  $\text{B}_{12}$  et que d'autre part, les acides aminés ont une activité biologique bien connue.

Dans notre choix des acides aminés pour la synthèse des complexes, nous avons opté pour une utilisation d'échantillons représentatifs de différents groupes obtenus à partir d'un classement de ces acides en fonction de la nature de leur chaîne latérale.

# **CHAPITRE II**

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

## II. 1. Méthode générale de préparation des complexes

Un grand nombre de composé cobaloximes se forment et cristallisent dans l'éthanol ou dans un mélange eau - alcool.

Par conséquent, la méthode la plus générale adoptée pour préparer les complexes mixtes dioximatocobalt(III) consiste à faire interagir dans le mélange eau + éthanol ou dans l'éthanol absolu le sel métallique  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), la diméthylglyoxime ( $\text{H}_2 \text{dmg}$ ), un acide aminé (HA) et un sel d'halogénure ou de pseudo-halogénure ( $\text{NaX}$ ) avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$  ou  $\text{NO}_2$ . Les réactifs sont pris respectivement dans le rapport molaire 1 : 2 : 1 : 1.

La réaction a lieu sous une atmosphère riche en oxygène et sous une agitation permanente. Le temps de réaction varie de 1h 30 min à 5 h, selon l'acide aminé ou selon le sel d'halogénure ou de pseudo- halogénure utilisé.

Tous les complexes ont été synthétisés selon la méthode générale suivante: Le mélange réactionnel a lieu dans un erlenmeyer de 250 ou de 500 mL qui communique par un tube adducteur relié à une trompe à eau ou à une pompe à vide.

La filtration se fait à travers un creuset filtrant en verre fritté de porosité 3 ou 4. Le creuset est maintenu par une bague en caoutchouc placé dans le col d'un erlenmeyer destiné à l'aspiration. De la même manière que pour le montage précédent, on assure la communication du tube adducteur d'une fiole avec une trompe à eau. Le précipité obtenu est lavé et séché à l'air libre.

## II. 2. Méthodes d'analyse

L'analyse du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du cobalt, des halogènes et du soufre dans les complexes a été réalisée au Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison (France).

Pour certains complexes nous avons effectué nous même le dosage des halogénures par la méthode de Mohr après une attaque acide.

L'eau d'hydratation des complexes a été dosée par la méthode gravimétrique. La température de chauffage des différents échantillons est de 120 °C.

## **II. 3. Méthodes expérimentales de caractérisation des complexes**

### **II. 3.1. Analyse conductimétrique**

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre du type Tacussel CD 810 à la température de 25 °C, la constante de la cellule K étant égale à 0,81.

Les valeurs des conductivités équivalentes molaires exprimées en  $S.cm^2.mole^{-1}$  sont données par la relation:

$$\lambda = \frac{\chi}{C} . 1000$$

Où C est la concentration molaire de la solution en  $mol.L^{-1}$ ,  $\chi$  est la conductivité spécifique exprimée en  $S.m^{-1}$ .

Comme les complexes sont plus solubles dans le DMSO, toutes les mesures ont été faites à partir des solutions de complexes de concentration de  $10^{-3}$  M dans ce solvant.

### **II. 3. 2. Spectrométrie infrarouge**

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu de type FTIR-9101 M. Le domaine de balayage est compris entre 4000 et 400  $cm^{-1}$ . Les échantillons étudiés ont été préparés à l'état solide sous forme de pastilles dans du KBr pur et sec.

### **II. 3. 3. Spectrométrie UV - visible**

Les spectres électroniques d'absorption ont été enregistrés en solution dans le DMSO à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible du type Shimadzu modèle UV-

1601 dans des cuves en quartz de trajet optique 1 cm. La concentration des solutions est de  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> pour l'UV et  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> pour le visible.

### **II. 3. 4. Résonance magnétique nucléaire (RMN-<sup>1</sup>H)**

Les acides aminés d'une part, la diméthylglyoxime et les complexes d'autre part, ne sont pas solubles dans un même solvant. En conséquence, les spectres des acides aminés ont été obtenus à partir des solutions de D<sub>2</sub>O, ceux de la diméthylglyoxime et des complexes, à partir des solutions de DMSO-d<sub>6</sub>.

L'ensemble des spectres a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre modèle Jeol GSX 270 MSB (270 MHz) au service commun de RMN, Université d'Angers. Le produit de référence utilisé est le tétraméthylsilane (TMS).

### **II. 4. Analyse thermique**

Les mesures d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle ont été réalisées sur un appareil du type NETZCH (Geatebau GmbH). Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- Vitesse de chauffage : 5 °C/min.
- Masse des échantillons prélevés : 25 et 50 mg.
- Echelle de température : 20-550 °C.
- Porte échantillon : nacelle en céramique.
- Atmosphère : air statique.

La matière inerte servant de référence est l'alumine calcinée à 1500 °C.

### **II. 5. Points de fusion**

La détermination des températures de fusion a été effectuée dans des tubes capillaires

à l'aide d'un appareil de type Electrothermal « Digital Melting Point Apparatus ».

## II. 6. Voltamétrie cyclique

### I. 6.1. Principe de la méthode

La technique voltamétrique la plus simple consiste à appliquer à une électrode stationnaire un potentiel variant linéairement avec le temps à partir d'un potentiel initial  $E_i$ .

On enregistre ainsi directement la courbe  $i = f(E)$  correspondante, appelé aussi voltamogramme.

La voltamétrie cyclique consiste à balayer une zone de potentiel dans les deux sens de part et d'autre du potentiel d'équilibre. En tenant compte d'une variation linéaire du potentiel avec le temps, le potentiel à un instant donné est:

$$E(t) = E_i \pm vt$$

où  $E_i$  est le potentiel initial,  $v$  la vitesse de balayage (volt/seconde),  $t$  (seconde), le temps écoulé à partir du début du balayage, le signe + correspondant à un balayage anodique et le signe - à un balayage cathodique [38].

Cette méthode fournit des informations sur les aspects qualitatifs des réactions électrochimiques. Elle permet en outre de détecter les étapes intermédiaires et de dire si les réactions sont chimiques ou électrochimiques lors de l'étude des réactions successives ou simultanées.

\*Cas d'un système réversible

L'allure de la courbe  $i = f(E)$  dépend de la valeur du potentiel d'inversion  $E_\lambda$ , et en particulier de l'écart de potentiel séparant  $E_\lambda$  de  $E_p$  (potentiel de pic). Si  $E_\lambda$  est plus négatif que  $E_p$  et que l'écart de ces potentiels est supérieur à  $35/n$  mV, le pic retour est comparable au pic aller.

Les grandeurs caractéristiques des courbes  $i = f(E)$  sont d'une part, le rapport des intensités des courants de pic  $i_{pa}/i_{pc}$ , d'autre part l'écart des potentiels de pic  $E_{pa}-E_{pc}$ . Pour un système réversible où le produit formé à l'électrode est stable  $i_{pa}/i_{pc}=1$  quelles que soient la vitesse de balayage de potentiel, les valeurs des coefficients de diffusion et de  $E_\lambda$ .

## II. 6.2. Dispositif expérimental

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé comporte une cellule électrochimique à trois électrodes, munie d'une double paroi permettant une circulation d'eau, reliée à un potentiostat/galvanostat PAR modèle 273A de marque EGG - instrument piloté par un ordinateur par l'intermédiaire d'une interface IEEE. Les électrodes sont reliées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre.

### - Une électrode de travail

Nous avons utilisé une électrode à disque tournant, ce qui nous permet de contrôler le régime hydrodynamique et ainsi maîtriser quantitativement la cinétique des réactions sous contrôle diffusionnel. Elle est constituée d'un disque en carbone vitreux de 0,2 mm de diamètre inséré dans du téflon pour constituer un embout compatible avec l'électrode à disque tournant Radiometer Tacussel, type EDI 101 T. La vitesse de rotation est contrôlée par une unité d'asservissement type CTV 101 T.

### - Une contre électrode (électrode auxiliaire)

Elle est constituée d'une plaquette de platine de 1 cm<sup>2</sup> de surface de manière à obtenir des lignes de courant bien réparties entre l'électrode de travail et la contre électrode.

### - Une électrode de référence au calomel saturée (ECS)

Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en chlorure de potassium. Elle est séparée de la solution électrolytique par une allonge terminée par un verre fritté. Cette dernière est remplie d'électrolyte support de la solution utilisée de manière à éviter la contamination de l'électrode de référence.

L'étude voltamétrique des ligands et des complexes a été effectuée dans des solutions de DMSO contenant du perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$  à  $C=10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$ ) comme électrolyte support. Ce dernier sert de jonction liquide avec la solution étudiée.

Toutes les expériences sont réalisées à 25 °C grâce à un bain thermostaté. Le domaine des potentiels étudiés est compris entre -1,6 V et + 1,0 V.

# **CHAPITRE III**

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET  
COMPORTEMENT THERMIQUE DES  
COMPLEXES A L'ALANINE, LA THREONINE  
ET L'HISTIDINE**



### III. Synthèse des complexes

#### III. 1.1. Complexes à l'alanine : $\text{CH}_3\text{—CH—COOH}$



- Complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ala})\text{Cl}]$

A 60 mL d'une solution eau-éthanol (50% - 50% en volume) de 2,38g (10 mmoles) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sont ajoutés 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime et 0,89g (10 mmoles) d'alanine.

Le mélange est maintenu sous agitation en présence d'une atmosphère riche en oxygène pendant 5 h à température ambiante. On obtient un précipité brun grisâtre. Ce dernier est filtré, lavé avec de l'éthanol puis avec de l'éther. Le produit est séché à l'air libre pendant 24 h environ.

Rendement de la réaction: 45%

- Complexe  $[(\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ala})\text{Br})]$

Ce complexe est préparé par dissolution dans 50 mL d'un mélange eau + éthanol absolu (50%-50% en volume) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,38g; 10 mmoles). A cette solution sont additionnés 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime, 0,89g (10 mmoles) d'alanine et 1,03g (10 mmoles) de NaBr.

Le mélange est laissé sous agitation en présence d'un courant d'air continu pendant 4 h 30 min à une température de 20° C. Il se forme un précipité brun verdâtre. Il est filtré et lavé avec de l'éthanol puis avec de l'éther. Le produit est ensuite séché à l'air libre durant 24 h environ.

Rendement de la réaction : 37%.

- Complexe  $[(\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ala})\text{I})]$

Le complexe est obtenu en dissolvant 2,38g (10 mmoles) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 60 mL d'un mélange (50%- 50% en volume) eau + éthanol. A cette solution sont

ajoutés 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime, 0,89g (10 mmoles) d'alanine et 1,5g (10 mmoles) de NaI.

Le mélange est maintenu sous agitation et oxydé par un courant d'air pendant 4 h à température ambiante. Il se forme un précipité de couleur brune-beige. Ce dernier est filtré et lavé avec de l'éthanol absolu puis avec de l'éther éthylique. Il est séché à l'air libre pendant 24 h environ.

Rendement de la réaction : 45%.

#### - Complexe [(Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Ala)SCN]

Le complexe est préparé en introduisant 2,91g (10 mmoles) de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dans 60 mL d'un mélange (50%-50% volume à volume) d'éthanol et d'eau distillée. Dans la solution obtenue sont versés 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime, 0,89g (10 mmoles) d'alanine et 0,76g (10 mmoles) de NH<sub>4</sub> SCN.

Le mélange est maintenu sous agitation permanente et oxydé par un courant d'air à température ambiante. Au bout de 5 h un précipité brun marron est obtenu. Ce dernier est ensuite isolé selon la méthode habituelle.

Rendement de réaction : 69%.

### III. 1.2. Complexes à la thréonine: $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

#### - Complexe [(Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Thr)Cl].2H<sub>2</sub>O

Ce complexe est obtenu par dissolution de 2,38g (10 mmoles) CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dans 50 mL d'un mélange (50%-50% volume à volume) d'éthanol et d'eau distillée. A la solution sont ajoutés 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime et 1,19g (10 mmoles) de thréonine sous agitation et en présence d'un courant d'air à température ambiante. Un complexe de couleur brune précipite au bout de 4 h. Il est filtré et lavé avec de l'éthanol absolu puis avec de l'éther et ensuite séché à l'air libre.

Rendement de la réaction : 34%.

- Complexe  $[(\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{Br})]$

Le complexe est préparé à partir de 2,38g (10 mmoles) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissous dans 50 mL d'un mélange (50%-50% volume à volume) d'éthanol et d'eau distillée. A cette solution sont ajoutés 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime, 1,19g (10 mmoles) de thréonine et 1.03g (10 mmoles) de NaBr.

Le mélange est maintenu sous agitation dans atmosphère riche en oxygène et à une température de 20 °C. Après 3 h 45 min, le complexe se forme. Il est isolé et séché selon le procédé utilisé ci-dessus.

Rendement de la réaction : 27%.

- Complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{I}]$

Le complexe est obtenu en introduisant 2,38g (10 mmoles) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 50 mL d'un mélange (50%-50% volume à volume) d'éthanol et d'eau distillée. Dans la solution obtenue sont ajoutés 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime, 1,19g (10 mmoles) de thréonine et 1,50g (10 mmoles) de NaI.

Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et en présence d'un courant d'air à une température de 20 °C pendant 2 h 30 min. Un complexe brun foncé est obtenu, il est filtré, lavé, puis séché selon le procédé habituel.

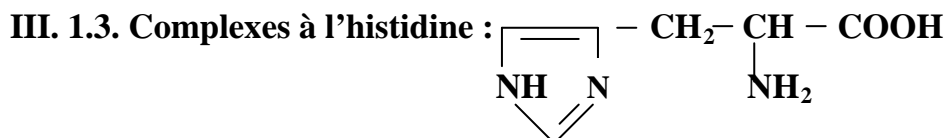
Rendement de la réaction : 35%.

- Complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{SCN}]$

La synthèse du complexe s'est effectuée à partir de la dissolution de 2,91g (10 mmoles) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 50 mL d'un mélange (50%-50% volume à volume) d'eau distillée et d'éthanol. A la solution obtenue sont additionnés 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime; 1,19g (10 mmoles) de thréonine et 0,76g (10 mmoles) de  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Le mélange est maintenu sous agitation et oxydé par un courant d'air et à température ambiante durant 4 h 30 min. Un complexe brun-rouge précipite. Ce dernier est lavé avec de l'éthanol puis avec de l'éther, il est ensuite filtré et séché.

Rendement de la réaction : 27%.



- Complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{Cl}].3\text{H}_2\text{O}$

On introduit 3,57g (15 mmoles) de  $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$  dans 70 mL d'éthanol absolu. Dans la solution obtenue on ajoute 3,48g (30 mmoles) de diméthylglyoxime et 2,32g (15 mmoles) d'histidine. Après 4 h d'agitation sous un courant d'air, il s'est formé un précipité marron. Ce solide est filtré, lavé puis séché de la même manière que pour les complexes précédents.

Rendement de la réaction : 15%

- Complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{Br}].8\text{H}_2\text{O}$

Dans 70 mL d'alcool éthylique on dissout 3,57g (15 mmoles) de  $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ . On additionne à la solution obtenue 3,48g (30 mmoles) de diméthylglyoxime; 2,32g (15 mmoles) d'histidine et 1,53g (15 mmoles) de NaBr.

On maintient le mélange sous agitation continue et on l'oxyde par un courant d'air, à température ambiante. Au bout de 3 h 45 min il se forme un précipité brun-roux. Ce dernier est filtré, lavé et séché selon la méthode habituelle.

Rendement de la réaction : 34%

- Complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{I}].3\text{H}_2\text{O}$

Le complexe est préparé à partir de 3,57g (15 mmoles) de  $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$  dissous dans 70 mL d'alcool éthylique. Dans la solution formée sont introduits 3,48g (30

mmoles) de diméthylglyoxime ; 2,32g (15 mmoles) d'histidine et 2,25g (15 mmoles) de NaI.

Le mélange obtenu est oxydé à température ordinaire par un courant d'air sous agitation permanente pendant 3 h 30 min. Le complexe obtenu de couleur brune-roussâtre, est isolé comme les complexes précédents.

#### - Complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{SCN}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

4,36g (15 mmoles) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 70 mL d'éthanol absolu. A la solution sont ajoutés 3,48g (30 mmoles) de diméthylglyoxime; 2,32g (15 mmoles) d'histidine et 1,24g (15 mmoles) de  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

Le mélange obtenu est agité et oxydé par un courant d'air à température ambiante. Au bout de 4 h le mélange réactionnel donne un précipité brun roux. Ce dernier est filtré, lavé et enfin séché.

Rendement de la réaction : 19%

### **III.2. Analyse élémentaire et formule des complexes**

Les données de l'analyse élémentaire des complexes synthétisés, rassemblées dans le tableau III. 1. sont en accord avec les formules théoriques de chaque composé.

Ces résultats montrent que les composés à l'alanine et à la thréonine, dans leur ensemble, ne renferment pas de molécules d'eau d'hydratation. En revanche, ceux à l'histidine comportent trois molécules, à l'exception du complexe bromé qui en contient huit.

L'observation des valeurs des rendements permet de constater que ces derniers semblent dépendre de la taille des acides aminés, autrement dit, ils diminuent lorsque le volume de la molécule d'acide augmente.

### **III. 3. Propriétés physiques des complexes**

Les complexes à l'alanine et la thréonine se présentent sous l'aspect d'une poudre brune ou brune-grisâtre, tandis que les composés à l'histidine ont plutôt la

couleur brune-roussâtre. Ne possédant pas un point de fusion bien défini, les différents complexes commencent à se décomposer à partir de 300 °C.

Tous ces complexes sont solides et d'une remarquable stabilité. Ils se conservent d'ailleurs aisément à température ordinaire.

Des tests de solubilité réalisés sur l'ensemble des complexes révèlent qu'ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans le méthanol, l'éthanol, le chloroforme et l'acétone. Ils sont assez solubles dans le DMSO et le DMF à l'exception des thiocyanato complexes qui sont légèrement moins.

La détermination de la conductivité a été réalisée à une concentration des complexes de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> dans du DMSO à 25 °C. L'observation des différentes valeurs de la conductivité (tableau III.1) nous permet de conclure que ces composés sont dans leur majorité des non-électrolytes.

Cependant, les complexes à l'histidine manifestent un caractère ionique plus prononcé que ceux à l'alanine et à la thréonine.

### **III. 4. Caractérisation des complexes**

#### **III. 4.1. Spectres infrarouges**

Les principales valeurs des nombres d'ondes, caractéristiques des ligands et des complexes sont rassemblées dans le tableau III.2.

La vibration  $\nu(\text{NH}_3^+)$  des acides aminés donne une bande de faible intensité entre 3090 et 3030  $\text{cm}^{-1}$  [39]. Cette bande apparaît dans les spectres de l'alanine, la thréonine et l'histidine, respectivement à 3080, 3030 et 3090  $\text{cm}^{-1}$ . La vibration  $\delta(\text{NH}_3^+)$  conduit à une bande également de faible intensité se situant entre 1640 et 1610  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans les spectres des complexes, La vibration  $\nu(\text{NH}_3^+)$  est remplacée par la bande  $\nu(\text{NH}_2)$  qui est observée dans les régions de grands nombres d'ondes, ce qui peut contribuer à leur identification.

**Tableau III. 1.** Analyse élémentaire des complexes

Complexe	Masse molaire	Couleur	R (%)	Analyse élémentaire Exp (calc.) (%)					Conductivité Molaire $\Lambda^b$
				C	H	N	Co	X <sup>a</sup>	
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)Cl ]	413.5	Brun-Gris	45	30,6 (31,0)	4,74 (5,0)	16,5 (16,9)	14,3 (14,2)	8,2 (8,6)	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)Br]	453.5	Brun-vert	37	28,3 (28,8)	4,7 (4,6)	15,8 (15,3)	13,0 (12,9)	16,9 (17,4)	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)I]	505	Brun	45	25,6 (26,1)	3,8 (4,1)	13,3 (13,8)	12,3 (11,7)	25,6 (25,1)	2,80
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)SCN]	436	Brun	69	32,5 (33,0)	(4,7) (4,8)	19,8 (19,3)	13,0 (13,5)	7,9 (7,3)	20,10
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)Cl].2H <sub>2</sub> O	479.5	Brun-gris	34	29,8 (30,0)	5,5 (5,8)	15,1 (14,6)	12,0 (12,3)	7,4 (7,4)	2,15
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)Br]	488	Brun-gris	27	29,0 (29,5)	4,7 (4,7)	14,1 (14,3)	12,3 (12,1)	16,9 (16,4)	3,30
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)I]	535	Brun-noir	35	26,4 (26,9)	3,8 (4,3)	12,9 (13,1)	10,9 (11,0)	24,2 (23,7)	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)SCN]	446	Brun-rouge	27	32,9 (33,4)	4,5 (4,9)	18,6 (18,1)	13,2 (12,7)	7,1 (6,9)	21,30
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)Cl].3H <sub>2</sub> O	533.5	Marron	15	31,2 (31,5)	5,6 (5,6)	17,9 (18,4)	10,8 (11,0)	7,0 (6,6)	8,45
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)Br].8H <sub>2</sub> O	668	Brun – roux	40	25,1 (25,2)	5,2 (5,3)	14,7 (14,7)	8,5 (8,6)	11,8 (12,0)	40,0
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)I].3H <sub>2</sub> O	625	Brun – roux	34	27,4 (27,9)	4,8 (4,6)	16,2 (15,7)	8,7 (9,4)	19,8 (20,3)	13,40
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)I].3H <sub>2</sub> O	556	Brun – roux	19	31,8 (32,2)	4,9 (5,2)	20,0 (20,1)	11,0 (10,6)	5,7 (5,7)	7,10
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)SCN]3H <sub>2</sub> O									

$X^a = \text{Cl, Br, I ou S.} \quad \Lambda^b (\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$

Ainsi, cette même bande apparaît approximativement à  $3250\text{ cm}^{-1}$  dans les complexes à l'alanine et à environ  $3230\text{ cm}^{-1}$  dans les complexes à la thréonine.

Néanmoins, dans les complexes à l'histidine elle affiche des valeurs nettement inférieures, comparées à celles observées dans les complexes des deux premières séries.

Cet abaissement significatif de la fréquence est probablement favorisé par la présence d'atomes d'azote et des doubles liaisons du groupe pyrrolique de l'histidine.

Une bande de moyenne intensité dans les spectres de l'alanine (figure III.1) et de l'histidine (figure III.2) apparaît, respectivement à  $1593$  et  $1578\text{ cm}^{-1}$ . Elle est attribuée à la fréquence de vibration asymétrique  $\nu_{as}$  du groupe carboxyle  $\text{COO}^-$  [39,40].

Tandis que dans les spectres de la thréonine, une bande se présentant avec un massif plus large et de forte intensité, localisée à  $1625\text{ cm}^{-1}$  (figure III.3) pourrait aussi être attribuée à la fréquence de vibration asymétrique de l'ion  $\text{COO}^-$ .

Dans les complexes, la bande  $\nu_{as}$  de l'ion carboxyle  $\text{COO}^-$  (figure III.4) se situe entre  $1578$  et  $1547\text{ cm}^{-1}$ . La comparaison des écarts  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  des acides aminés -  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  des complexes permet d'attribuer la petite valeur au couples histidine/complexes ( $\approx 5\text{ cm}^{-1}$ ). Ce faible écart peut probablement s'expliquer par un nombre plus important de liaisons hydrogène dans les complexes à l'histidine.

La fréquence  $\nu(\text{CH})$  [41] de très faible intensité se situant à  $2910$ ,  $2975$  et  $2930\text{ cm}^{-1}$ , respectivement pour l'alanine, la thréonine et l'histidine, est sensiblement déplacée à  $2900\text{ cm}^{-1}$  environ dans les complexes à l'alanine, à  $2920\text{ cm}^{-1}$  dans les complexes à la thréonine et à  $2850\text{ cm}^{-1}$  dans ceux à l'histidine. La même bande  $\nu(\text{CH})$  des acides aminés et de leurs complexes, caractérisée par une très faible intensité pourrait être masquée par les bandes  $\nu(\text{NH}_3^+)$  ou  $\nu(\text{NH}_2)$ .

Dans le spectre de la diméthylglyoxime, la bande  $\nu(\text{C}=\text{N})$  est observée à  $1447\text{ cm}^{-1}$  (figure III.5). Dans les différents complexes elle s'est légèrement décalée

vers  $1444\text{ cm}^{-1}$ , ce qui permet de penser que la diméthylglyoxime est coordonnée au métal par l'atome d'azote de la fonction oxime [42].

Une nouvelle absorption caractéristique, dans les spectres IR des complexes apparaît sous forme de bande de forte intensité dans la région de  $510\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est assignée à la fréquence de vibration  $\nu(\text{Co-N})$  (figure III.6). Elle est absente dans les spectres des ligands. Les valeurs correspondant à cette fréquence sont en bon accord avec celles décrites dans la littérature [42, 43, 44].

Le tableau III.2 donne les valeurs des trois fréquences caractéristiques du groupe (N-O) de l'oxime,  $\nu(\text{NO})$ ,  $\nu'(\text{NO})$  et  $\delta(\text{NO})$ . Ces valeurs se situent, respectivement dans les régions  $1145$ ,  $1020$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  [44,45].

Dans les trois complexes thiocyanato, deux bandes dont l'une est intense et fortement aiguë sont observées à  $2178$  et  $2145\text{ cm}^{-1}$  environ dans les complexes à l'alanine et à la thréonine. Elles sont localisées à  $2178$  et  $2118\text{ cm}^{-1}$  dans le complexe à l'histidine. Ces bandes sont assignées à la fréquence de vibration  $\nu(\text{NCS})$  du groupe isocyanato coordonné au métal [46, 47].

**Tableau III. 2.** Principales bandes IR des ligands et des complexes (cm<sup>-1</sup>)

Complexe	$\nu(\text{NH}_3^+)$ $\delta(\text{NH}_3^+)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu'(\text{NO})$	$\delta(\text{NO})$	$\nu(\text{Co-N})$	$\nu(\text{NCS})$		
Ala	3080 f	1618 f	1593 m	1410 F	-	-	-	-		
Thr	3030 f	1618 f	1625 F	1414 f	-	-	-	-		
His	3090 f	1638 f	1578 m	1417 F	-	-	-	-		
H <sub>2</sub> dmg	-	-	-	-	1447 m	1144 F	1025 f	750 m	-	
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)Cl]	3375 m	1630 m	1574 F	1375 F	1445 F	1150 f	1022 f	760 m	510 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)Br]	3250 f	1630 F	1572 m	1370 F	1443 f	1150 f	-	758 m	507 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)I]	3250 f	1630 F	1572 m	1370 F	1443 f	1144 f	1018 f	756 m	509 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)SCN]	3250 f	1630 F	1542 m	1364 f	1438 m	1144 f	1030 f	738 f	511 F	2178, 2145
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)Cl].2H <sub>2</sub> O	3220 f	1615 f	1574 m	1365 f	1443 f	1144 f	-	758 f	511 m	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)Br]	3430 m	1630 m	1574 F	1385 F	1445 f	1150 f	1020 f	759 m	509 m	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)I]	3230 f	1618 f	1547 m	1383 f	1443 m	1144 f	1006 f	737 f	511 m	2180, 2145
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)SCN]										
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)Cl]	3150 f	1641 F	1578 F	1364 f	1444 f	1158 m	1007 f	741 F	517 F	-
3H <sub>2</sub> O	3140 f	1630 f	1570 m	1375 f	1437 f	1144 f	1005 f	741 F	513 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)Br]	3140 f	1645 f	1575 f	1368 f	1444 f	1146 f	1003 f	739 m	517 F	-
8H <sub>2</sub> O	3150 f	1630 f	1547 b	1385 f	1405 m	1120 f	1005 f	745 m	513 m	2178, 2118
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)I] 3H <sub>2</sub> O										
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)SCN]3H <sub>2</sub> O										

F = forte; f = faible; m = moyenne



**Figure III.1:** Spectre IR de l'alanine en pastille de KBr

**Figure III.2 :** Spectre IR de l'histidine en pastille de KBr

**Figure III.3 :** Spectre IR de la thréonine en pastille de KBr

**Figure III.4 :** Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en pastille de KBr

**Figure III.5:** Spectre IR de la diméthylglyoxime en pastille de KBr

**Figure III.6 :** Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ala})\text{Cl}]$  en pastille de KBr

### III. 4.2. Spectres électroniques

La majorité des complexes exhibent deux bandes d'absorption dans le visible (figure III.7a) qui correspondent à des transitions d-d et une bande de transfert de charge ligand-métal, dans la région de l'UV (figure III.7b). La position de ces bandes et le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  sont donnés dans le tableau II. 3. Les résultats obtenus sont semblables à ceux déjà observés dans les complexes octaédriques de Cobalt (III) [48].

Il est significatif de noter que les valeurs des nombres d'ondes présentés dans le tableau III.3 dépendent de la nature du ligand axial. Ainsi, dans les complexes comportant des halogènes, ces valeurs augmentent dans l'ordre :  $I < Br < Cl$  conformément à l'ordre de la série spectrochimique des ligands.

En se fondant sur les données similaires, pour les complexes thiocyanato avec l'alanine, la thréonine et l'histidine on peut classer ces derniers dans l'ordre de la force croissante du champ en une autre série spectrochimique :  $Thr < His < Ala$ .

De plus, on peut constater que les bandes de transfert de charge se déplacent vers des grandes énergies, ce qui permet de classer encore les halogènes dans l'ordre suivant:  $I < Br < Cl$  et de constater que cet ordre croît avec l'électronégativité des halogènes.

Ainsi, sur la base des données analytiques et spectroscopiques, on peut conclure que tous les complexes de cobalt(III) ont une structure octaédrique où les deux monoanions de la diméthylglyoxime se trouvent dans le plan équatorial et les ligands monodentates HA (acides aminés) et X (halogènes) occupent les deux sites de coordination en position axiale.

**Tableau III. 3.** Spectres électroniques d'absorption des complexes en solution de DMSO

Complexe	Transition électronique <sup>a</sup> ( $\epsilon$ ) <sup>b</sup>		
	$^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$	$^1A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	$\pi \rightarrow e_g$
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)Cl ]	17.545 (260)	-	33.670 (720)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)Br ]	17.390 (250)	16.660 (275)	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)I ]	12.285 (560)	22.470 (1900)	25.315 (2300)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)SCN]	20.620 (1240 )	27.030 (4400)	-
[ Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)Cl].2H <sub>2</sub> O	15.150 (60)	18.180 (350)	30.390 (1460)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)Br ]	14.490 (110)	17.700 (460)	30.030(1840)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)I ]	10.834 (130)	22.370 (1914)	17.390 (1600)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)SCN]	20.200 (1066)	-	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)Cl ].3 H <sub>2</sub> O	17.390 (55)	20.200 (112)	27.400 (1440)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)Br].8H <sub>2</sub> O	15.455 (45)	20.200 (312)	26.650 (1300)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)I ].3H <sub>2</sub> O	13.500 (150)	18.700 (484)	24.690 (2440)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)SCN].3H <sub>2</sub> O	21.050 (1400)	27.050 (220)	33.300 (700)

a : Nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$

b : Coefficient d'absorption molaire en  $\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1}$

**Figure III.7a :** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{Br}]$  dans le visible,  $C = 3,510^{-5}$  M, cuve : 1 cm

**Figure III.7b** : Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{Br}]$   
dans l'UV,  $C=10^{-4}$  M, cuve : 1 cm

### II. 4.3. Spectres RMN- $^1\text{H}$

En raison de l'insolubilité des acides aminés et de leurs complexes dans un même solvant, l'étude RMN  $^1\text{H}$  des acides aminés a été effectuée dans une solution de  $\text{D}_2\text{O}$ , celle des complexes et de la diméthylglyoxime dans le  $\text{DMSO-d}_6$ .

Ainsi, l'identification des protons dans les différents groupements des ligands et des complexes peut se faire sans ambiguïté, néanmoins, il est plus difficile de mettre en évidence l'influence des atomes ou des groupes d'atomes sur les valeurs des déplacements chimiques des protons dans les acides aminés libres et dans ces mêmes acides coordonnés.

Les déplacements chimiques relatifs aux protons des groupements principaux des ligands et de certains complexes sont résumés dans les tableaux III.4 et III.5.

**Tableau III. 4.** Déplacements chimiques  $\delta$  du proton  $^1\text{H}$  des ligands en ppm

Ligand	Solvant	H <sub>2</sub> dmg		Acides aminés				
		CH <sub>3</sub>	H <sub><math>\alpha</math></sub>	H <sub><math>\beta</math></sub>	H <sub><math>\gamma</math></sub>	H <sub><math>\delta</math></sub>	OH(Thr)	OH(oxime)
H <sub>2</sub> dmg	DMSO	0,95	-	-	-	-	-	10,40
Ala	D <sub>2</sub> O	-	3,50	1,15	-	-	-	-
Thr	D <sub>2</sub> O	-	3,58	4,15	1,32	-	4,85	-
His	D <sub>2</sub> O	-	3,80	3,10	7,15	8,40	-	-

En effet, dans le spectre RMN- $^1\text{H}$  de la diméthylglyoxime, deux pics singulets sont observés à 0,95 et 10,40 ppm (figure III.8)

Le premier s'est considérablement déplacé vers la région des champs faibles dans les complexes ( $\delta = 2,32$  ppm) (figure III.9). Ce signal est dû aux deux groupements méthyle magnétiquement équivalents de la diméthylglyoxime. Cet important déplacement indique que le monoanion Hdmg est lié à l'ion Cobalt(III) par l'atome d'azote.

Dans la majorité des spectres, le signal de résonance du groupe méthyle de Hdmg s'est pratiquement stabilisé à 2,32 ppm [49]. On peut ainsi considérer que le déplacement chimique  $\delta$  manifeste très peu de sensibilité à l'effet inductif des ligands en position axiale, il est plutôt sensible à l'effet stérique.

Le signal de résonance à 10,40 ppm dans le spectre de la diméthylglyoxime attribué au groupe hydroxyle de l'oxime s'est également déplacé vers la région de champs faibles ( $\delta = 11,25$  ppm) dans les complexes à l'alanine et à la thréonine. Il est cependant absent dans les complexes à l'histidine (tableau III. 5).

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'alanine (figure III.10) présente deux signaux dans sa forme zwitterionique à 3,50 et 1,18 ppm. Ces signaux correspondent respectivement aux protons H<sub>α</sub> (CH) et H<sub>β</sub> (CH<sub>3</sub>).

Dans le spectre des complexes à l'alanine, les mêmes signaux, sont observés sous forme de quartet et de doublet dans les régions de 3,40 et 2,44 ppm, respectivement pour H<sub>α</sub> et H<sub>β</sub> (figure III.11)

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'histidine (figure III.12) montre quatre signaux dans sa forme zwitterionique, apparaissant à 3,10; 3,80; 7,15 et 8,40 ppm. Ces valeurs correspondent respectivement à H<sub>β</sub>, H<sub>α</sub>, H<sub>γ</sub> et H<sub>δ</sub>.

Dans le spectre des complexes, le signal de H<sub>α</sub> est sous forme de triplet centré à 3,34; 3,90 et 3,40 ppm, respectivement dans les chloro, bromo et iodo complexes, le spectre de [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(His)I]3H<sub>2</sub>O est illustré à titre d'exemple dans la figure III.13.

**Figure III.8:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de la diméthylglyoxime en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub>

**Figure III.9:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du complexe [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(His)Cl ].3H<sub>2</sub>O en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub>

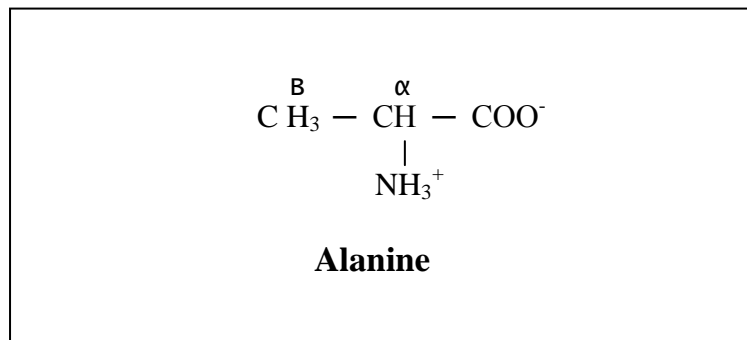
**Tableau III. 5.** Déplacements chimiques  $\delta$  du proton  $^1\text{H}$  des complexes à l'histidine

Complexe	Hdmg	Histidine			
	$\text{CH}_3$	$\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\beta$	$\text{H}_\gamma$	$\text{H}_\delta$
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{Cl}].3\text{H}_2\text{O}$	2,32	3,44	2,73	6,24	7,14
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{Br}].8\text{H}_2\text{O}$	2,31	3,90	2,93	6,25	7,16
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{I}].3\text{H}_2\text{O}$	2,32	3,40	2,80	6,20	7,11
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{SCN}].3\text{HO}$	2,33	-	-	6,25	6,37

Deux signaux, apparaissant aux environs de 2,80 ppm dans l'ensemble des complexes sous forme de deux quartets (tableau III. 5) sont assignés aux deux protons non équivalents  $\text{H}_\beta$  [50].

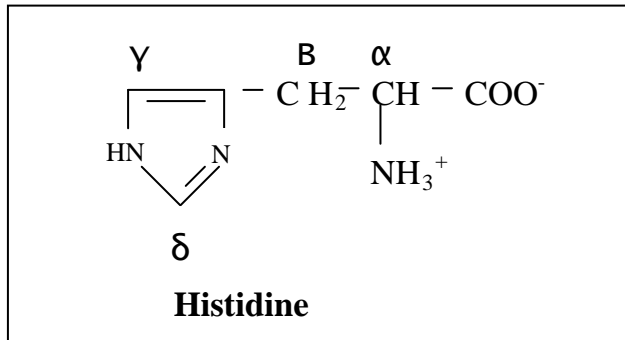
Deux pics singulets, dans la région de 6,25 et de 7,15 ppm sont attribués respectivement aux protons  $\text{H}_\gamma$  et  $\text{H}_\delta$ . Les raies de résonance de ces derniers protons se sont déplacées vers la région des champs forts comparés à ceux de l'histidine. Ce glissement est probablement dû à l'importance des liaisons hydrogène dans cette série de complexes.

Ainsi, sur la base des données analytiques et spectroscopiques, on peut conclure que tous les complexes de cobalt(III) ont une structure octaédrique (figure III.14) où les deux monoanions de la diméthylglyoxime se trouvent dans le plan équatorial et les ligands monodentates HA (acides aminés) et X (halogènes) occupent les deux sites de coordination en position axiale.



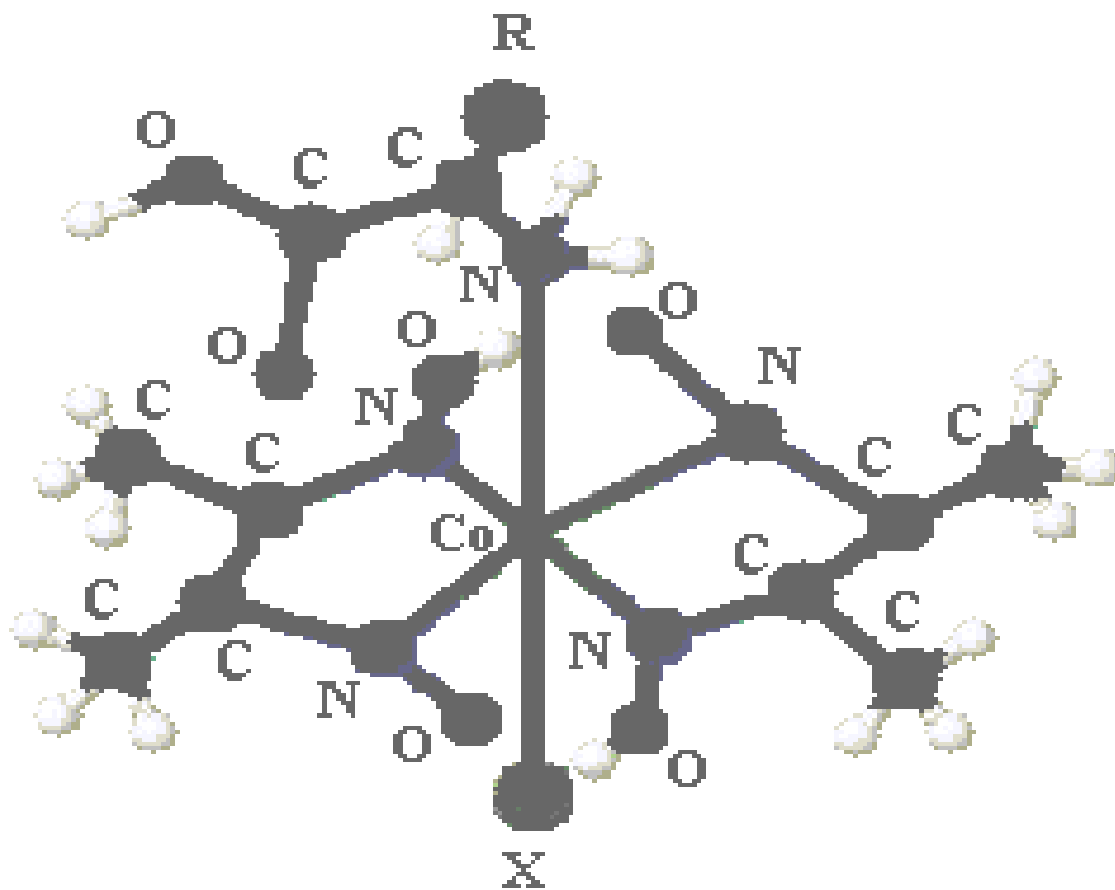
**Figure III.10:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'alanine en solution dans le D<sub>2</sub>O

**Figure III.11:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du complexe [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Ala)Br] en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub>



**Figure III.12:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'histidine en solution dans le D<sub>2</sub>O

**Figure III.13:** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{I}]$  en solution dans le  $\text{DMSO-d}_6$



$R = \text{CH}_3 - (\text{Ala}), \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - (\text{Thr}), \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 - \text{CH}_2 - (\text{His})$

$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I} \text{ ou } \text{SCN}$

**Figure III. 14.** Structure proposée pour les complexes

### III. 4.4. Etude thermogravimétrique des complexes

Afin de compléter la caractérisation des composés synthétisés, il nous a paru important de procéder à une étude thermogravimétrique pour mettre en évidence l'influence des acides aminés et des autres ligands axiaux sur la stabilité thermique des complexes.

- Complexes  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ala})\text{X}]$

Les résultats de la décomposition thermique des complexes qui constituent cette série (tableau III. 6) montrent que l'élimination des acides HCl, HBr et HSCN a lieu entre 125 et 210 °C, tandis que celle de HI est observée à une température bien plus élevée.

Les calculs stoechiométriques révèlent que dans les composés avec SCN et I, la molécule d'alanine s'est fragmentée avant son élimination totale, de plus la pyrolyse de ces deux derniers complexes s'est opérée de façon plus douce. Dans les chloro complexes, les départs de HCl et de Ala ont lieu simultanément.

L'apparition des pics correspondant à l'élimination de HX (X = Cl, Br, SCN et I) a eu lieu dans l'ordre suivant : Cl, Br, SCN, et I. Cet ordre est déterminé par la force de la liaison Co – Halogène, ce qui est en accord avec l'ordre décroissant de l'effet inductif attracteur:  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ .

La position de SCN dans l'ordre établi ci-dessus est éventuellement stabilisée par une liaison hydrogène avec le ligand équatorial.

Les courbes TG et ATD confirment bien l'absence d'eau de cristallisation dans cette série de complexes (figure III.15). De plus, elles montrent que la décomposition de la diméthylglyoxime est caractérisée par des pics exothermiques, néanmoins dans l'iodo complexe, on peut constater que la perte de  $\text{H}_2\text{dmg}$  s'est produite à des températures plus hautes via un processus endothermique.

- Complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{X}]$

L'observation des courbes TG et des données expérimentales du tableau III.6 indique que tous les complexes de cette série ne comportent pas d'eau de cristallisation à l'exception du chloro complexe.

En examinant les résultats du tableau III.6, on peut remarquer que la substitution d'un halogène par un autre ou par le groupement SCN conduit à une variation parfois considérable, non seulement dans le caractère du pic mais aussi de la température de dégradation.

Dans cette série, la perte de HSCN s'est réalisée de façon brusque entre 126 et 190 °C, celle de HCl, entre 91 et 136 °C. Toutefois le départ de HBr s'est effectué plus tardivement, à 139-196 °C, par contre celui de HI ne s'est opéré qu'à des températures plus élevées en l'occurrence dans la région 204-265 °C.

Il y a lieu de relever, de plus, que dans le bromo complexe, l'élimination des molécules HBr et Thr s'est produite simultanément. La pyrolyse de la série entière révèle une importante perte de masse correspondant à l'élimination des deux molécules de diméthylglyoxime.

Ainsi toutes les températures de départ des différents acides HX permettent de faire un classement des forces de liaison Co-X dans l'ordre croissant suivant :  $\text{SCN} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Ce classement est en accord avec celui établi par Várhelyi et coll.[51] pour des composés cobaloximes.

Pour tous les composés de cette série, dans la région 25-100 °C, il y a un large pic d'amplitude plus ou moins importante sans perte de masse, ce phénomène serait d'ordre physique, il correspond probablement à une restructuration cristalline [52].

**Tableau III. 6.** Résultats de l'analyse thermogravimétrique des complexes de l'alanine et de la thréonine.

Complexe	Intervalle de température $\Delta T$ ( °C )	Perte de masse (%)		Espèce formée	Pic ATD
		Obs	calc		
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)Cl] 413,5	106-149	8,70	8,60	Co(Hdmg) <sub>2</sub> Ala	Endo
	149-197	40,70	41,20	Co(Hdmg) <sub>1,6</sub>	Exo
	197-306	53,00	52,40	Co(Hdmg) <sub>1,2</sub>	Exo
	306-500	68,83	69,00	Co(Hdmg) <sub>0,6</sub>	Exo
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)Br] 458	123-168	17,50	17,46	Co(Hdmg)Ala	Endo
	168-200	37,20	37,00	Co(Hdmg) <sub>2</sub>	Exo
	200-285	56,60	56,90	Co(Hdmg) <sub>1,2</sub>	Exo
	285-500	67,18	66,88	Co(Hdmg) <sub>0,85</sub>	Exo
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)I] 505	120-149	11,11	11,10	Co(Hdmg) <sub>2</sub> Ala <sub>0,51</sub> I	Exo
	149-262	33,93	33,86	Co(Hdmg) <sub>2</sub> Ala <sub>0,51</sub>	Endo
	262-444	43,28	42,80	Co(Hdmg) <sub>2</sub>	Endo
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ala)SCN] 436	147-200	13,75	13,34	Co(Hdmg) <sub>2</sub> Ala	Endo
	200-222	24,00	23,60	Co(Hdmg) <sub>2</sub> Ala <sub>0,5</sub>	Exo
	222-293	43,10	43,80	Co(Hdmg) <sub>1,6</sub>	Exo
	293-550	67,60	68,10	Co(Hdmg) <sub>0,70</sub>	
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)Cl].2H <sub>2</sub> O 479.5	91-136	14,5	14,90	Co(Hdmg) <sub>2</sub> Thr	Endo
	136-195	24,36	24,08	Co(Hdmg) <sub>2</sub> Thr <sub>0,63</sub>	Endo
	195-276	51,88	52,20	Co(Hdmg) <sub>1,48</sub>	Endo
	276-493	63,18	63,30	Co(Hdmg)	Endo
	493-550	82,00	81,40	Co(Hdmg) <sub>0,26</sub>	Endo
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)Br] 488	139-196	52,68	52,86	Co(Hdmg) <sub>1,5</sub>	Exo
	196-292	59,27	58,88	Co(Hdmg) <sub>1,24</sub>	Exo
	292-500	71,49	71,51	Co(Hdmg) <sub>0,68</sub>	Exo
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)I] 535	24-185	6,30	6,35	Co(Hdmg) <sub>2</sub> Thr <sub>0,71</sub> I	Endo
	185-204	11,39	11,58	Co(Hdmg) <sub>2</sub> Thr <sub>0,48</sub> I	Exo
	204-265	51,69	52,52	Co(Hdmg) <sub>1,70</sub>	Exo
	265-455	73,80	74,00	Co(Hdmg) <sub>0,70</sub>	Endo
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)SCN] 466	126-190	12,62	12,44	Co(Hdmg) <sub>2</sub> Thr	Endo
	190-230	59,57	59,23	Co(Hdmg) <sub>1,4</sub>	Exo
	230-500	72,34	71,50	Co(Hdmg) <sub>0,36</sub>	Exo

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

Le tableau III.7 montre que le complexe bromo perd son eau de cristallisation en trois étapes tandis que les complexes iodo et thiocyanato les perdent en deux étapes. Les courbes ATD des complexes Bromo et isocyanato indiquent que l'élimination de HSCN et de HBr a lieu respectivement entre 95–230 °C et 189–244 °C [53] (figure III.16).

La perte de HI de l'iodo complexe s'est effectuée selon un processus beaucoup plus complexe.

L'élimination complète de HI s'est opérée à haute température. Les calculs stœchiométriques montrent que cet acide commence à se décomposer après le début d'une dégradation lente de l'histidine qui s'est effectuée par plusieurs ruptures successives de la chaîne carbonée.

L'élimination des acides HSCN, HBr et HI, respectivement à 95–230 °C, 189–44 et 250 – 422°C s'est déroulée dans l'ordre croissant de la force de la liaison Co – X, le même ordre a été établi par VAREHLYI et al [51] :  $\text{SCN} < \text{Br} < \text{I}$ .

Les courbes TG et ATD des complexes thiocyanato et bromo affichent un important pic endothermique suivi d'une grande perte de masse entre 400–500 °C. Ce phénomène est dû à l'élimination partielle de la molécule de  $\text{H}_2\text{dmg}$ . La pyrolyse de cette dernière a lieu à haute température pour le complexe iodo.

Par ailleurs on peut observer que la pyrolyse des complexes bromo et thiocyanato se fait principalement par des réactions endothermiques. Tandis que, pour l'iodo complexe les deux processus, endothermique et exothermique sont observés.

La variation de la température à partir de laquelle s'échappent les molécules HX des complexes indique que dans les trois séries, la stabilité de chaque espèce augmente dans l'ordre :  $\text{Ala} < \text{Thr} < \text{His}$ . Cet ordre pourrait être expliqué par la présence de fortes liaisons hydrogène, dans les complexes avec Thr et His, ainsi que par la présence du groupement OH dans Thr et du nombre important d'atome d'azote dans l'histidine.

**Figure III.15:** Courbes ATD, ATG et d(ATG) du complexe  
[Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Ala)SCN]  
T<sub>1</sub> = 20 °C, T<sub>2</sub> = 550°C, V = 5/min et m = 25 mg.

En considérant une série ayant un même acide aminé, l'analyse thermique montre dans chaque cas que la force de la liaison Co – X est plus forte dans le complexe iodo que dans les complexes avec Cl, Br et SCN.

Les calculs stœchiométriques des pertes de masse indiquent que la pyrolyse de l'histidine s'est effectuée par des dégradations successives alors que l'alanine se décompose principalement en une étape. Dans les trois séries, l'élimination des deux molécules de diméthylglyoxime se produit après celle de HX (X = Cl, Br, SCN, et I) et celle des acides aminés. Lorsque X = I, on peut remarquer que dans la région de 500 – 550 °C, une seule molécule de H<sub>2</sub>dmg est éliminée.

**Tableau III. 7.** Résultats de l'analyse thermogravimétrique des complexes de l'histidine.

Complexe	Intervalle de température $\Delta T$ (°C)	Perte de masse (%)		Espèce formée	Pic ATD
		obs	calc		
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)Br].8H <sub>2</sub> O 668	25-92	5,40	5,39	[Co(Hdmg) <sub>2</sub> HisBr]6 H <sub>2</sub> O	Endo
	92-110	13,33	13,47	[Co(Hdmg) <sub>2</sub> His Br]3H <sub>2</sub> O	Endo
	110-189	26,66	25,90	Co(Hdmg) <sub>2</sub> His <sub>0,82</sub> Br	Exo
	189-244	40,40	40,56	Co(Hdmg) <sub>2</sub> His <sub>0,70</sub>	Endo
	244-397	57,08	56,90	Co(Hdmg) <sub>2</sub>	Endo
	397-550	78,87	78,74	Co(Hdmg) <sub>0,73</sub>	Endo
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)I].3H <sub>2</sub> O 625	26-54	5,30	5,76	[Co(Hdmg) <sub>2</sub> His I]1,5H <sub>2</sub> O	Endo
	54-90	11,43	10,06	Co(Hdmg) <sub>2</sub> His I	Exo
	90-159	21,22	20,96	Co(Hdmg) <sub>2</sub> His <sub>0,56</sub> I	Exo
	159-250	27,80	28,00	Co(Hdmg) <sub>2</sub> His <sub>0,28</sub> I	Exo
	250-422	40,00	40,32	Co(Hdmg) <sub>2</sub> His <sub>0,19</sub> I <sub>0,5</sub>	Endo
	422-480	53,06	53,90	Co(Hdmg) <sub>2</sub> His <sub>0,11</sub>	Endo
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (His)SCN]3H <sub>2</sub> O 556	25-95	6,20	6,47	[Co(Hdmg) <sub>2</sub> HisSCN]H <sub>2</sub> O	Endo
	95-230	31,00	31,00	Co(Hdmg) <sub>2</sub> His <sub>0,52</sub>	Endo
	230-294	41,00	42,60	Co(Hdmg) <sub>2</sub> His <sub>0,19</sub>	Endo
	294-460	61,15	61,50	Co(Hdmg) <sub>1,39</sub>	Endo
	460-550	78,50	79,10	Co(Hdmg) <sub>0,5</sub>	Endo

**Figure III.16 :** Courbes ATD, ATG et d(ATG) du complexe  
 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{SCN}]3\text{H}_2\text{O}$   
 $T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 5/\text{min}$  et  $m = 25\text{ mg}$ .



# **CHAPITRE IV**

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET  
COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE  
DES COMPLEXES A LA GLYCINE, LA SERINE,  
LA CYSTEINE ET LA CYSTINE**



## IV. 1. Synthèse des complexes à la glycine, la sérine, la cystéine et la cystine

### IV. 1.1. Complexes à la glycine : $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Cette série de complexes est préparée selon le même protocole expérimental et aux mêmes conditions de température que celle étudiée au chapitre III.

Par ailleurs ces composés sont caractérisés par un temps de réaction plus court et par un rendement relativement plus élevé.

#### - Complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Gly})\text{Cl}].3\text{H}_2\text{O}$

On l'obtient par action sur 30 mL d'une solution éthanolique de : 2,37g(10 mmoles) de  $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ ; 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime et 0,75g (10 mmoles) de glycine.

Le milieu réactionnel est agité en permanence et oxydé par un courant d'air pendant 50 min. Un précipité brun s'est formé. Il est filtré, lavé avec de l'éthanol puis avec de l'éther et ensuite séché durant 24 h environ.

Rendement de la réaction : 71%

#### - Complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Gly})\text{Br}].3\text{H}_2\text{O}$

On introduit 2,57g (15 mmoles) de  $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$  dans 40 mL d'éthanol. On ajoute à la solution obtenue 3,48g (30 mmoles) de diméthylglyoxime, 1,13g (15 mmoles) de glycine et 1,54g (15 mmoles) de NaBr.

Le mélange est ensuite maintenu sous agitation et oxydé par un courant d'air. Au bout de 1 h 15 min, il se forme un précipité brun-jaunâtre. Il est filtré et séché selon la technique habituelle.

Rendement de la réaction : 80%

- Complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Gly})\text{I}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ce complexe est préparé en utilisant les mêmes rapports stœchiométriques des réactifs que dans le complexe au brome. La quantité de solvant et le temps de réaction est également identique. Le sel d'iode utilisé est NaI. La couleur du précipité obtenu est brune.

Rendement de la réaction : 85%

- Complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Gly})\text{SCN}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ce complexe est préparé par addition de : 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime, 0,75g (10 mmoles) de KSCN à 35 ml d'une solution éthanolique de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.91g ; 10 mmoles).

La réaction a lieu sous agitation et en présence d'une atmosphère riche en oxygène. Le complexe de couleur brune-roussâtre précipite au bout de 1 h. Il est filtré, lavé et séché.

Rendement de la réaction : 81%

**IV. 1.2. Complexes à la sérine :  $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$**   
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$

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

On dissout 2,37g (10 mmoles) de  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 50 mL d'éthanol absolu. On introduit ensuite dans la solution 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime et 1,05g (10 mmoles) de sérine.

Le mélange est agité et oxydé à l'aide d'un courant d'air durant 2 h. Le complexe brun foncé formé est isolé selon la même méthode que les complexes précédents.

Rendement de la réaction : 36%

- Complexes  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ser})\text{Br}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ser})\text{I}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ces deux complexes sont préparés en additionnant à 70 mL d'une solution éthanolique de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4,35g; 15 mmoles) : la diméthylglyoxime (3,48g; 30 mmoles), la sérine (1,58g; 15 mmoles) et NaBr (1,54g; 15 mmoles) pour le complexe au brome, NaI (2,25g; 15 mmoles) pour le complexe à l'iode.

Les deux complexes formés de couleur plus ou moins brunâtre sont isolés de la même manière que les autres complexes.

Rendements des réactions : 57 % (Bromo) et 38% (Iodo).

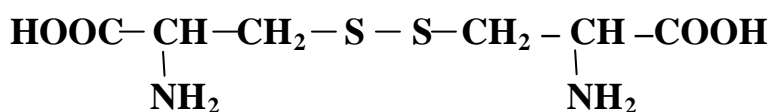
- Complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ser})\text{SCN}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Il est préparé en faisant agir 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime; 1,05g (10 mmoles) de KSCN sur 50 mL d'une solution éthanolique de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,91g; 10 mmoles).

Le mélange obtenu est agité et oxydé par un courant d'air. Au bout de 2 h 15 min, il s'est formé un précipité brun rougeâtre. Ce dernier est filtré, lavé et séché.

Rendement de la réaction : 76%

**IV. 1. 3. Complexes à la cystéine:  $\text{CH}_2 - \underset{\text{SH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{COOH}$  et à la cystine :**



- Complexes  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Cys})\text{SCN}]$  et  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Cys-Cys})\text{SCN}]$ :

Ces deux complexes sont obtenus en utilisant les réactifs  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la diméthylglyoxime,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  et la cystéine ou la cystine dans les rapports stœchiométriques 1: 2: 1 : 1. Le milieu réactionnel est un mélange (50%-50% volume à volume) d'éthanol et d'eau distillée.

En fin de réactions, deux précipités bruns marron se sont constitués. Ils sont filtrés, lavés et séchés.

Rendements des réactions : 50% (cystéine) et 51 % (cystine).

## **IV. 2. Analyse élémentaire et formule des complexes**

Les données analytiques de cette série de complexes sont rassemblées dans le tableau IV.1. Elles indiquent en outre un net rapprochement entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales obtenues pour chaque complexe.

On peut aussi constater que les complexes qui composent cette série ont une couleur qui varie du brun foncé au brun roux, présentant ainsi une bonne analogie avec les complexes étudiés au chapitre III.

Enfin, parmi tous ces complexes, ceux à la glycine possèdent les rendements les plus élevés.

## **IV. 3. Propriétés physiques des complexes**

Ce sont des composés solides, se présentant sous forme de poudre brune ou brun-rougeâtre. Ils sont d'une grande stabilité à l'air, leur conservation s'opère d'ailleurs à température ambiante.

Leur décomposition thermique commence à partir de 200 °C, ce sont des composés qui ne possèdent pas une température de fusion bien définie.

Globalement ces complexes manifestent une solubilité plus importante que ceux étudiés au chapitre III. Par exemple, certains complexes halogénés sont relativement solubles dans l'éthanol et l'acétone, ainsi que dans le DMF et le DMSO, alors que les complexes thiocyanato sont peu solubles, voire insolubles dans la majorité des solvants.

Les mesures de la conductivité des complexes ont été effectuées dans des solutions de DMSO de  $10^{-3}$  M à une température comprise entre 20 et 25 °C.

**Tableau IV.1.** Analyse élémentaire des complexes

Complexe	Formule Masse molaire	Couleur	R (%)	P.F.(°C)	Analyse élémentaire (%) <sup>a</sup>					$\Lambda$ (S.cm <sup>2</sup> .mol. <sup>-1</sup> )
					C	H	N	Co	X <sup>b</sup>	
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)Cl]3H <sub>2</sub> O	CoC <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Cl 453.7	Brun	71	>205	26.6 (26.5)	5.0 (5.5)	15.5 (15.5)	13.6 (13.1)	- -	28.0
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)Br]3H <sub>2</sub> O	CoC <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Br 498.1	Brun-jaunâtre	80	>200	23.7 (24.0)	4.5 (5.0)	13.9 (14.0)	10.4 (10.8)	- -	19.0
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)I]3H <sub>2</sub> O	CoC <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> I 545.1	Brun	85	>200	21.5 (22.0)	3.9 (4.5)	13.1 (12.9)	10.8 (10.8)	23.7 (23.3)	39,5
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)Cl]3H <sub>2</sub> O	CoC <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub> Cl 465.7	Brun-foncé	36	225	28.0 (28.3)	4.9 (5.3)	15.7 (15.2)	12.7 (12.5)	- -	41,0
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)Br]3H <sub>2</sub> O	CoC <sub>11</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub> Br 528.2	Brun-clair	57	230	24.8 (25.0)	4.5 (5.1)	13.9 (13.4)	11.6 (11.1)	- -	25,0
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)I]3H <sub>2</sub> O	CoC <sub>11</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub> I 575.2	Brun	38	225	22.4 (22.9)	4.1 (4.6)	12.4 (12.2)	10.9 (10.3)	- -	12,8
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)SCN]3H O	CoC <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S 476.3	Brun-roux	81	>210	27.4 (27.7)	4.7 (5.2)	17.9 (17.6)	11.9 (12.3)	7.3 (6.7)	32,5
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)SCN]	CoC <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> S 452.3	Brun-roux	76	240	31.3 (31.8)	4.0 (4.6)	18.1 (18.5)	13.3 (13.0)	7.7 (7.1)	44,0
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Cys)SCN]	CoC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S 468.4	Brun-roux	50	235	30.8 (30.8)	4.9 (4.5)	18.1 (17.9)	13.0 (12.6)	13.0 (13.1)	20,0
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Cys- Cys)SCN]	CoC <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub> 587.5	Brun	51	240	31.1 (30.7)	4.8 (4.4)	16.1 (16.6)	9.4 (10.0)	16.2 (16.3)	22,5

*a* : valeurs théoriques entre parenthèses ;

*b* : X = Cl, Br, I, ou S

Bien que les complexes de cette série présentent des conductivités légèrement supérieures à celles des complexes étudiés au chapitre III, ils affichent cependant un caractère peu ionique (tableau IV.1.).

## IV. 4. Caractérisation des complexes

### IV. 4.1. Spectres IR

Le tableau IV.2 rassemble les principales bandes IR, observées pour les complexes et pour les ligands. Les spectres IR des acides aminés ne montrent pas de bande d'absorption caractéristique assignable à la fonction  $\text{NH}_2$  dans la région 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$ , ils indiquent par contre la fréquence de vibration  $\nu(\text{NH}_3^+)$  dans la région 3170-3150  $\text{cm}^{-1}$  [39].

Dans les spectres de la glycine, la cystéine, la cystine et la sérine la fréquence  $\nu(\text{NH}_3^+)$  est observée respectivement à 3170, 3170, 3170 et 3150  $\text{cm}^{-1}$ .

Les acides aminés affichent également une bande entre 1660 et 1620  $\text{cm}^{-1}$ , cette bande pourrait être attribuée à la fréquence de déformation  $\delta(\text{NH}_3^+)$  [54].

Deux bandes d'absorption correspondant aux modes de vibration asymétrique et symétrique apparaissant dans les aminoacides aux alentours de 1575 et de 1410  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être assignées au groupe carboxyle  $\text{COO}^-$  [39,54].

Dans certains cas, des bandes d'absorption caractéristiques des ligands sont déplacées vers des faibles énergies lors de la formation des complexes. Ainsi de nouvelles bandes caractéristiques des complexes apparaissent.

Un signal d'intensité moyenne, localisé aux alentours de 3170  $\text{cm}^{-1}$  et correspondant à la fréquence  $\nu(\text{NH}_3^+)$  dans les spectres des acides aminés libres s'est déplacé vers la région de 3100  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes, ceci est probablement attribué à  $\nu(\text{NH}_2)$  et pourrait expliquer la perte du proton de  $\text{NH}_3^+$  au cours de la complexation. Ce même signal disparaît dans les complexes à la sérine. Dans ce cas, il pourrait être masqué par l'absorption du groupe  $-\text{CH}$  de l'acide.

<sup>B</sup>**Tableau IV. 2** Principales bandes IR des ligands et des complexes (cm<sup>-1</sup>)

Complexe	$\nu(\text{NH}_3^+)$	$\delta(\text{NH}_3^+)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sy}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\text{NO})$	$\nu(\text{Co} - \text{N})$	$\nu(\text{NCS})$
Glycine	3170 F	1620 m	1525 f	1412 m	-	-	-	-	-
Sérine	3150 F	1660 m	1578 m	1435 m	-	-	-	-	-
Cystéine	3170 m	1618 m	1575 f	1398 F	-	-	-	-	-
Cystine	3170 m	1625 f	1575 m	1406 F	-	-	-	-	-
Diméthylglyoxime	-	-	-	-	1447 m	1144 F	750 m	-	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)Cl].3H <sub>2</sub> O	3142 F	1610 f	1574 F	1375 F	1445 f	1155 f	745 f	511 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)Br].3H <sub>2</sub> O	3080 F	1638 F	1576 F	1385 F	1443 f	1158 f	745 f	511 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)I].3H <sub>2</sub> O	3080 F	1630 f	1575 F	1385 F	1443	1149 f	758 f	511 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)Cl].2H <sub>2</sub> O	-	-	1575 F	1375 F	1448 f	1150 f	760 f	509 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)Br].3H <sub>2</sub> O	-	-	1572 F	1375 F	1443 f	1154 f	755 m	509 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)I].3H <sub>2</sub> O	-	1636 f	1575 F	1380 F	1458 f	1150 f	755 m	511 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)SCN].3H <sub>2</sub> O	3150 F	1638 f	1560 F	1385 F	1443 f	-	739 f	513 F	2145 F, 2178 F
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)SCN]	3100 m	-	1557 F	1380 F	1447 f	-	739 F	513 F	2145 F, 2178 F
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Cys)SCN]	3125 F	1622 f	1564 F	1383 F	1408 f	1125 f	737 m	511 F	2143 F
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Cys-Cys)SCN]	3125 F	1622 f	1560 f	1380 f	1408 f	1149 f	737 F	511 F	2145 F

F = forte, m = moyenne, f = faible

Tous les acides aminés montrent une bande caractéristique dans la région 1660-1620  $\text{cm}^{-1}$  [54]. Cette bande est attribuée à la fréquence de vibration  $\delta(\text{NH}_3^+)$ . Dans les composés de coordination la bande de déformation  $\delta(\text{NH}_2)$  s'est déplacée vers la région des faibles nombres d'onde et se situe dans l'intervalle 1610-1338  $\text{cm}^{-1}$ . Cette absorption n'est pas observée dans tous les complexes à la sérine, à cause probablement de son association avec la bande de vibration et d'élongation asymétrique  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  du groupe carboxyle.

Dans les spectres des acides aminés libres une bande est observée à 2945, 2950 et 2925  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement pour la sérine, la cystéine et la cystine. Cette bande est absente dans le spectre de la glycine. Elle correspond à la fréquence de vibration du groupement CH lié à la fonction amine.

La fréquence  $\nu(\text{CH})$  [55] qui est abaissée vers de faibles nombres d'ondes dans les complexes, se situe dans la zone 2860-2930  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes à la sérine ; elle est de 2925  $\text{cm}^{-1}$  dans le complexe à la cystéine et de 2915  $\text{cm}^{-1}$  dans celui à la cystine.

Deux bandes d'absorption sont observées vers 1575 et 1410  $\text{cm}^{-1}$  dans les acides aminés [39,53] (figures IV.1 et IV.2), elles correspondent aux bandes de vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de l'ion carboxyle. Dans les complexes, ces bandes ont subi un déplacement vers les régions de basses fréquences, respectivement sous forme de large bande à 1570  $\text{cm}^{-1}$  et de bande fine à 1380  $\text{cm}^{-1}$  (figure IV.3).

Dans le spectre de la diméthylglyoxime libre, une bande d'intensité moyenne à 1447  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la fréquence de vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Cette dernière est observée vers 1445  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre des complexes. Ceci suggère que ce ligand est coordonné au métal à travers l'atome d'azote de l'oxime [56,57].

De plus, l'apparition d'une simple bande à 1447  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{dmg}$  montre que les deux groupes oximes sont équivalents.

Alors que la bande de forte intensité observée à  $1444\text{ cm}^{-1}$  est due la vibration d'élongation du groupe N-O. Une large bande localisée à  $750\text{ cm}^{-1}$  est due à la fréquence  $\delta(\text{NOH})$  de la partie oxime de la molécule.

Dans les complexes, l'apparition d'une bande aux alentours de  $1250\text{ cm}^{-1}$  est assignée à  $\nu(\text{NO})$ , une autre bande fine dans la région  $760\text{-}737\text{ cm}^{-1}$  est due à  $\delta(\text{NOH})$  [58,59].

Par ailleurs les thiocyanato-complexes à la glycine et à la sérine exhibent deux bandes intenses et fines qui se situent plus précisément à  $2178$  et  $2145\text{ cm}^{-1}$ , ces bandes sont caractéristiques de la vibration  $\nu(\text{NCS})$  [59,62] (figure IV.4). Dans les complexes à la cystéine et à la cystine, une seule bande  $\nu(\text{NCS})$  est observée respectivement à  $2145$  et  $2143\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres de tous les complexes exhibent une bande de forte intensité qui n'existe pas dans les spectres des ligands libres. Cette bande, en accord avec celle observée dans les spectres IR des cobaloximes [59,60] est attribuée à  $\nu(\text{Co-N})$  (figure IV.5).

En effet, tous les complexes avec la glycine ou la sérine montrent une large bande également de forte intensité à  $3540\text{ cm}^{-1}$  à l'exception de  $[\text{Co}(\text{Hdgm})_2(\text{Ser})\text{SCN}]$ , cette bande d'absorption pourrait être attribuée à  $\nu(\text{OH})$  de l'eau de cristallisation.

Par ailleurs les spectres IR de  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Cys})\text{SCN}]$  et de  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Cys-Cys})\text{SCN}]$  n'affichent pas de présence de molécules d'eau de cristallisation.

**Figure IV.1** : Spectre IR de la glycine en pastille de KBr

**Figure IV.2** : Spectre IR de la sérine en pastille de KBr

**Figure IV.3** : Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Gly})\text{Br}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en pastille de KBr

**Figure IV.4 :** Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Cys})\text{SCN}]$  en pastille de KBr

**Figure IV.5 :** Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ser})\text{Br}].3\text{H}_2\text{O}$  en pastille de KBr

#### IV. 4.2. Spectres électroniques

Les spectres électroniques d'absorption des complexes ont été enregistrés en solution dans le DMSO à des concentrations de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour le visible et de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  pour l'UV.

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs des nombres d'onde des bandes observées et des coefficients d'absorption molaire pour l'ensemble des complexes.

Les spectres électroniques de ces derniers montrent deux bandes d'intensité moyenne à environ  $15.000\text{-}14.000 \text{ cm}^{-1}$  assignables respectivement aux transitions  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  et  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ , transitions typiques des complexes de cobalt(III) hexacoordinés à bas spin [48,61].

La variation de la position des bandes est en bon accord avec la série spectrochimique pour les halogéno-complexes :  $I < Br < Cl$ .

Fortuitement, la première transition n'est pas observée dans toute la série des complexes thiocyanato, il est par conséquent impossible de classer les acides aminés par ordre croissant de leurs champs de ligands. Les valeurs des nombres d'ondes données par le tableau IV.3 montrent que pour les thiocyanato-complexes, les énergies de transition sont quasiment identiques.

Ainsi, les acides aminés appartenant à cette série peuvent être considérés comme ayant un même champ de ligand, ce qui pourrait indiquer que les acides aminés sont coordonnés au cobalt par un même atome, l'atome d'azote du groupe  $\text{NH}_3^+$  de l'acide aminé.

Par ailleurs, deux bandes additionnelles apparaissent dans la région  $26.000\text{-}20.500 \text{ cm}^{-1}$  et  $33.000\text{-}29.500 \text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont dues à la transition de transfert de charge ligand- métal  $\Pi(L) \rightarrow d(\text{Co})$  (figure IV.6). Leur énergie décroît selon l'ordre décroissant de l'électronégativité des halogènes.

**Tableau IV. 3** : Spectres électroniques d'absorption des complexes (cm<sup>-1</sup>)

Complexe	Transitions électroniques <sup>a</sup> (ε) <sup>b</sup>			
	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> T <sub>1g</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> → <sup>1</sup> T <sub>2g</sub>		π → e <sub>g</sub>
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)Cl].3H <sub>2</sub> O	15.050 (19)	18.180 (71)	26.000 (1900)	31.950 (10700)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)Br].3H <sub>2</sub> O	14.400 (30)	17.330 (116)	22.700 (2000)	31.950 (22200)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)I].3H <sub>2</sub> O	14.085 (40)	17.095 (140)	22.320 (2340)	31.800 (15000)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)Cl].2H <sub>2</sub> O	15.150 (23)	17.900 (85)	29.250 (2040)	33.100 (1100)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)Br].3H <sub>2</sub> O	14.450 (28)	17.540 (110)	21.980 (2600)	31.750 (29600)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)I].3H <sub>2</sub> O	13.700 (53)	17.420 (165)	21.930 (3080)	31.680 (21270)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)SCN].3H <sub>2</sub> O	-	17.400 (140)	-	29.650 (2600)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)SCN]	-	17.400 (130)	-	29.600 (2850)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Cys)SCN]	-	17.450 (75)	20.500 (470)	29.600 (3500)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Cys-Cys)SCN]	15.400 (17)	17.420 (30)	20.500 (410)	29.600 (4100)

a: Nombre d'onde en cm<sup>-1</sup>b: Coefficient d'absorption molaire en mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>

**Figure IV.6 :** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Gly})\text{I}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $C = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , cuve : 1cm

#### IV. 4.3. Spectres RMN-<sup>1</sup>H

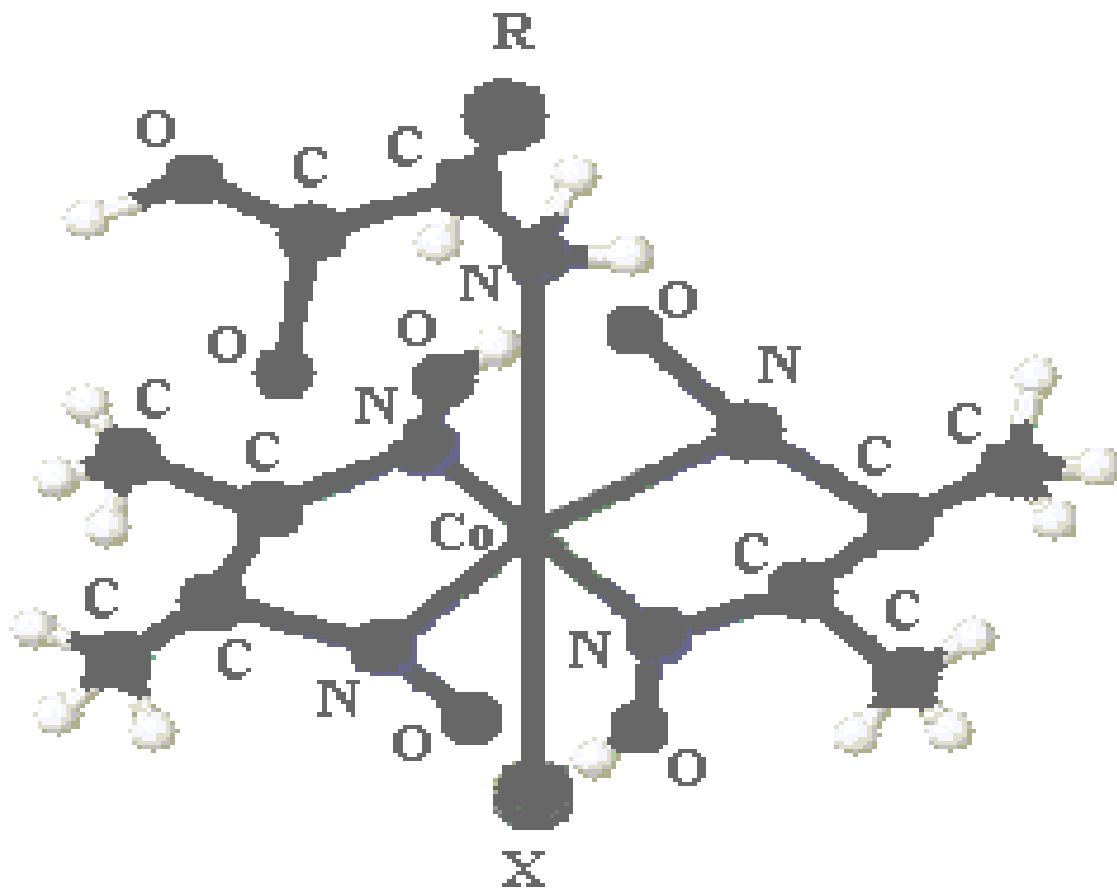
Il faut signaler que la diméthylglyoxime et l'ensemble des complexes sont solubles uniquement dans la DMSO ou le DMF, par contre les acides aminés ne sont pas solubles dans les solvants sus-cités. Par conséquent, les spectres RMN-<sup>1</sup>H des acides aminés ont été enregistrés dans des solutions de D<sub>2</sub>O, alors que ceux de H<sub>2</sub>dmg et des complexes dans du DMSO-d<sub>6</sub>. Il nous est ainsi impossible de comparer les déplacements chimiques des protons des acides aminés et ceux des complexes obtenus dans des solvants différents.

Cependant la comparaison des spectres de H<sub>2</sub>dmg et des complexes indique sans ambiguïté que dans tous les cas la coordination s'est faite par l'atome d'azote.

En effet, on peut constater que le déplacement chimique  $\delta$  du proton du groupe méthyle qui se situe à 0,95 ppm dans la diméthylglyoxime s'est considérablement déplacé vers les bas champs dans les complexes. Dans les spectres de ces derniers la valeur de  $\delta$  est de 2,32 ppm environ, indiquant ainsi que le ligand Hdmg est coordonné au métal à travers l'atome d'azote [10,62].

Par ailleurs, dans l'ensemble des complexes, le signal du groupe méthyle s'affiche à une position constante, ce qui permet d'affirmer que l'effet inductif des ligands en position axiale sur ce groupement est relativement faible [63]. Ce phénomène est observé dans de nombreux spectres RMN-<sup>1</sup>H des cobaloximes.

L'ensemble des données analytiques et des différentes études spectroscopiques révèlent que les complexes de formule [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(HA)X] (HA = Gly, Ser, Cys et Cys-Cys) présentent une géométrie octaédrique, où les deux monoanions Hdmg se situent en position équatoriale, alors que les deux ligands monodentates, acides aminés et halogènes ou ion thiocyanato occupent les deux positions axiales libres du complexe. La structure ainsi proposée est présentée sur la figure IV.7.



R = H(glycine),  $-\text{CH}_2\text{OH}$ (sérine),  $-\text{CH}_2\text{SH}$ (cystéine) ou  $-\text{CH}_2\text{S}-\underset{\text{NH}_2}{\text{S}}-\text{CH}-\text{COOH}$ (cystine)

X = Cl, Br, I ou SCN

**Figure IV.7.** Formule proposée pour les complexes

## IV. 6. Comportement électrochimique des complexes

Les voltamogrammes des complexes obtenus dans du DMSO consistent en quatre processus redox I, II, III et IV. Le voltamogramme de  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ser})\text{Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est donné à titre d'exemple dans la figure III.8. Les résultats de la voltamétrie cyclique de l'ensemble des complexes sont présentés dans le tableau IV.4.

Les paramètres, en l'occurrence  $i_{pa}/i_{pc}$  et  $\Delta E_p$ , utilisés pour évaluer la réversibilité des couples redox sont donnés dans les deux dernières colonnes [64,65]. La figure IV.8 montre que les processus I et II correspondent à des oxydations, alors que ceux III et IV apparaissent associées à des réductions.

Sur la base des résultats rapportés dans de précédents travaux [66,67,68], l'assignement des différents processus redox dans les complexes étudiés montre que les systèmes redox III et IV correspondent à deux réductions successives,  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  et  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$ .

Les valeurs des potentiels du pic anodique ( $E_{pa} = + 0,86 \text{ V}$ ) et du pic cathodique ( $E_{pc} = + 0,75 \text{ V}$ ) prises du voltamogramme de  $\text{H}_2\text{dmg}$ , comparées à celles obtenues dans les complexes indiquent que le processus d'oxydation I a pour origine le groupe Hdmg. Afin d'identifier les sites redox impliqués dans les différentes étapes d'oxydation, nous avons effectué les voltamogrammes cycliques des sels (halogénures et thiocyanates) dans des conditions expérimentales identiques.

En effet, les sels (chlorure, bromure et iodure) subissent une oxydation entre + 0,05 et + 0,15 V. En revanche, la réduction est observée seulement pour le bromure et l'iodure, respectivement à - 0,15 et à - 0,05 V. Alors que le voltamogramme de KSCN donne deux vagues correspondant à  $E_{pa} = - 0,10 \text{ V}$  et  $E_{pc} = - 0,30 \text{ V}$  à la vitesse de balayage  $V = 300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Les vagues correspondant au système redox II, comparées à celles obtenues pour les sels pourraient être attribuées aux halogénures ou à l'ion thiocyanate [69].

De la même façon Gerli et Marzilli [70] ont observé une vague d'oxydation due à l'ion chlorure sur le voltamogramme du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Py})\text{Cl}]$ .

- Complexes  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{HA})\text{X}].3\text{H}_2\text{O}$  avec ( HA= Gly, Ser et X= Cl, Br, I )

Dans le cas de cette série de complexes, le processus d'oxydation I se révèle irréversible comme l'indique l'absence de vague de réduction durant le balayage inverse. L'unique signal anodique affiché par la plupart des complexes, apparaissant au potentiel  $E_{pa} = + 0,90 \text{ V}$ , comme processus I pourrait être attribué au ligand Hdmg [66]. Alors que le système redox II montre une réversibilité chimique ( $\Delta E_p \sim 70\text{-}100 \text{ mV}$ ).

Pour les complexes halogénés, les voltamogrammes des sels comportant Cl, Br, I et ceux des complexes exhibent des vagues similaires. Cette observation démontre que le processus II correspond à l'oxydation des halogènes.

Pour le couple  $\text{Co(III)/Co(II)}$ , les valeurs des potentiels anodique et cathodique augmentent progressivement dans l'ordre :  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ .

Il ressort des résultats du tableau IV.4 que pour le système redox III, le rapport du courant du pic anodique à celui du pic cathodique se range entre 0,25 et 0,55; ces valeurs sont significatives de l'irréversibilité du couple  $\text{Co(III)/Co(II)}$ .

L'écart important entre les potentiels des pics anodique et cathodique,  $\Delta E_p$ , dont les valeurs sont comprises entre 190 et 250 mV à la vitesse de balayage de  $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  pour le couple redox  $\text{Co(III)/Co(II)}$ , indique bien l'irréversibilité électrochimique de ce dernier [70].

De plus, les pics anodiques de ce couple manquent de netteté, ce qui est une caractéristique d'une réaction réversible à l'électrode.

On peut noter également que les valeurs des potentiels anodique et cathodique du tableau IV.4 montrent une sensibilité du couple  $\text{Co(III)/Co(II)}$  à la nature du ligand axial. Ce phénomène est décrit dans l'électrochimie des cobaloximes [69,70].

Dans le cas de l'oxydation du  $\text{Co(II)}$  en  $\text{Co(III)}$ , les vagues anodiques sont parfois faiblement résolues. Pour ce couple, les valeurs des potentiels des pics cathodiques deviennent de plus en plus négatives lorsque la vitesse de balayage augmente, ce qui confirme le caractère irréversible du système.

**Tableau IV. 4.** Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes de concentration  $10^{-3}$  M avec  $\text{NaClO}_4$  0,1 M dans du DMSO

Complexe	Couple redox	Epc (V)	Epa (V)	ipa/ipc	$\Delta E_p$ (mV)
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)Cl].3H <sub>2</sub> O	Co(III/II) III	- 0.46	- 0.25	0.25	210
	Co(II/I) IV	- 0.90	- 0.79	0.76	110
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)Br].3H <sub>2</sub> O	Co(III/II) III	- 0.41	- 0.22	0.55	190
	Co(II/I) IV	- 0.92	-0.79	0.95	130
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)I].3H <sub>2</sub> O	Co(III/II) III	- 0.40	- 0.20	0.55	200
	Co(II/I) IV	- 0.92	- 0.80	0.96	120
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)Cl].3H <sub>2</sub> O	Co(III/II) III	- 0.50	- 0.27	0.30	230
	Co(II/I) IV	- 0.90	- 0.78	0.85	120
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)Br].3H <sub>2</sub> O	Co(III/II) III	- 0.41	- 0.22	0.35	190
	Co(II/I) IV	- 0.93	- 0.80	0.95	130
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Gly)SCN].3H <sub>2</sub> O	Co(III/II) III	- 0.46	- 0.21	0.40	250
	Co(II/I) IV	- 0.91	- 0.79	0.70	120
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Ser)SCN]	Co(III/II) III	- 0.44	- 0.23	0.50	210
	Co(II/I) IV	- 0.89	- 0.79	0.96	100
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Cys)SCN]	Co(III/II) III	- 0.53	-	-	-
	Co(II/I) IV	- 0.92	- 0.79	0.70	130
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Cys-Cys)SCN]	Co(III/II) III	- 0.52	-	-	-
	Co(II/I) IV	- 0.91	- 0.78	0.98	130

Epc et Epa sont respectivement les potentiels des pics cathodiques et anodiques  
 $V_b = 400 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$

En effet, la cause de l'irréversibilité pourrait être attribuée à une importante rupture de la liaison Co(III)-X durant la réduction des complexes  $[\text{Co(III)(Hdmg)}_2(\text{HA})\text{X}].3\text{H}_2\text{O}$ .

Ainsi, le ligand axial  $\text{X}^-$  est perdu et la formation d'un complexe pentacoordiné de Co(II) peut être envisagée [64].



Dans le cas du couple redox Co(II)/Co(I), la séparation des potentiels des pics anodique et cathodique est de l'ordre de 100-130 mV. On peut noter également que la position du potentiel de chaque pic est constante quelle que soit la vitesse de balayage, et le rapport  $i_{pa}/i_{pc}$  est mesuré dans la région de 0,75 et 0,95; ce qui confirme la réversibilité électrochimique du couple.

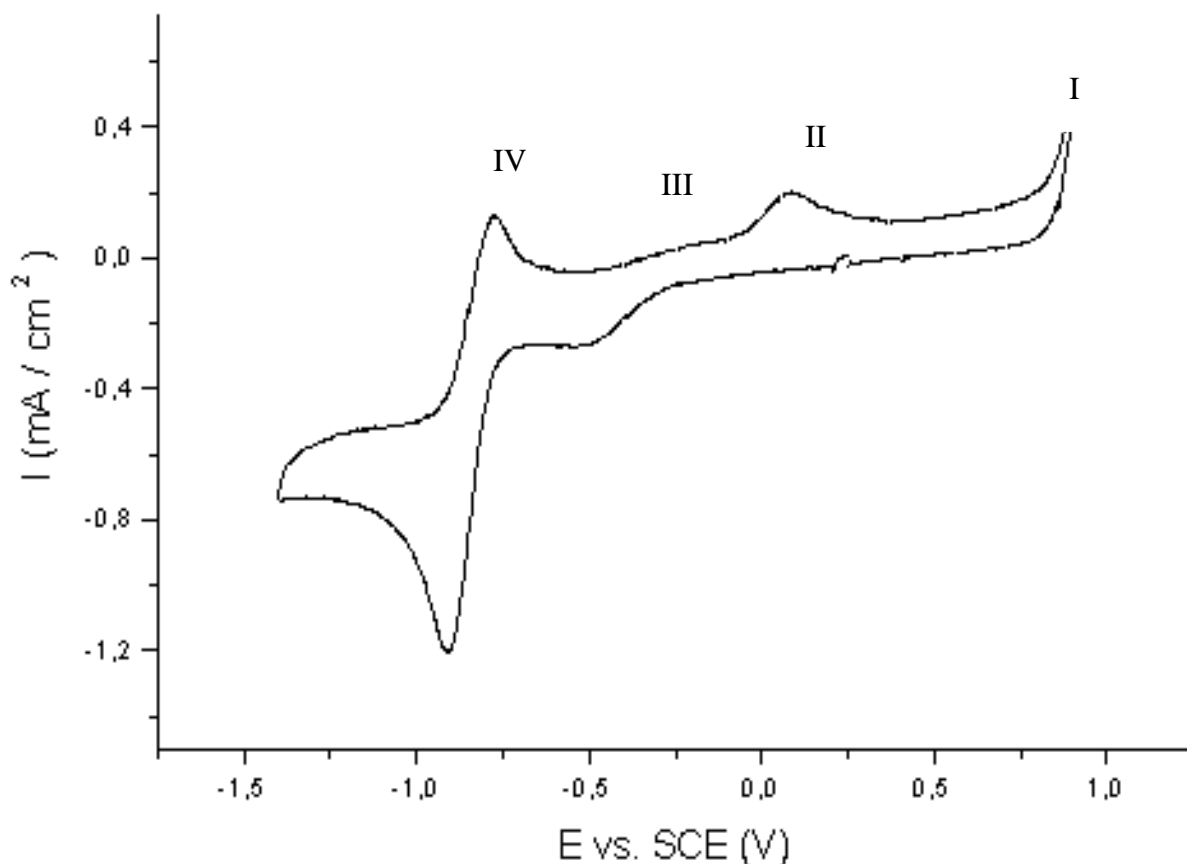
L'insensibilité observé du couple Co(II)/Co(I) à la nature des différents ligands axiaux a été aussi décrites dans de nombreux travaux antérieurs sur les complexes de cobalt [64,69,71].

Enfin, l'invariance de la position du pic cathodique correspondant au processus  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$  serait probablement due aux faibles interactions du ligand dans le complexe de Co(II) qui est considéré comme étant pentacoordiné.

- Complexes  $[\text{Co(Hdmg)}_2(\text{HA})\text{SCN}]$  avec (HA= Gly, Ser, Cys, et Cys-Cys)

Les thiocyanato complexes exhibent généralement le même comportement voltamétrique que les complexes comportant les halogènes. Cependant, pour l'ensemble de ces composés, un seul pic anodique correspondant au système II est observé, par contre le potentiel  $E_{pc}$  de la vague est très mal défini. Par conséquent, ce système redox affiche une plus faible réversibilité que les halogéno complexes.

Pour les complexes à la cystéine et à la cystine les vagues correspondant à l'oxydation du couple Co(III)/Co(II) sont mal résolues, ce qui confirme ainsi le caractère irréversible du couple.



**Figure IV. 8.** Voltamogramme cyclique du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ser})\text{Cl}].3\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}$  M) dans du DMSO (0.1 M  $\text{NaClO}_4$ ) à  $20^\circ\text{C}$

De plus, la différence entre les potentiels des pics anodique et cathodique  $\Delta E_p$  est élevée (210-250 mV), ce qui indique un lent transfert d'électron pour le couple. Lorsque les complexes subissent la réduction  $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{I})$ , le rapport  $i_{pa}/i_{pc} \approx 0,96-0,98$ , ce qui confirme la réversibilité électrochimique du couple.

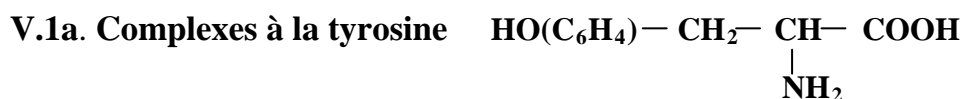
Toutefois, pour les complexes  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Cys})\text{SCN}]$  et  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Gly})\text{SCN}].2\text{H}_2\text{O}$ , le couple  $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$  affiche une faible réversibilité ( $i_{pa}/i_{pc} \approx 0,70$ ). Dans ce cas une réaction chimique est probablement couplée à la réaction électrochimique.

# **CHAPITRE V**

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET  
COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES  
COMPLEXES A LA TYROSINE, LA VALINE  
ET LA THREONINE**



## V. 1. Synthèse des complexes



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

On dissout 2,38g (10 mmoles) de  $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$  dans 55 mL d'éthanol absolu. On ajoute à la solution, 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime et 1,81g (10 mmoles) de tyrosine.

Le mélange obtenu est maintenu sous agitation et oxydé par un courant d'air à température ambiante. Au bout de 3 h, un précipité brun grisâtre apparaît, il est filtré, lavé puis séché à l'air libre durant 24 h environ.

Rendement de la réaction : 40%

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

Pour préparer ce complexe, on dissout 2,91g (10 mmoles) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$  dans 55 mL d'éthanol. On ajoute ensuite 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime et 1,81g (10 mmoles) de tyrosine. Au mélange obtenu sont additionnés 10 ml d'une solution éthanolique de 1,03g (10 mmoles) de NaBr.

Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à température de 20 °C environ, en présence d'un courant d'air durant 3 h 45 min. Un précipité brun clair se forme, il est filtré, lavé avec de l'éthanol et de l'éther. il est ensuite séché pendant 24 h environ.

Rendement de la réaction : 35%

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

Dans 50 mL d'une solution éthanolique de 2,91g (10 mmoles) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$  on introduit 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime et 1,81g (10 mmoles) de tyrosine.

Au mélange obtenu, on ajoute 10 mL d'une solution éthanolique de NaI (1,50g ; 10 mmoles) sous agitation constante en présence d'une atmosphère riche en oxygène.

Au bout de 3 h 30 min environ, un précipité brun-roux s'est formé. Il est filtré, lavé et séché selon le protocole habituel.

Rendement de la réaction : 50%

#### - Complexe [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Tyr)SCN]

10 mL d'une solution de KSCN (0,97g; 10 mmoles) sont additionnés à 55 mL d'une autre solution de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (2,91g ; 10 mmoles). A la solution finale sont ajoutées 2,32g (10 mmoles) de diméthylglyoxime et 1,81g (10 mmoles) de tyrosine.

Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation constante à la température de 20 °C et sous un courant d'air durant 4 h et 50 min. Un complexe brun clair précipite. Il est filtré et traité selon le même mode opératoire que pour les complexes précédents.

Rendement de la réaction : 60%

#### V. 1b. Complexe à la valine : $\text{CH}_3\text{---CH---CH---COOH}$                                   |          |                                   CH<sub>3</sub>   NH<sub>2</sub>

#### - [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Val)NO<sub>2</sub>]

Le complexe est préparé, en introduisant 2,91g (10 mmoles) de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et 0,85g (10 mmoles) de KNO<sub>2</sub> dans 60 mL d'un mélange (v/v) eau - éthanol. A la solution obtenue, on ajoute 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime et 1,17g (10 mmoles) de valine.

Le mélange est agité constamment sous un courant d'air à une température de 20 °C environ. Au bout de 4 h 50 min, il y a formation d'un précipité brun clair. Ce dernier est filtré, lavé et séché.

Rendement de la réaction : 40%

**V. 1c. Complexe à la thréonine :**  $\text{CH}_3\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—COOH}$

-  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{NO}_2]$

On l'obtient en dissolvant 2,91g (10 mmoles) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 0,85g (10 mmoles) de  $\text{KNO}_2$  dans 60 mL d'un mélange ( v/v ) eau - éthanol.

A la solution obtenue sont additionnés 2,32g (20 mmoles) de diméthylglyoxime et 1,19g (10 mmoles) de thréonine. La réaction se produit sous agitation et en présence d'une atmosphère riche en oxygène. Un complexe de couleur marron rougeâtre précipite au bout de 4 h environ. Ce dernier est filtré, lavé et séché à l'air libre.

## V.2. Analyse élémentaire des complexes

Les résultats de l'analyse élémentaire rassemblés dans le tableau V. 1 correspondent aux formules brutes des complexes constituant cette série. Le rendement des réactions de synthèse de ces complexes est globalement inférieur à celui de la série étudiée au chapitre IV. Il est en revanche supérieur à celui des complexes synthétisés au chapitre III.

## V. 3. Propriétés physiques des complexes

Comme les complexes des séries précédentes, ces composés solides sont d'une remarquable stabilité à l'air libre, ils se présentent sous forme de poudre brune, brune-roussâtre et parfois brune-rougeâtre. Leur décomposition thermique commence à partir de 250 °C environ.

Les complexes nitro sont peu solubles dans l'eau et dans l'acétone. En revanche, ils manifestent une meilleure solubilité dans le DMF, le DMSO et l'éthanol.

Quant aux complexes à la tyrosine, ils sont dans leur ensemble peu solubles dans l'eau, l'éthanol et l'acétone, et comme tous les autres complexes étudiés dans les

chapitres précédents, ils sont solubles dans le DMF et plus particulièrement dans le DMSO.

Les mesures conductimétriques ont été réalisées à partir des solutions de complexes de concentration de l'ordre de  $10^{-3}$  M, utilisant le DMSO comme solvant.

Les faibles valeurs des conductivités équivalentes molaires relatives aux différents complexes, illustrées par le tableau V.1 indiquent que ces derniers sont des non-électrolytes.

## V. 4. Caractérisation des complexes

### V. 4.1. Spectres IR

Les bandes du spectre IR les plus significatives, pour les acides aminés, la diméthylglyoxime et les complexes, sont données dans le tableau V.2.

Comme dans les spectres des acides aminés étudiés aux chapitres III et IV, aucune vibration d'élongation habituelle de NH n'est affichée par la tyrosine, la valine ou la thréonine dans la région  $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ . En revanche, une faible bande apparaissant dans la zone  $3190-3030\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la fréquence de vibration d'élongation du groupe  $\text{NH}_3^+$  [72].

Dans les complexes à la tyrosine, cette bande est remplacée par une bande intense et large se situant vers  $3210-3190\text{ cm}^{-1}$ , cette dernière correspond à  $\nu(\text{NH}_2)$ . Alors que dans les complexes  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Val})\text{NO}_2]$  et  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{NO}_2]$ , la fréquence de vibration relative au groupe  $\text{NH}_2$  affiche une valeur nettement plus élevée ( $3230\text{ cm}^{-1}$ ). L'observation de ces résultats permet de constater que la bande  $\nu(\text{NH}_2)$  dans les spectres des complexes se situe dans la région des grands nombres d'onde, comparée à  $\nu(\text{NH}_3^+)$  dans les spectres des acides aminés et que ces derniers sont des Zwitterions.

**Tableau V.1.** Résultats de l'analyse élémentaire des complexes

Complexe	Masse molaire	Couleur	P.F.(°C)	R (%)	Analyse élémentaire trouvé (calc.) (%)					$\Lambda^b$ (S.cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> ) Solvant: DMSO
					C	H	N	Co	X <sup>a</sup>	
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Cl].2H <sub>2</sub> O	541,38	Brun-gris	200-240	40	38,1 (37,7)	5,1 (5,3)	12,7 (12,9)	10,3 (10,8)	6,8 (6,5)	9,20
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Br].2H <sub>2</sub> O	585,83	Brun-clair	300-350	35	34,4 (34,8)	4,7 (4,9)	12,1 (11,9)	10,3 (10,0)	13,9 (13,6)	3,35
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> Tyr I]	596,93	Brun-roux	280-300	50	33,8 (34,1)	3,9 (4,1)	11,8 (11,7)	9,9 (9,8)	20,9 (21,2)	18,50
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> Tyr SCN]	527,93	Brun-clair	260-280	60	40,6 (40,9)	4,6 (4,7)	15,9 (15,9)	11,3 (11,1)	6,4 (6,0)	2,15
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> Val NO <sub>2</sub> ]	452,28	Brun-clair	320-340	40	34,1 (34,4)	5,3 (5,5)	18,6 (18,5)	13,2 (13,0)	- -	6,35
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> Thr NO <sub>2</sub> ]	454,25	Brun-roux	220-250	35	31,4 (31,7)	4,9 (5,0)	18,8 (18,6)	12,8 (12,9)	- -	2,25

<sup>a</sup>X= Cl, Br, I, or SCN<sup>b</sup> $\Lambda$  = conductivité équivalente molaire

La valine et la thréonine montrent une bande approximativement à 1618  $\text{cm}^{-1}$ , cette dernière est caractéristique de  $\delta(\text{NH}_3^+)$  [72,73]. Cette bande s'est déplacée dans leurs complexes respectifs à 1625 et 1635  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans les acides aminés, deux absorptions se rapportant aux deux modes de vibrations asymétrique et symétrique sont caractéristiques de l'ion carboxyle  $\text{COO}^-$  [73,74]. La première ( $\nu_{\text{as}}$ ) s'étend de 1625 à 1575  $\text{cm}^{-1}$  et la seconde ( $\nu_{\text{s}}$ ), d'intensité plus forte, de 1425 à 1364  $\text{cm}^{-1}$  (figure V.1).

Dans les complexes à la tyrosine, la bande  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  se situe vers 1589-1560  $\text{cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  dans l'intervalle 1385-1364  $\text{cm}^{-1}$  (figure V.2). Alors que dans  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{HA})\text{NO}_2]$  (HA = Val et Thr),  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  apparaît respectivement à 1574 et 1570  $\text{cm}^{-1}$ , et  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  à 1385 et 1366  $\text{cm}^{-1}$ .

Le glissement de la position des bandes  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  et  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  dans les complexes par rapport aux ligands permet de penser que les aminoacides sont coordonnés au métal [75].

Dans ces mêmes complexes une bande d'absorption de faible intensité aux alentours de 2975  $\text{cm}^{-1}$  serait due à la fréquence de vibration du groupe -CH de la tyrosine [76]. Alors que dans le spectre IR de cette dernière, cette bande est difficilement observable, elle est probablement conjuguée à celle de  $\nu(\text{NH}_2)$ .

La fréquence de vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se situant à 1447  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{H}_2\text{dmg}$  (voir chapitre III et IV) s'est déplacée vers de faibles nombres d'ondes, approximativement à 1418  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes à la tyrosine et vers des hautes fréquences, plus précisément à 1452  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes à la valine et à la thréonine [76,77], ceci montre ainsi que la coordination a eu lieu.

L'abaissement de la fréquence dans les complexes à la tyrosine serait probablement dû à la formation de la liaison hydrogène du groupe OH du cycle benzénique avec le groupe  $\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{H}$  de  $\text{Hdmg}$  en position équatoriale.

Une bande ayant un massif d'absorption intense, qui s'étend de 1155 à 1147  $\text{cm}^{-1}$  est observée dans l'ensemble des complexes. Cette bande est due la vibration

d'élongation de N-O de l'oxime [55,78,79]. Une autre bande fine de forte intensité située entre 750 et 740  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être attribuée à la vibration de déformation de C=N-O [46,78].

Dans le spectre IR de  $\text{H}_2\text{dmg}$  deux bandes d'absorption situées à 980 et 905  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la fréquence de déformation  $\delta(\text{OH})$  du groupe oxime [45]. Dans les complexes, ces deux bandes sont légèrement décalées vers 974 et 878  $\text{cm}^{-1}$ .

Une nouvelle bande fine et de forte intensité qui est absente dans le spectre des ligands apparaît dans les nitro complexes à 509  $\text{cm}^{-1}$  et dans la région 509-515  $\text{cm}^{-1}$  dans les complexes à la tyrosine. Dans une étude IR détaillée sur les cobaloximes menée par Yahazaki et Hohokabé [43], cette bande caractéristique est assignée à la vibration  $\nu(\text{Co-N})$ .

Le complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{SCN}]$  exhibe une bande fine et de forte intensité à 2178  $\text{cm}^{-1}$  assignable à  $\nu(\text{SCN})$  (figure V.3) de l'ion thiocyanate coordonné [40,80].

Les complexes  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Cl}].2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Br}].2\text{H}_2\text{O}$  exhibent une bande d'absorption aux environs de 3210  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est caractéristique de l'eau de cristallisation.. Cette dernière absorbe généralement entre 3550 et 3200  $\text{cm}^{-1}$ [81]

**Tableau V. 2.** Principales bandes d'absorption IR (cm<sup>-1</sup>) des ligands et des complexes

Complexe	$\nu$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	$\delta$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	$\nu$ as (COO <sup>-</sup> )	$\nu$ s (COO <sup>-</sup> )	$\nu$ (C=N)	$\nu$ (NO)	$\delta$ (NO)	$\nu$ (Co-N)	$\nu$ (NCS)
H <sub>2</sub> dmg	-	-	-	-	1447 m	1144 f	1025 f	-	-
Tyr	3190 f	1611 f	1583 f	1364 f					
Val	3090 f	1618 f	1575 m	1425 f	-	-	-	-	-
Thr	3030 f	1618 f	1625 F	1414 f	-	-	-	-	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Cl].2H <sub>2</sub> O	3205 f	1608 f	1589 f	1365 F	1418 f	1155 f	739 F	507 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Br].2H <sub>2</sub> O	3206 f	1612 f	1583 m	1366 F	1418 F	1153 f	741 F	509 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)I]	3210 f	1609 f	1570 f	1385 F	1417 f	1153 f	741 f	511 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)SCN]	3190 f	1609 f	1560 f	1364 f	1415 f	1151 f	741 m	515 F	2178 F
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Val)NO <sub>2</sub> ]	3230 f	1625 f	1574 f	1366 m	1452 F	1144 f	756 m	509 F	-
[Co(Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)NO <sub>2</sub> ]	3230 f	1635 f	1570 m	1385 F	1452 f	1144 f	744 m	509 F	-

Abréviations: F = forte, m = moyenne, f = faible  
s = symétrique, as = asymétrique

**Figure V.1** : Spectre IR de la tyrosine en pastille de KBr

**Figure V.2 :** Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Br}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en pastille de KBr

**Figure V.3 :** Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{SCN}]$ .en pastille de KBr

## V. 4. 2. Spectres électroniques d'absorption

Les spectres électroniques d'absorption des complexes de cobalt ont été enregistrés à la concentration  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le DMSO pour les spectres dans le visible et à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  pour les spectres dans U.V.

Le tableau V.3 regroupe les valeurs des nombres d'onde des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ ) observées et des coefficients d'absorption molaire pour l'ensemble des complexes.

Les spectres électroniques de tous les complexes montrent deux bandes d'absorption, assignées aux transitions d-d (figure V.4) la première, sous forme d'une large bande est observée dans la région  $15.000 - 10.700 \text{ cm}^{-1}$  et la seconde entre  $21.000$  et  $16.800 \text{ cm}^{-1}$ . Elles sont toutes les deux attribuées, respectivement aux transitions  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  et  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ .

Ces bandes d'absorption sont caractéristiques des complexes octaédriques de cobalt(III) à bas spin avec une configuration  $d^6$  [10,82].

Par ailleurs les données spectrales du tableau V.3 montrent que la variation de l'énergie des bandes d-d est en accord avec la série spectrochimique :  $I < Br < Cl \approx SCN$  pour les complexes à la tyrosine.

Dans tous les complexes une bande additionnelle, localisée dans la région  $35.500 - 32.150 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à une transition de transfert de charge  $\pi(L) \rightarrow d(\text{Co})$ .

En se fondant sur les résultats du tableau V.3. on peut constater que le groupe thiocyanate possède la force du champ la plus élevée ( $35.500 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui est conforme à la série spectrochimique des ligands:  $I < Br < Cl < SCN$ .

Dans les deux complexes ayant un même ligand axial  $\text{NO}_2$  et des acides aminés différents, en l'occurrence  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{NO}_2]$  et  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Val})\text{NO}_2]$ , en comparant les valeurs des énergies des transitions d-d, on peut considérer que l'acide Thr possède une force de champ supérieure à Val :  $\text{Val} < \text{Thr}$ .

**Tableau V. 3.** Spectres électroniques d'absorption des complexes en solution dans le DMSO

Complexe	Transition électronique <sup>a</sup> ( $\epsilon$ ) <sup>b</sup>		
	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	$\pi \rightarrow eg$
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Cl].2H <sub>2</sub> O	15.200 (11)	18.250 (49)	34.500 (20300)
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Br].2H <sub>2</sub> O	10.950 (13)	17.300 (77)	32.450 (12770)
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)I]	10.800 (35)	16.700 (210)	32.150 (18100)
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)SCN]	12.700 (710)	17.300 (768)	35.500 (10400)
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Val)NO <sub>2</sub> ]	11.260 (270)	16.800 (350)	28.000 (2820)
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)NO <sub>2</sub> ]	11.760 (200)	21.200 (200)	28.100 (2500)

a: Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)

b: Coefficient d'absorption molaire mol<sup>-1</sup>.L. cm<sup>-1</sup>.

**Figure V.4 :** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Val})\text{NO}_2]$   
dans le DMSO,  $C = 10^{-5}$  M, cuve : 1 cm

### V. 4.3. Spectres RMN-<sup>1</sup>H

Etant donné que les acides aminés sont insolubles dans le DMSO, leurs spectres de RMN-<sup>1</sup>H ont été obtenus à partir des solutions de D<sub>2</sub>O. Il faut signaler aussi que tous les complexes étudiés sont peu solubles voire insolubles dans le D<sub>2</sub>O, par contre la majorité d'entre eux manifestent une solubilité remarquable dans le DMSO. En conséquence leurs spectres de RMN-<sup>1</sup>H ont été réalisés dans ce dernier.

Vu que les acides aminés et les complexes ne sont pas solubles dans un même solvant, il semble à priori difficile de comparer les déplacements chimiques des protons des deux systèmes.

Toutefois, les deux signaux observés à 0,95 et 10,40 ppm dans le spectre RMN-<sup>1</sup>H de H<sub>2</sub>dmg (voir chapitre.III.3), le premier appartenant aux protons du groupe méthyle CH<sub>3</sub> et le second à celui du groupe hydroxyle OH sont fortement déplacés dans les spectres des complexes vers la région des champs faibles (tableau V.4).

Cet important déblindage des protons est généralement observé dans tous les spectres des cobaloximes. Ainsi, dans l'ensemble des complexes à la tyrosine, le déplacement chimique  $\delta$  du à la résonance des protons du groupe méthyle CH<sub>3</sub> se situe approximativement à 2,34 ppm, celui correspondant au signal du groupe hydroxyle OH est localisé à 11,40 ppm.

Dans les deux complexes nitro, le signal de résonance de CH<sub>3</sub> apparaît à des valeurs un peu plus élevées ( $\delta = 2,38$  ppm) et la résonance du proton de OH est de 11,48 ppm.

En comparant les déplacements chimiques du groupe méthyle de l'oxime dans les complexes avec X = Cl, Br et I (tableau V.4), on peut constater que les différents déplacements chimiques sont très peu sensibles à l'effet inductif du ligand axial (X), en revanche, ils semblent plutôt sensibles au volume des ligands, autrement dit à l'effet stérique. Ces conclusions ont été obtenues dans un bon nombre d'études RMN -<sup>1</sup>H sur les alkyles et non alkyles cobaloximes [10,44].

Les résultats de l'analyse élémentaire et les études spectrométriques prédisent que les complexes synthétisés correspondent aux formules  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{X}]$  et  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{HA})\text{NO}_2]$ . Ces complexes ont par ailleurs une structure géométrique semblable à celle des complexes des séries étudiées aux chapitres III et IV.

**Tableau V 4.** Déplacements chimiques  $\delta$  des protons de  $\text{H}_2\text{dmg}$  dans les complexes

Complexe	$\delta$ ( $\text{CH}_3$ )	$\delta$ (OH)
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Cl}].2\text{H}_2\text{O}$	2,32	11,40
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Br}].2\text{H}_2\text{O}$	2,34	11,40
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{I}]$	2,34	-
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{SCN}]$	2,38	-
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Val})\text{NO}_2]$	2,38	11,48
$[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{NO}_2]$	2,38	11,48

## V. 5. Comportement électrochimique des complexes (Voltamétrie cyclique)

Le comportement électrochimique des complexes en solution dans le DMSO a été étudié par voltamétrie cyclique dans un domaine de potentiel compris entre + 1 et - 1,6 V.

Le voltamogramme cyclique de l'iodo complexe est caractérisé par cinq processus redox : I, II III, IV et V (figure V.5). En revanche, tous les autres complexes affichent quatre processus. Les trois premiers (I, II et III) correspondent à des oxydations, alors que les systèmes redox IV et V apparaissent comme des processus de réduction.

Les potentiels redox, les paramètres  $\Delta E_p$  et  $i_{pa}/i_{pc}$  sont classés dans le tableau V. 5. L'observation des résultats contenus dans ce dernier atteste que le comportement électrochimique de ces complexes présente une importante similitude avec celui des complexes de cobalt(III) étudiés dans des travaux antérieurs [32].

### - Complexes $[Co (Hdmg)_2(Tyr)X].nH_2O$ (X = Cl, Br, I ou SCN)

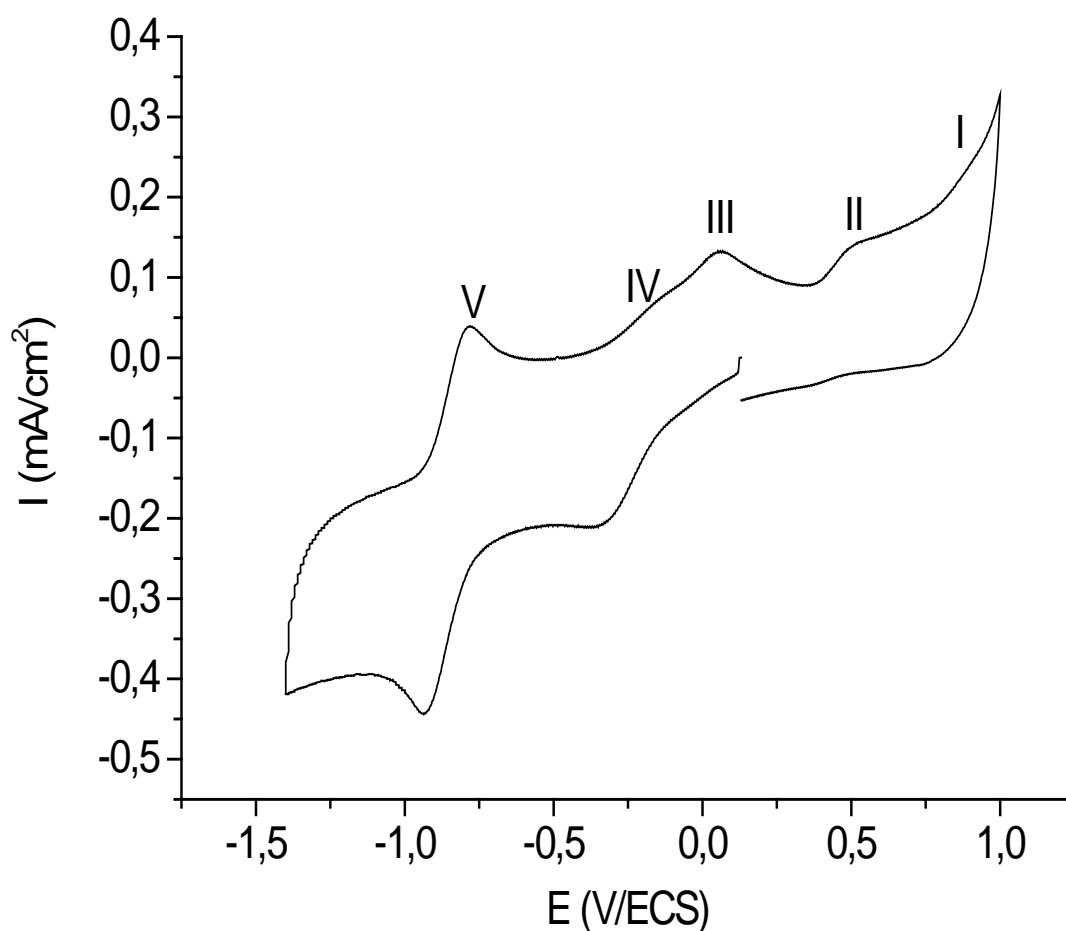
Dans cette série de complexes, une vague d'oxydation (processus I) est observée entre + 0,74 et + 0,92 V. Cette vague est bien définie dans les chloro et bromo complexes et apparaît à peu près à la même valeur de potentiel que celle correspondant au ligand Hdmg. Elle peut ainsi être attribuée à une oxydation irréversible du groupe Hdmg [83]. Toutefois, cette vague est très faible dans les complexes iodo et thiocyanato et ce à toutes les vitesses de balayage.

Une seule vague d'oxydation se rapportant au processus II ( $E_{pa} = + 0,1$  V) caractérise les chloro et bromo complexes. Cette vague pourrait être le résultat d'un processus redox ayant pour origine les deux ions halogénures. Alors que, dans les voltamogrammes des complexes iodo et thiocyanato deux processus anodiques ont lieu (II et III).

La première vague d'oxydation s'affiche à + 0,2 V et la seconde à + 0,5 V.

Dans le cas de l'iodo complexe, cette observation indique que les deux processus (II et III) sont associés à l'oxydation du ligand iodure dans le complexe. En fait, l'ion I<sup>-</sup> subit deux étapes d'oxydations successives [84].

Le processus IV est représenté par une paire de pics irréversibles chimiquement correspondant au couple Co(III)/Co(II) et centrée respectivement à - 0,41; - 0,30 et - 0,25 V pour les complexes chloro, bromo et iodo. Alors que pour le complexe [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Tyr)SCN] la vague d'oxydation est mal résolue.



**Figure V 5.** Voltammogramme du complexe [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Tyr)I]. Electrode en carbone Vitreux (électrolyte support : NaClO<sub>4</sub> 0.1M), T=20 °C

L'irréversibilité observée peut-être attribuée à une faible vitesse de réaction à l'électrode du couple Co(III)/Co(II).

Pour cette série, les valeurs de  $\Delta E_p$  se situent entre 210 et 140 mV à toutes les vitesses de balayage et le rapport  $i_{pa}/i_{pc}$  est bien inférieur à l'unité, ce qui met ainsi en évidence l'irréversibilité chimique du couple.

Tandis que le couple redox Co(II)/Co(I) correspondant au processus V montre une réversibilité chimique évidente car le rapport du potentiel du pic anodique à celui du pic cathodique est très proche de l'unité. Cependant, le couple se caractérise par un lent transfert d'électron ( $\Delta E_p = 200 - 140$  mV). Ces résultats électrochimiques corroborent ceux établis par G. Marzilli [85] sur le complexe  $[Co(Hdmg)_2(Py)Cl]$ .

Ce qui caractérise l'étude voltamétrique de ce type de complexes est la relative insensibilité du couple redox Co(II)/Co(I) au ligand axial. De plus, l'invariance de la position du pic cathodique correspondant à la réduction de Co(II) en Co(I) est la conséquence de la faible interaction du ligand axial dans le complexe de cobalt(II) qui est considéré comme étant pentacoordiné. Cette observation a été faite par Schneider et al [86] et Endicott et al [87].

La très faible invariance de la position du pic anodique correspondant à l'oxydation de Co(I) en Co(II) est attribuée à la perte totale du ligand axial durant la formation du complexe de Co(I) [64,88].

#### - Complexes $[Co(Hdmg)_2(HA)NO_2]$ (HA = Val ou Thr)

Le comportement voltamétrique de ces deux complexes ressemble à celui de ceux étudiés ci-dessus. Cependant, ces composés subissent la réduction du Co(III) au Co(II) à des potentiels plus négatifs comparés aux complexes halogénés ou thiocyanato. De plus, la vague correspondant à la réduction Co(III)  $\rightarrow$  Co(II) est bien aplatie et celle d'oxydation de ce même couple est aussi absente, confirmant ainsi son caractère irréversible.

**Tableau V 5.** Résultats de la voltamétrie cyclique des complexes ( $\sim 10^{-3}M$ ) dans le DMSO ( $NaClO_4$  0,1 M) à T = 20 °C.

Complexe	Couple redox	Epc [V]	Epa [V]	$\Delta E_p$ [mV]	Ipa/ipc
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Cl].2H <sub>2</sub> O	Co(III)/Co(II)	-0,52	-0,31	210	-
	Co(II)/Co(I)	-0,95	-0,81	140	0,95
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)Br].2H <sub>2</sub> O	Co(III)/Co(II)	-0,40	-0,20	200	-
	Co(II)/Co(I)	-0,95	-0,75	200	0,95
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)I]	Co(III)/Co(II)	-0,32	-0,18	140	-
	Co(II)/Co(I)	-0,94	-0,80	140	-0,95
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Tyr)SCN]	Co(III)/Co(II)	-0,33	-	-	-
	Co(II)/Co(I)	-0,94	-0,80	140	-0,90
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Val)NO <sub>2</sub> ]	Co(III)/Co(II)	-0,70	-0,49	210	-
	Co(II)/Co(I)	-0,94	-0,82	120	1,0
[Co (Hdmg) <sub>2</sub> (Thr)NO <sub>2</sub> ]	Co(III)/Co(II)	-0,72	-0,50	220	-
	Co(II)/Co(I)	-0,95	-0,83	120	0,90

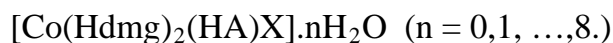
$V_b = 400 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$

$E_{pc}$  et  $E_{pa}$ : potentiels de pics cathodique et anodique

# **CONCLUSION**



Dans ce travail, nous avons effectué la synthèse de trois séries de complexes de cobalt(III) avec la diméthylglyoxime, des acides aminés et des halogènes ou des pseudo-halogènes ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) de formule générale :



- HA = Ala, Thr ou His; X = Cl, Br, I ou SCN
- HA = Gly, Ser, Cys ou Cys-Cys; X = Cl, Br, I ou SCN
- HA = Tyr, Val, Thr ; X = Cl, Br, I, SCN ou  $\text{NO}_2$

Ces complexes sont solides de couleur plus ou moins brune. La détermination de leur conductivité révèle qu'ils sont dans leur ensemble non électrolytes.

L'étude structurale fondée sur la spectrométrie IR a permis de mettre en évidence la coordination de la fonction oxime de la diméthylglyoxime et de  $\text{NH}_2$  des acides aminés par l'atome d'azote et également la présence du groupe carboxyle dans les complexes.

L'interprétation des spectres électroniques d'absorption nous a permis également d'observer les différentes transitions d-d qui sont caractéristiques des complexes à géométrie octaédrique.

Par ailleurs, la RMN- $^1\text{H}$  a montré sans ambiguïté la présence des groupes méthyle et hydroxyle de la diméthylglyoxime dans les complexes. Elle a permis aussi d'observer les signaux des différents protons des acides aminés (histidine et alanine) contenus dans les complexes.

L'étude thermogravimétrique différentielle portant sur tous les composés de la première série nous a conduit à classer les halogènes dans l'ordre croissant de leur force de liaison avec l'ion  $\text{Co}^{3+}$  :  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ .

La position de l'ion thiocyanate dans l'ordre établi pour les complexes avec l'alanine, la thréonine ou l'histidine est plus ou moins variable, elle est probablement

déterminée par l'existence d'une liaison hydrogène entre cet ion et le ligand en position équatoriale.

Les calculs stoechiométriques de la perte de masse ont montré que la pyrolyse de l'histidine s'est déroulée en plusieurs dégradations successives, alors que celle de l'alanine ou de la thréonine s'est plutôt produite en une ou deux étapes. De plus, l'élimination de la première molécule de diméthylglyoxime a eu lieu bien après celle des acides HX et des acides aminés HA.

L'étude par la voltamétrie cyclique des complexes de la deuxième et de la troisième série étudiés aux chapitres III et IV a révélé la présence de vagues cathodiques correspondant aux réductions  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$  et de vagues d'oxydations  $\text{Co(I)} \rightarrow \text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ . Ces vagues sont d'ailleurs observées dans tous les voltamogrammes des cobaloximes et des composés cobalamines.

Le couple redox  $\text{Co(III)/Co(II)}$  manifeste un comportement irréversible avec un transfert mono-électronique, tandis que le couple  $\text{Co(II)/Co(I)}$  est réversible.

Dans certains complexes, particulièrement ceux avec l'ion thiocyanate, le rapport  $i_{pa}/i_{pc}$ , calculé pour le couple  $\text{Co(II)/Co(I)}$  est bien en dessous de l'unité; cette valeur peut probablement s'expliquer par le fait qu'au niveau de l'électrode une réaction chimique est couplée à la réaction électrochimique.

La comparaison des valeurs des potentiels des couples redox de cette classe de composés avec celles observées dans des alkyles cobaloximes montre qu'elles sont moins négatives, ce qui est dû à leur faible caractère basique.

Comme de nombreuses cobaloximes, ces composés exhibent une faible vitesse de transfert d'électron pour les deux couples  $\text{Co(III)/Co(II)}$  et  $\text{Co(II)/Co(I)}$ . Ceci est peut-être dû à la forte liaison des ligands (base de Lewis) à l'ion  $\text{Co}^{3+}$ .

Dans tous les complexes, le couple  $\text{Co(III)/Co(II)}$  manifeste une sensibilité et le couple  $\text{Co(II)/Co(I)}$  une insensibilité à la nature des différents ligands axiaux, ce phénomène est souvent décrit dans l'électrochimie des complexes de cobalt.

Dans l'ensemble des complexes halogénés étudiés aux chapitres IV et V, les potentiels de réduction des couples redox Co(III)/Co(II) diminuent avec l'électronégativité des halogènes, autrement dit dans l'ordre: Cl, Br, I.

Néanmoins, si on considère une série avec un même halogène ou pseudo-halogène et des acides aminés différents, les valeurs des potentiels de réduction du même couple sont parfois variables. Ceci est probablement dû aux liaisons hydrogène entre certains acides aminés et le ligand en position équatoriale. Il paraît ainsi difficile de comparer l'influence des acides aminés sur les potentiels de réduction du couple Co(III)/Co(II).

L'examen des différents résultats, de l'analyse élémentaire, des méthodes spectrométriques, des études thermogravimétrique et électrochimique montre que les complexes synthétisés présentent des propriétés physico-chimiques et un comportement électrochimique assez proches..

Enfin, nous pensons que les résultats obtenus dans ce travail peuvent contribuer à corréler la structure des complexes et leur activité biologique.



# **BIBLIOGRAPHIE**

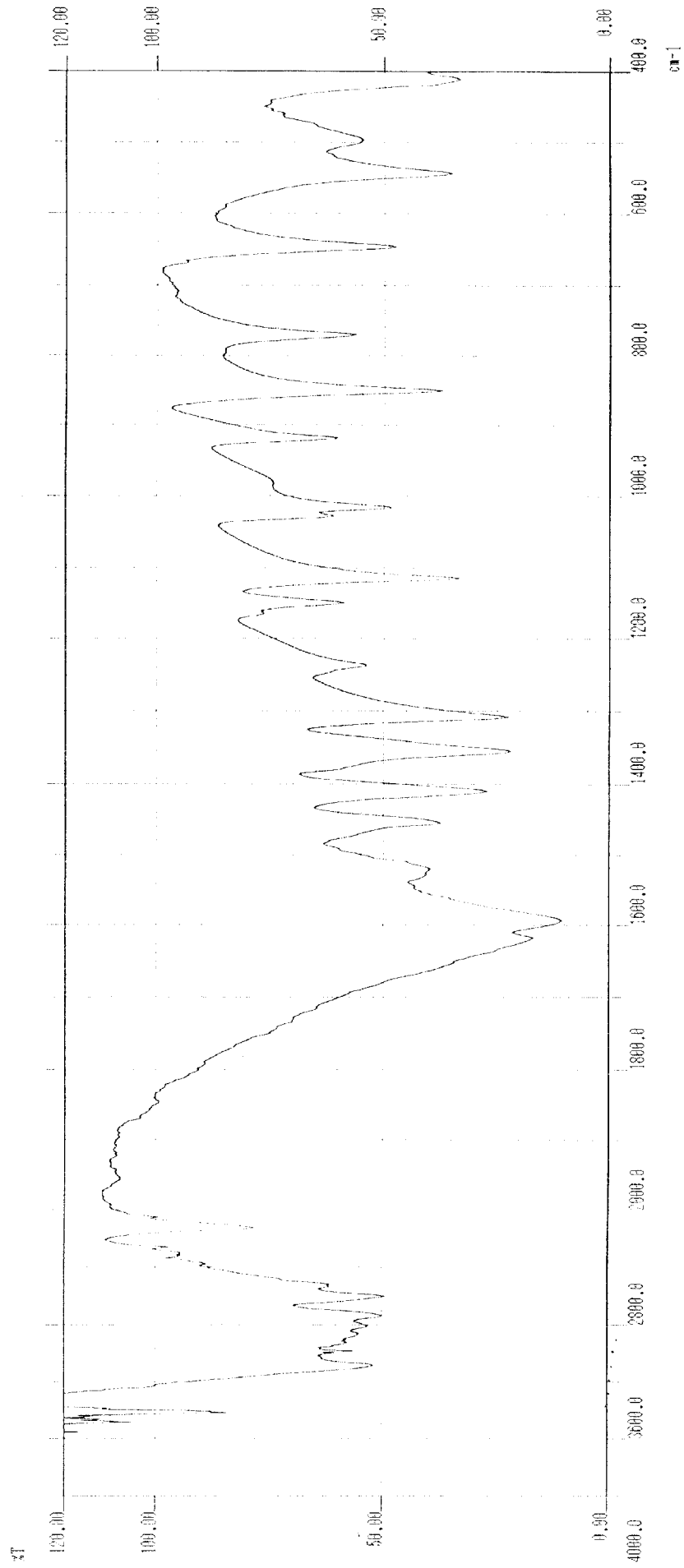


- [1] H. A. Harper, V. W. Rodwell, P. A. Mayes, « *Précis de Biochimie* », 5 ed. Française, Les Presses de l'Université de Laval, Québec, 1982
- [2] D. C. Hodgkin, J. Lindsey, R. A. Sparks, K. N. Trueblood, J. G. White, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, 266 (1962) 494
- [3] H. Barker, H. Weissbach, R. D. Smith, *Proc. Natl. Acad. Sc. U. S. A.*, 44 (1958) 1093.
- [4] J. J. R. Frausto Da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the elements, The Inorganic Chemistry of life*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [5] J. M. Pratt, *Departement of Chemistry, University of Witwatersrand*, 1 Jan Smuts Juannesburg (2001), South Africa
- [6] J. M. Pratt, in: *Dolphin (Ed), B<sub>12</sub>, I*, Wiley, New York (1982) 325.
- [7] A. Tefferi, R. K. Pruthi, *Mayo Clin. Proc.*, 69 (1994) 181.
- [8] J. M. Wood, D. G. Brown, *Struct. Bonding (Berlin)*, 11 (1972) 47.
- [9] H. Savage, P. Lindley, J. Finney, P. Timmins, *Acta Cris. B* 43 (1987) 280.
- [10] M. Rossi, J. Glusker, L. Randaccio, M. Summers, P. Toscano, L. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1729.
- [11] T. G. Pagaano, L. G. Marzilli, M.M. Flocco, C. Tsai,, H. L. Carrell, J. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 531.
- [12] N. Bresciani-Pahor, M. Forcatin, L. G. Marzilli, L. Randaccio, M. Summers, *Coord. Chem. Rev.*, 63 (1985) 1.
- [13] G. Costa, G. Mestroni, E. de Savorgani, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 323.
- [14] Y. Ohasi, Y. Sasad, Y. Tashiro, Y. Ohgo, S. Takeuchi, J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 46, (1973) 2589.
- [15] L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor, P. J. Toscano, L. G. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7372.
- [16] L. G. Marzilli, M. F. Summers, J. H. Ramsden, N. Bresciani-pahor, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 511 (1984).
- [17] a) J. Toscano, L. G. Marzilli, *Prog. Inorg. Chem.*, 31, (1984) 105.  
b) M. Hoshino, S. Konishi, Y. Terai, M. Imamura, *Inorg. Chem.*, 21, (1982) 89.
- [18] A. V. Ablov, *Doklady Akad Nauk, SSR*, 97 (1954) 1019.
- [19] Z. Finta, Cs. Varhelyi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 2199.
- [20] Y. Ohashi, Y. Sasada, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 50 (1977) 1710.
- [21] G. N. Schrauzer, J. Kohnle, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3056.
- [22] G. N. Schrauzer, *Accounts Chem. Res.*, 1 (1968) 97.

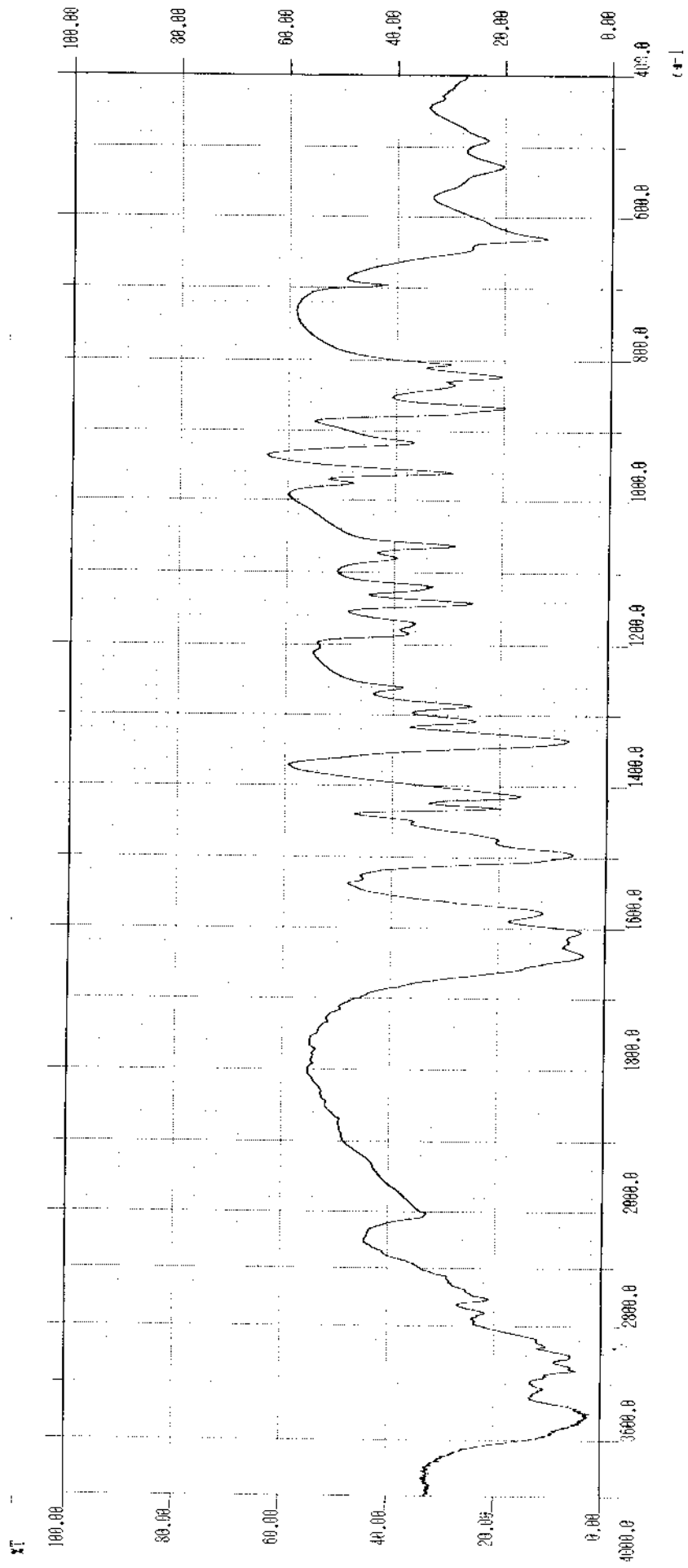
- [23] L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor, E. Zangrando, L. G. Marzilli, *Chem. Soc. Rev.*, 18 (1989) 225.
- [24] G. Tauzher, R. D. Garlatti, G. Costa, *Inorg. Chim. Acta*, 75 (1983) 145.
- [25] L. G. Marzilli, P. J. Toscano, J. H. Ramsden, L. Randaccio, N. Bresciani-Pahor, *Adv. Chem. Ser.*, 196 (1982) 85.
- [26] M.F. Summers, P. J. Toscano, N. Bresciani-Pahor, G. Nardin, L. Randaccio, L. G. Marzilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6259.
- [27] N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio L. G. Marzilli, P. J. Toscano, A.C. Sandercock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 129.
- [28] G. N. Schrauzer, L. P. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2997.
- [29] C. M. Elicott, E. Hershanhart, R. G. Finke, B. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5558.
- [30] E. Ngameni, A. Nassi, J. Ngoumé, M. M. Bélombé, R. Roux, *Electrochim. Acta.*, 40 (1995) 2533.
- [31] D. Lexa, J. M. Saveant, *Accts Chem. Rev.*, 16 (1983) 235.
- [32] R. Seeber, W. O. Parker, P. A. Marzilli, L. G. Marzilli, *Organometallics*, 8 (1989) 2377.
- [33] Varhelyi, J. Zsako, G. Liptay, S. M. Somay, *Rev. Roum. Chim.*, 30 (1985) 695.
- [34] T. M. Brown, A.T. Dronsfield, J. H. Fowler, S. W. Hill., *Inorg. Chim. Acta.*, 299 (2000) 277.
- [35] K. L. Brown, G. N. Jang, R. Segal, K. Rajeswar, *Inorg. Chim. Acta.*, 128 (1987) 197.
- [36] S. Geremia, L. Randacio, E. Zaanrando, L. Atolini, *J. of Organometallic Chemistry*, 425 (1992) 131.
- [37] Z. Finta, Cs. Varhelyi, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 36 (1974) 2199.
- [38] A. J. Bard, L. R. Faulkner, « *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications* » Masson, Paris (1983).
- [39] L. J. Bellamy « *the Infrared Spectra of Complexes Molecules* “ 3<sup>rd</sup> Edn. Wiley, New York, p .226 (1975)
- [40] K. Nakamoto « *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, 3<sup>rd</sup> Edn. Wiley, New York, p. 273 (1972).
- [41] R. K. Ray, G. B. Kauffman, *Polyhedron*, 18 (1994) 2591.
- [42] G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 602.
- [43] N. Yamazaki, Y. Hohokabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 44 (1971) 63.
- [44] D. C. Ware, D. S. Mackie, P. J Brothers, W. A. Denny, *Polyhedron*, 12 (1993) 1371.
- [45] V. V. Ramanujan, V. Alexander, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3124.

- [46] M. Mohapatra, V. Charkravortty, K. C. Dash, *Polyhedron*, 1 (1989) 1509.
- [47] A. Adkhis, O. Benali-Baitich, M. A. Khan, G. Bouet, *Synth. React. Met.-Org. Chem.*, 30 (2000) 1849.
- [48] A.B. P. Lever « *Inorganic Electronic Spectroscopy* » 2<sup>rd</sup>.Edn. Elsevier, Amsterdam, p. 473 (1984).
- [49] J. Earl, Starr, M. Naidoo, A. T. Hutton, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.*, 526 (1996) 321.
- [50] V. X. Jin, J. D. Ranford, *Inorg Chim. Acta*, 304 (2000) 38.
- [51] Cs. Varehlyi, J. Zsako, G. Liptay, *J. Thermal. Anal.*, 32 (1987) 785.
- [52] A. P. Rollet, R. Bouaziz, « *Analyse Thermique* » Tome 2 (1972) 363, Paris.
- [53] J. K. Das, K. C. Dash, *Polyhedron*, 4 (1985) 1109.
- [54] V. K. Saxena, M. Gupta, M. N. Srivastava, *Synt. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 26 (1996) 166.
- [55] V. A. Alexander, *Inorg. Chim. Acta.*, 204 (1993) 109.
- [56] M. Mohapatra, V. Chakravorty, K. C. Dash, *Polyhedron*, 8, 2 (1989) 1509.
- [57] A. Adkhis, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, A. Kadri, M. A. Khan, G. Bouet, *Synt. React. Met.-Org. Chem.*, 33 (2003) 35.
- [58] M. Hvastijova, J. Kohout, J. Kozisek, L. Jager, J. G. Diaz, *Polyhedron*, 19 (2000) 1021.
- [59] Y. Go, *Polyhedron*, 15, 22 (1996) 3933.
- [60] M. Yamazuki, Y. Hohokabe, *Bull. of Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 63.
- [61] D. C. Ware, D. S. Mackie, W. R. Wilson, W. A. Denny, C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 1171.
- [62] E. L. Starr, M. M. Naidoo, A. T. Hutton, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.*, 526 (1996) 321
- [63] D. C. Ware, D. S. Mackie, P. J. Brothers, W. A. Denny, *Polyhedron*, 12 (1993) 1371.
- [64] V. Alexander, V. V. Ramanujam, *Inorg. Chim. Acta*, 156 (1989) 125.
- [65] V. Alexander, *Inorg. Chim. Acta*, 163 (1989) 25.
- [66] E. Ngameni, A. Nassi, J. Ngoume, M. Mégnamisi- Bélombé, R. Roux, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2533.
- [67] E. Ngameni, A. Nassi, J. Ngoume, M. Mégnamisi-Bélombé, R. Roux, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 2571.
- [68] C. K. Njue, B. Nuthakki, A. Vaze, J. M. Bobbitt, J. F. Rusling, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 733.

- [69] G. Costa, A. Puxeddu, Rersenhofer, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 36 (1970) 1065.
- [70] A. Gerli, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 1152.
- [71] G. Costa, A. Puxeddu, G. Tauzher, *Inorg. Nucl. Chem Lett.*, 4 (1968) 319.
- [72] A. Adkhis, O. Benali-Baitich, M. A. Khan, G. Bouet, accepté à J. Soc. Alger. Chim.
- [73] D. Garfinkel, J. T. Edsall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3807.
- [74] N. Yanagihara, Y. Yumoto, K. Arai, K. Kawabe, Y. Kojima, *Polyhedron*, 19 (2000) 1311.
- [75] V. X Jin, J. D. Ranford, *Inorg. Chim. Acta*, 304 (2000) 38.
- [76] R. K. Ray, G. B. Kuffman, *Polyhedron*, 18 (1994) 2591.
- [77] Y. Gok, *Polyhedron*, 22 (1996) 3940.
- [78] E. J. Starr, M. Naidoo, A. T. Hutton, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.*, 526 (1996) 321.
- [79] D. Cupertino, M. Mc.Patlin, A. M. Zissimos, *Polyhedron*, 20 (2001) 3239.
- [80] D. Xu, J. Gu, L. Xu, K. Liaaang, Y. Xu, *Polyhedron*, 17 (1998) 231.
- [81] D. Singh, V. B. Rana, *Polyhedron*, 14 (1995) 2901
- [82] Y. Yamano, I. Masuda, K. Shinra, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 44 (1971) 1581.
- [83] Y. Hisaeda, T. Nishioka, Y. Inoue, K. Asada, T. Hayashi, *Coord. Chem. Rev.*, 198 (2000) 21.
- [84] E. Ngameni, J. Ngoune, A. Nassi, M. Megnamisi, R. Roux, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 2571.
- [85] A. Gerli, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 1152.
- [86] P. W. Schneider, P. F. Phelan, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 77.
- [87] J. F. Endicott, J. Lilie, J. M. Kuszaj, B. S. Ramaswamy, W. G. Schmonsees, M. G Simic, M. D. Glick, D. P. Rillema, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 429.
- [88] D. Faure, D. Lexa, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, 140 (1982) 269.



**Figure III.1:** Spectre IR de l'alanine en pastille de KBr



**Figure III.2 : Spectre IR de l'histidine en pastille de KBr**

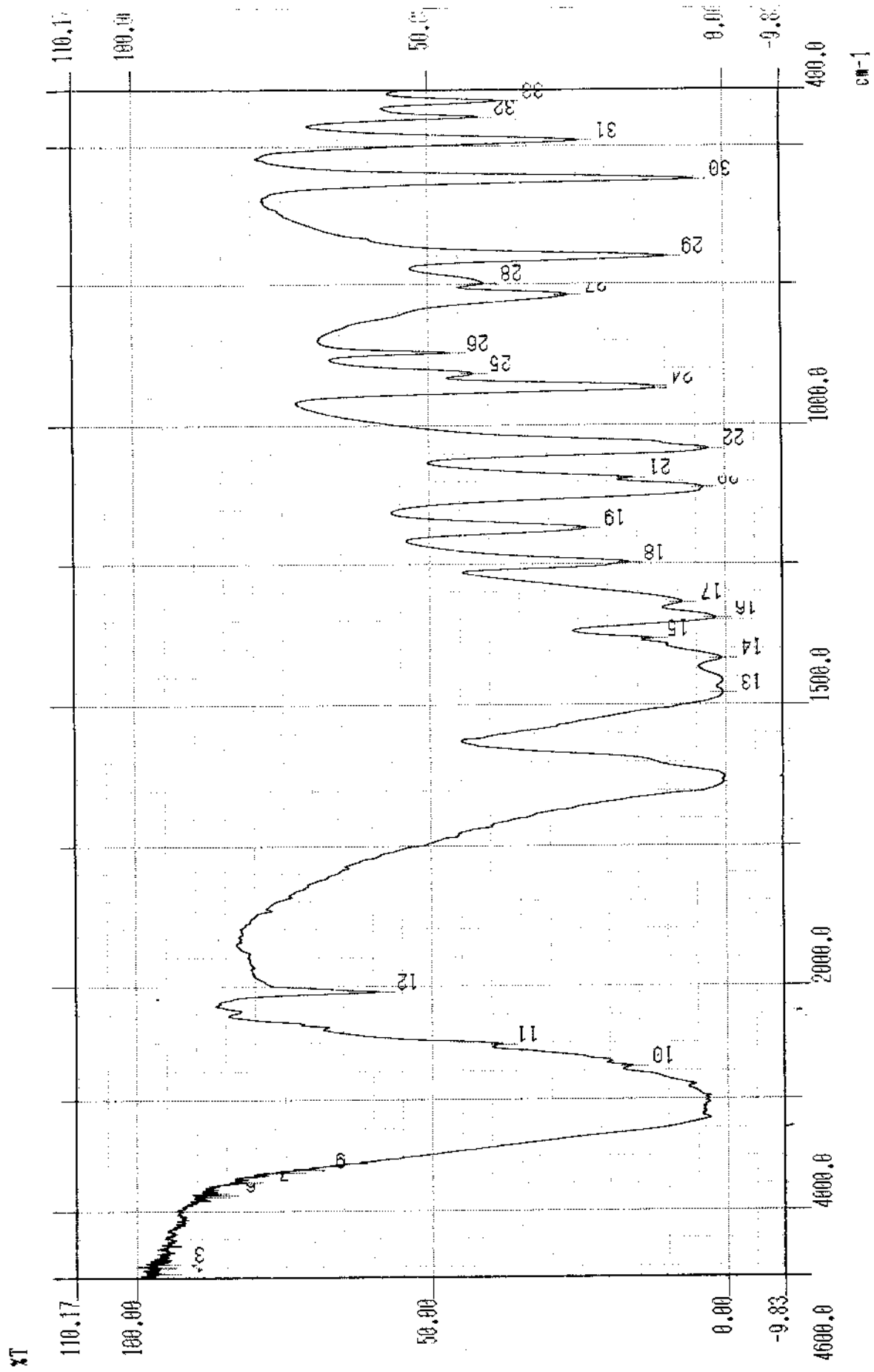
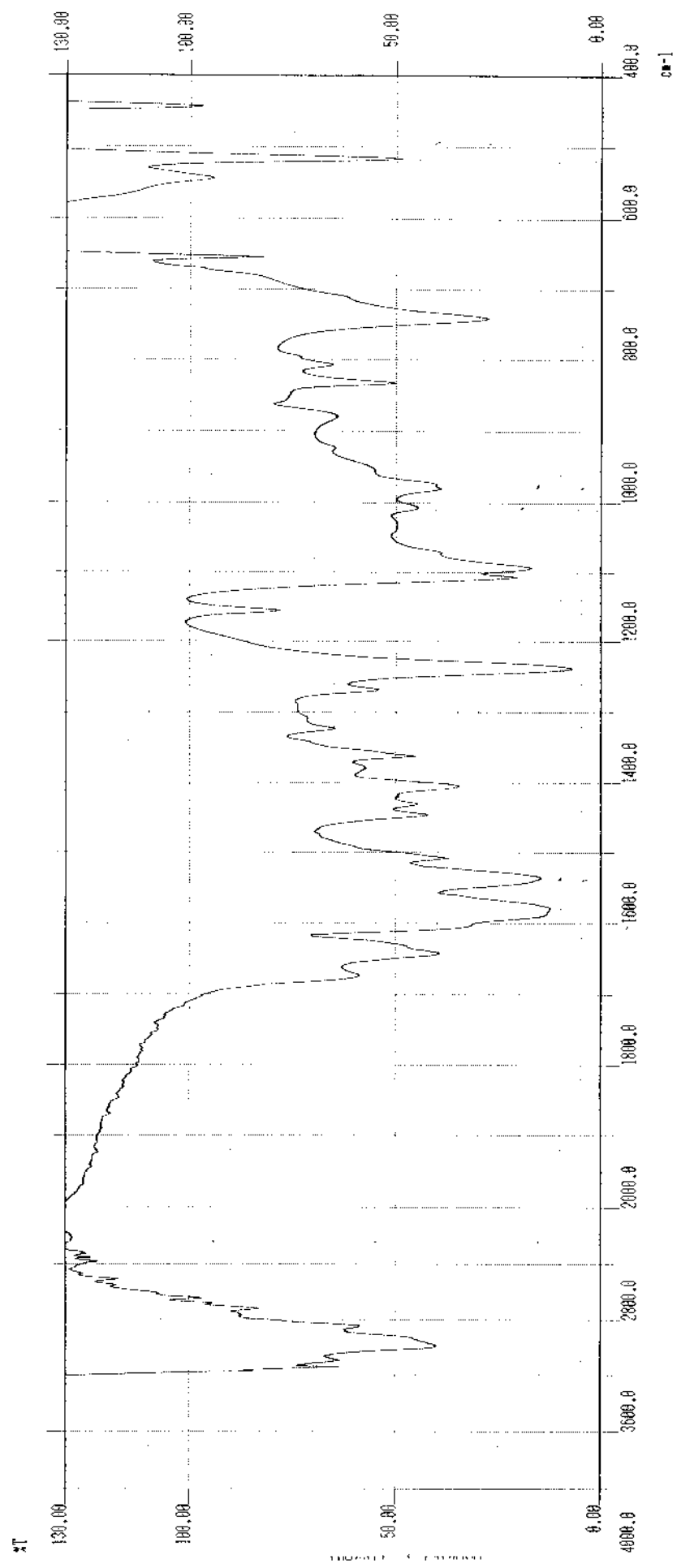
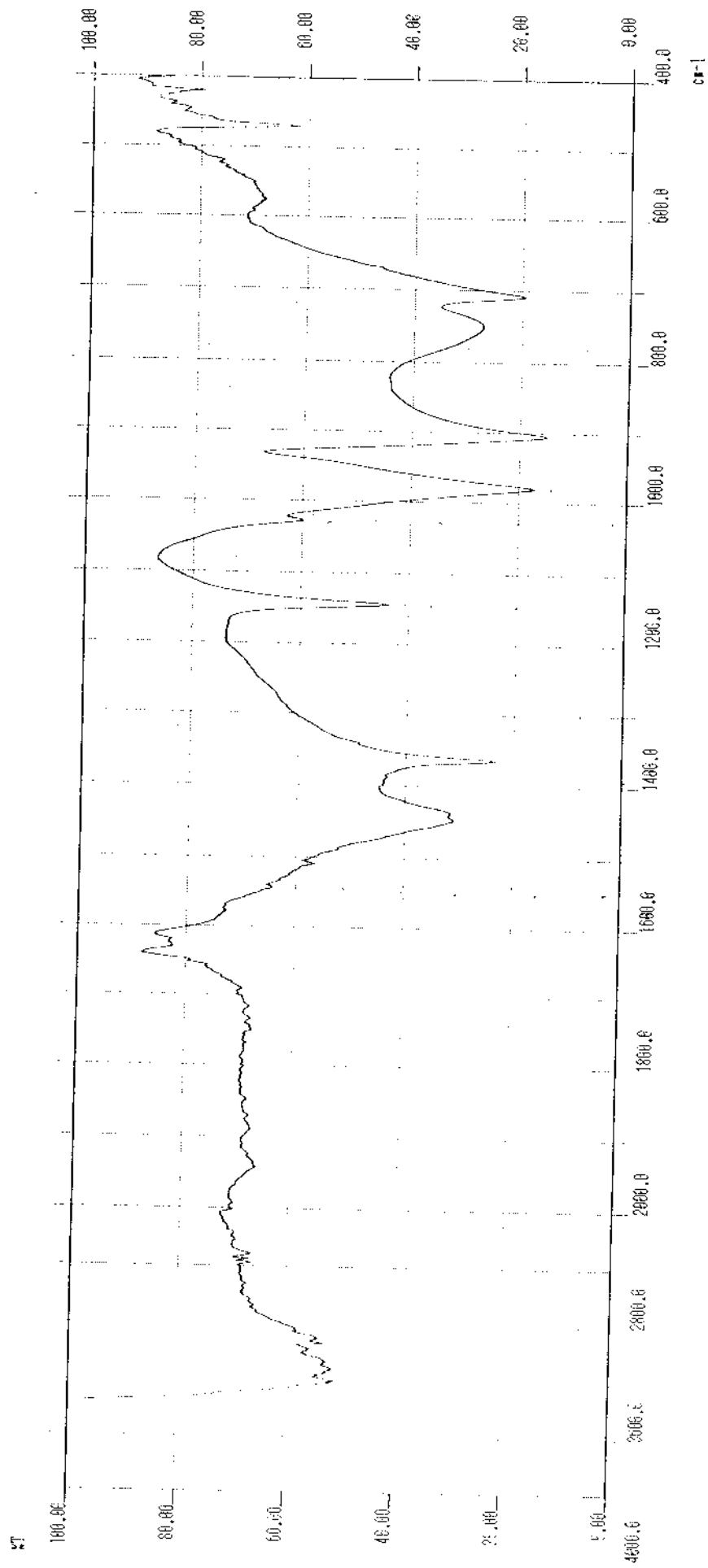


Figure III.3 : Spectre IR de la thréonine en pastille de KBr



**Figure III.4 :** Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en pastille de KBr



**Figure III.5:** Spectre IR de la diméthylglyoxime en pastille de KBr

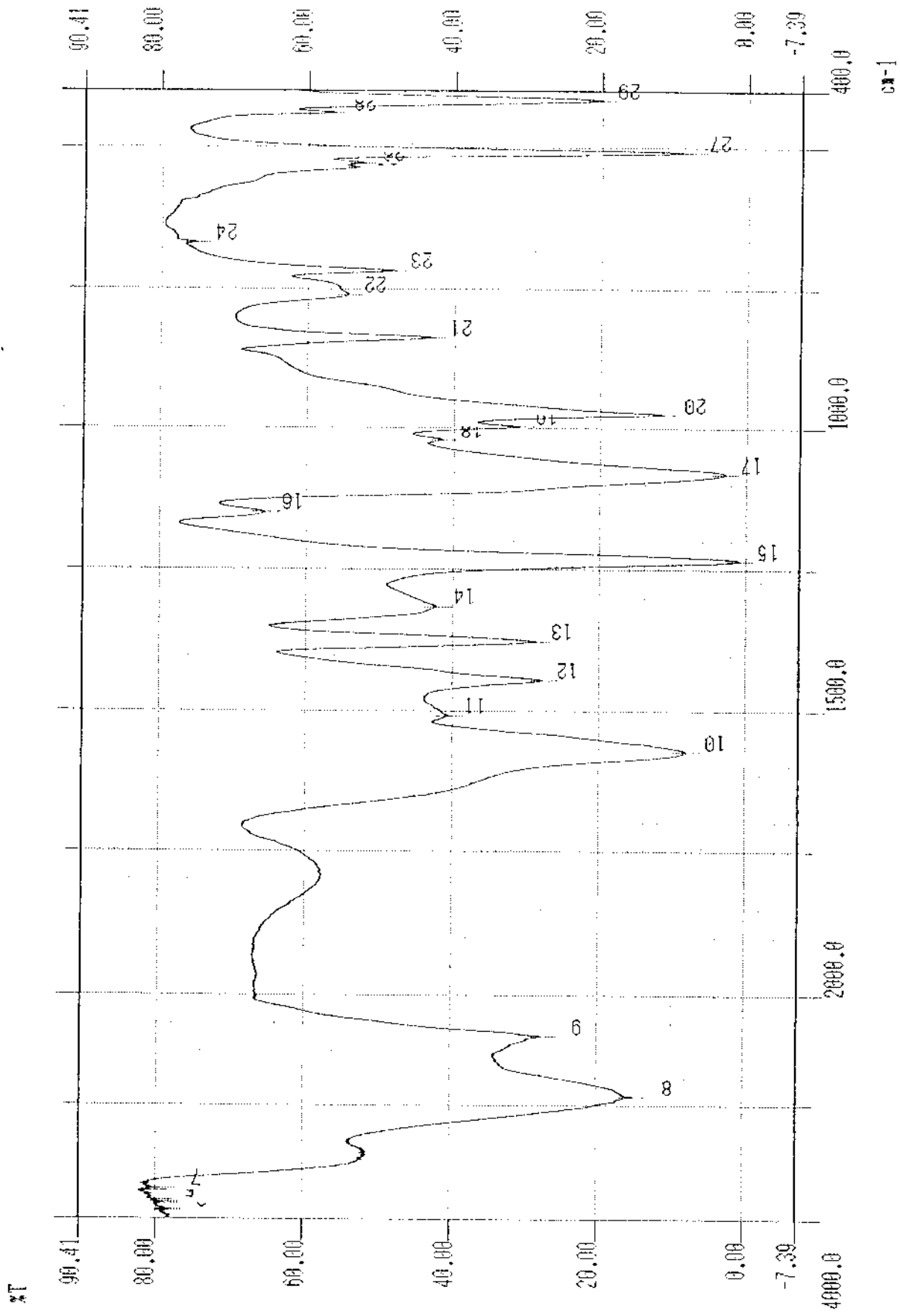
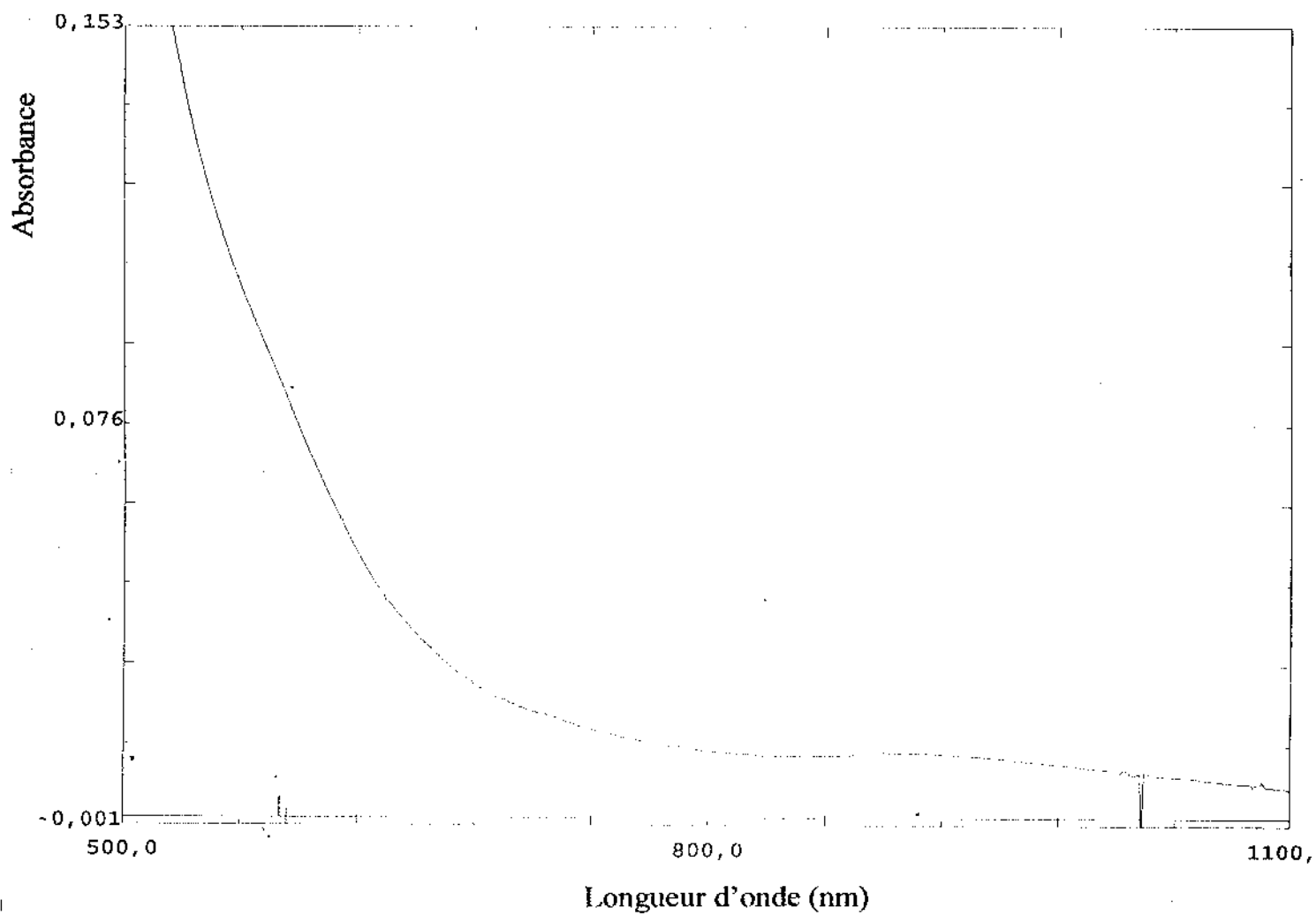
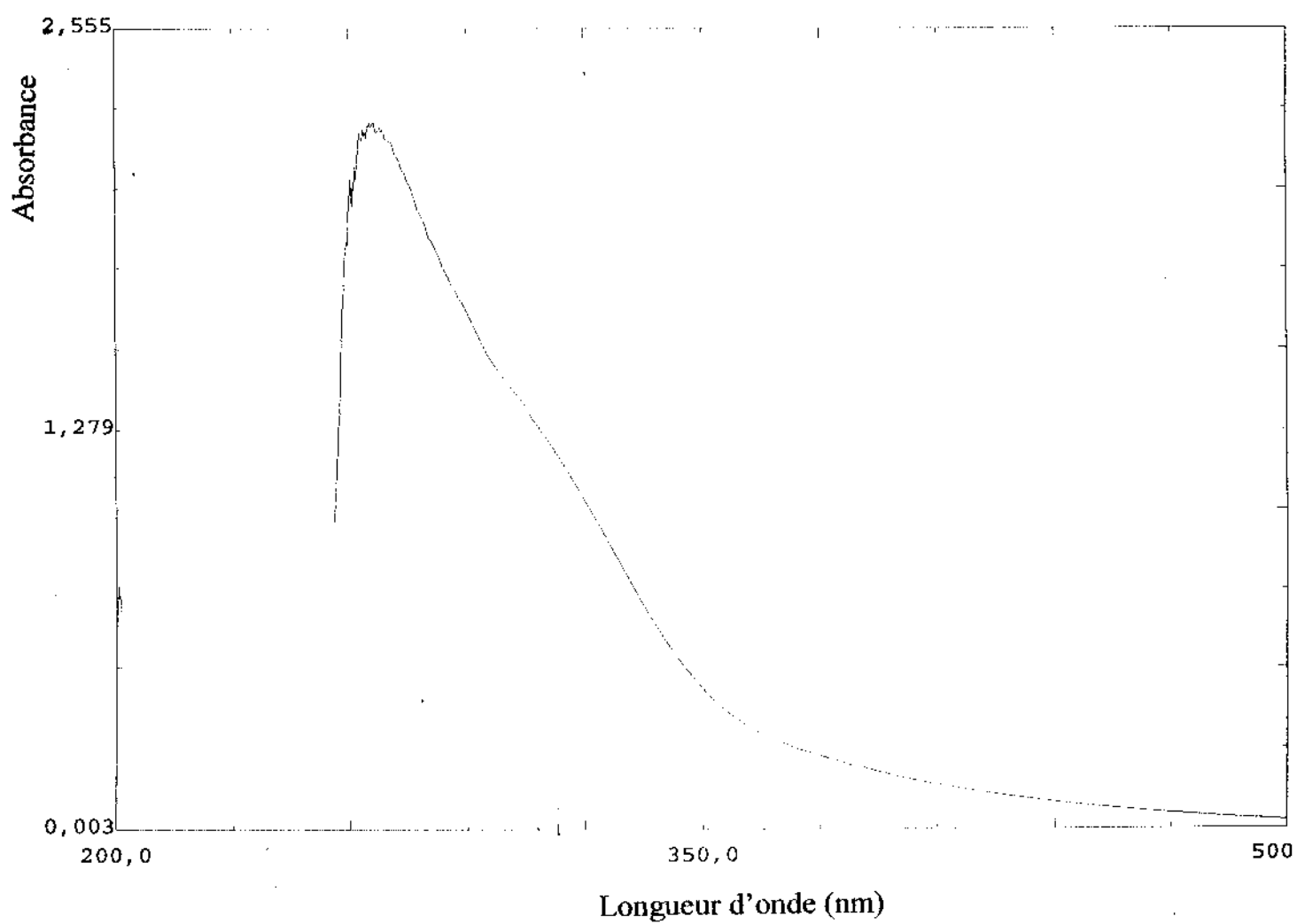


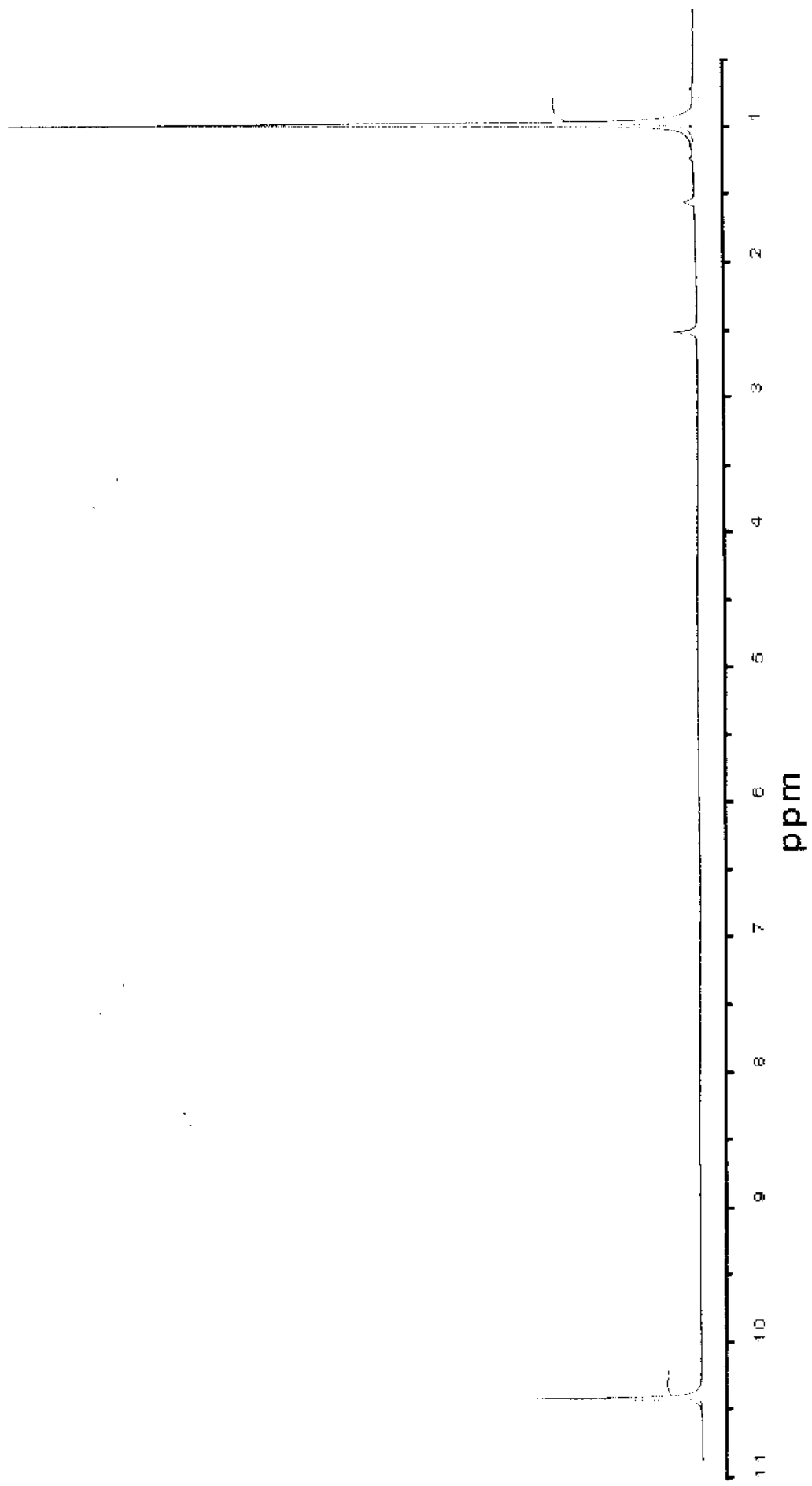
Figure III.6 : Spectre IR du complexe [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Ala)Cl] en pastille de KBr



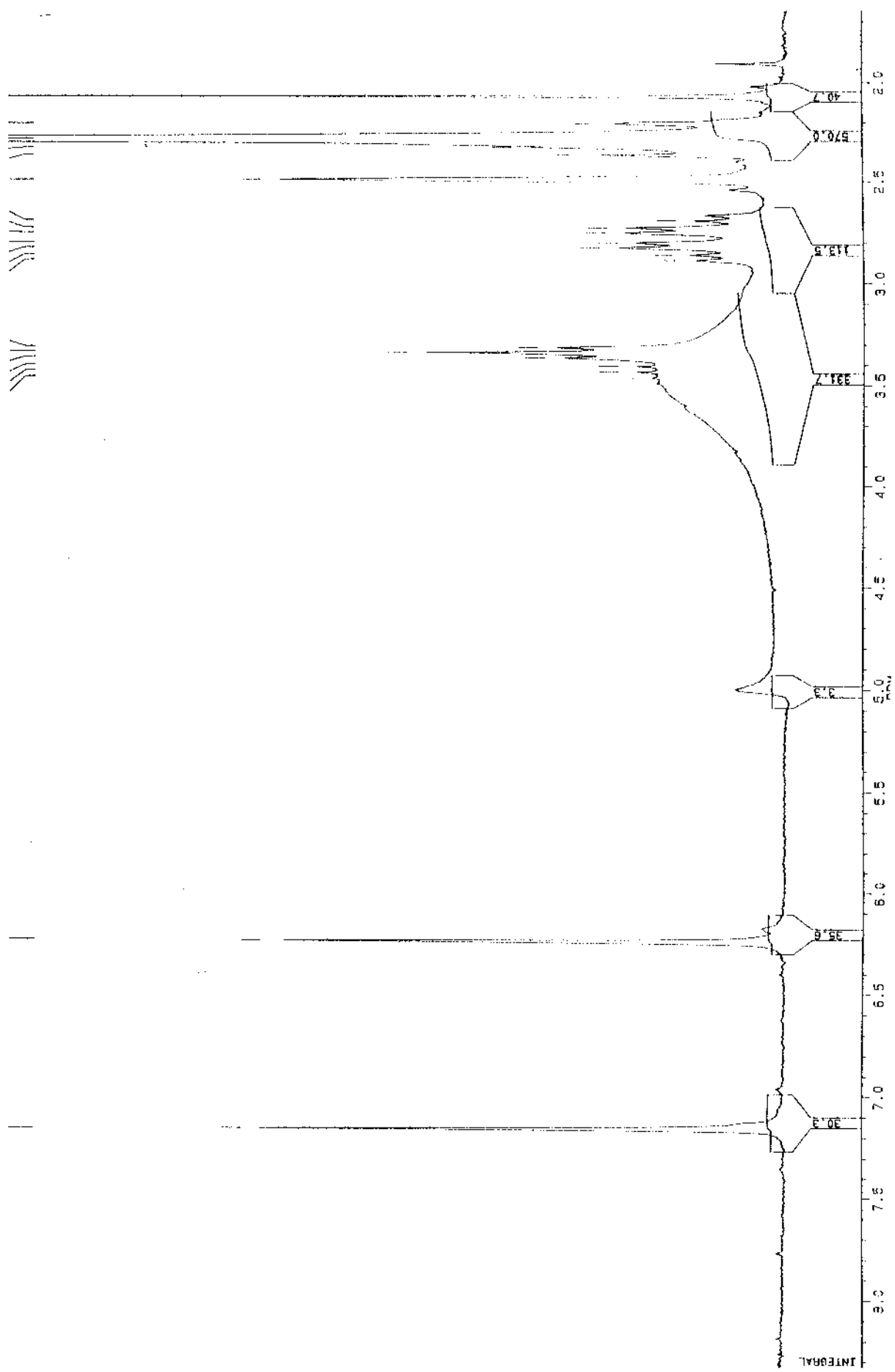
**Figure III.7a :** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{Br}]$  dans le visible,  $C = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , cuve : 1 cm



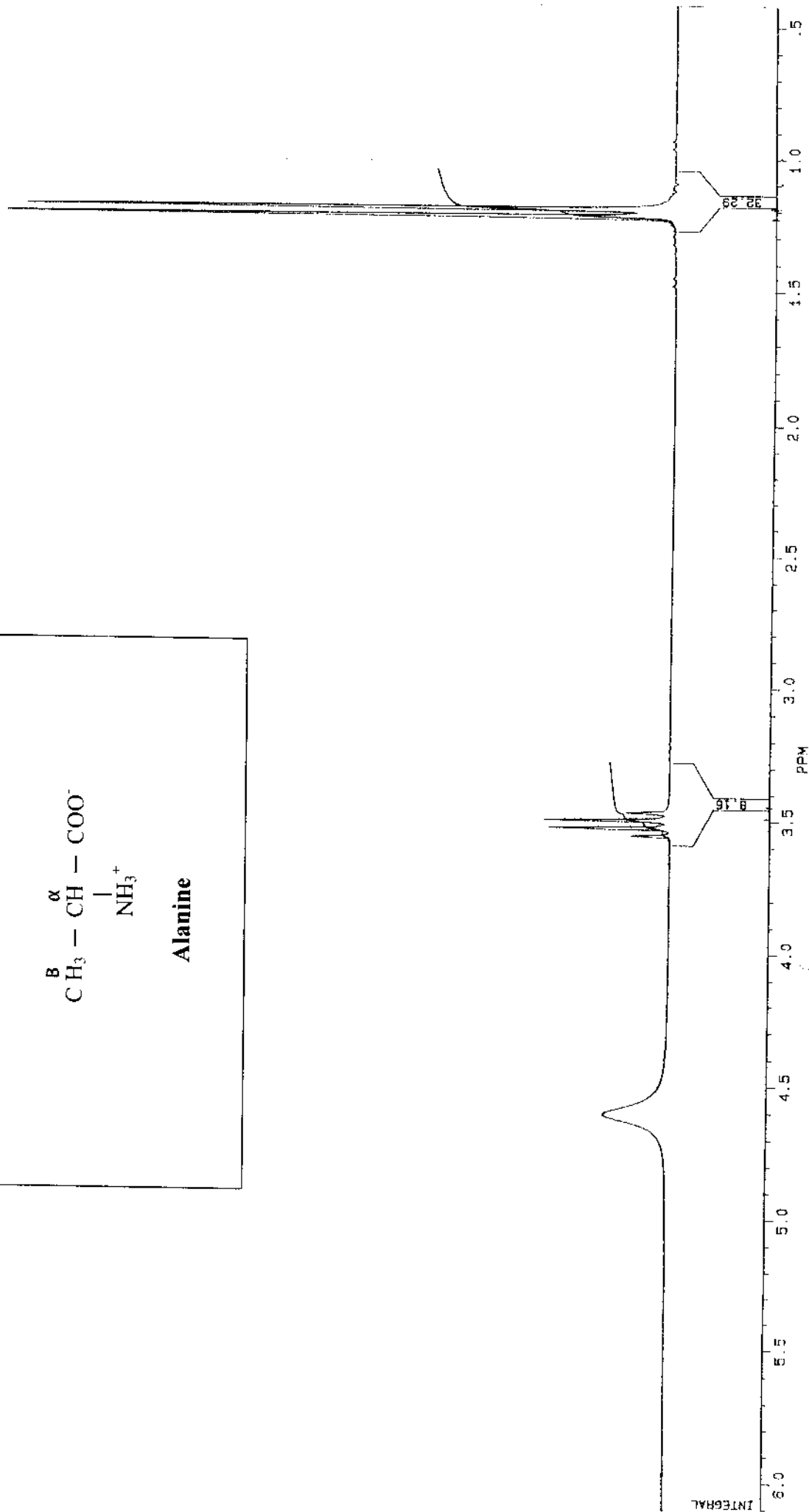
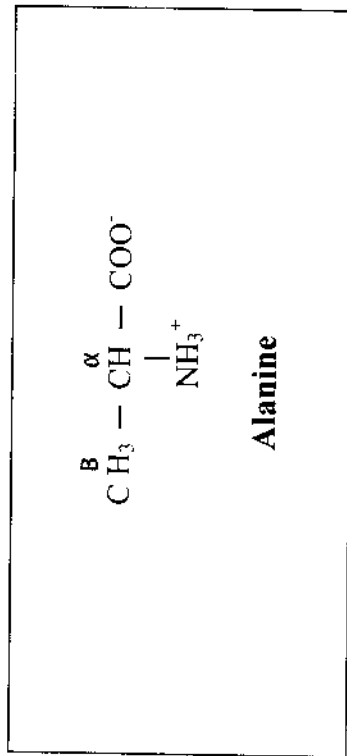
**Figure III.7b** : Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Thr})\text{Br}]$  dans l'UV,  $C=10^{-4}$  M, cuve : 1 cm



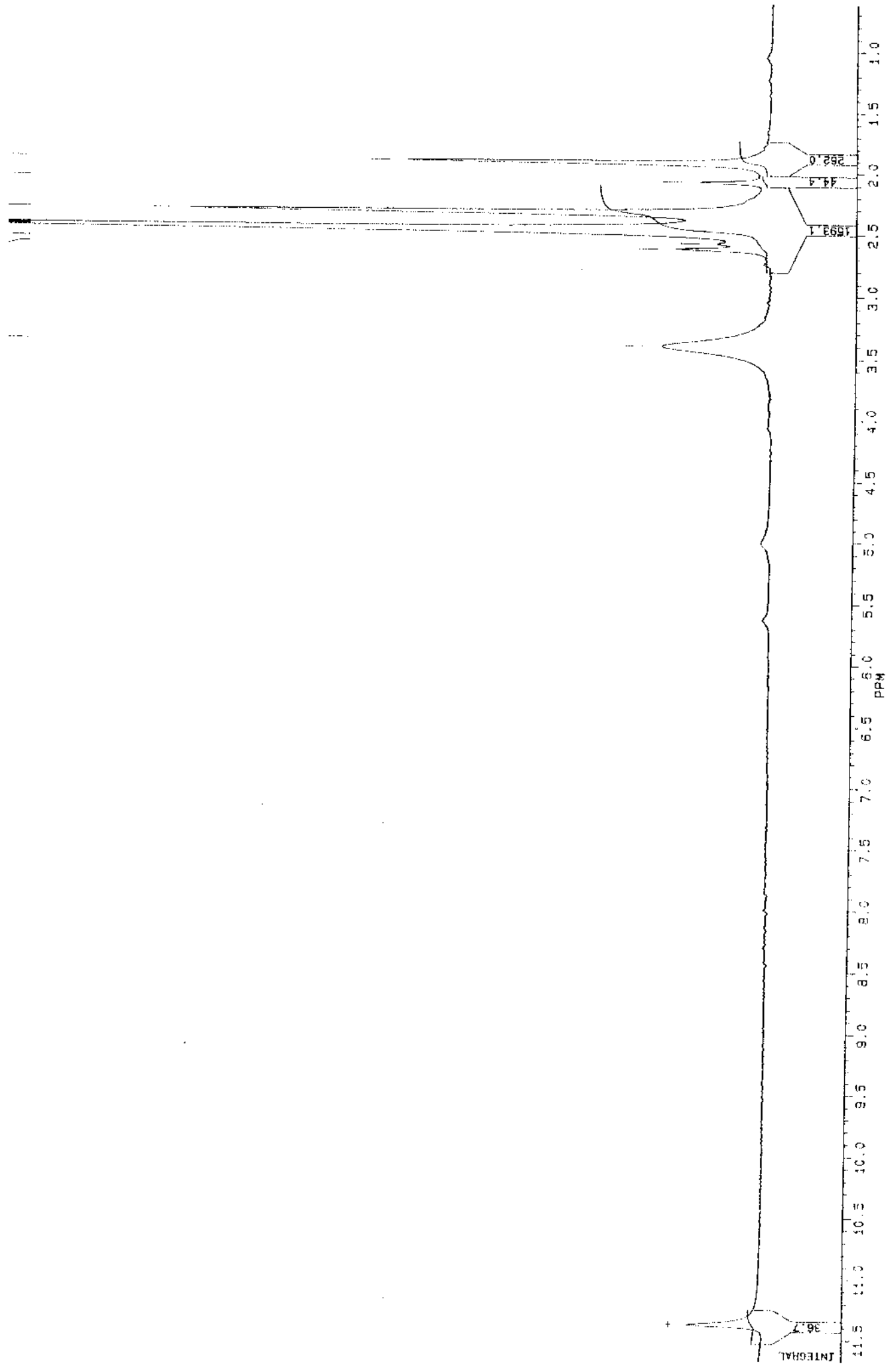
**Figure III.8:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de la diméthylglyoxime en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub>



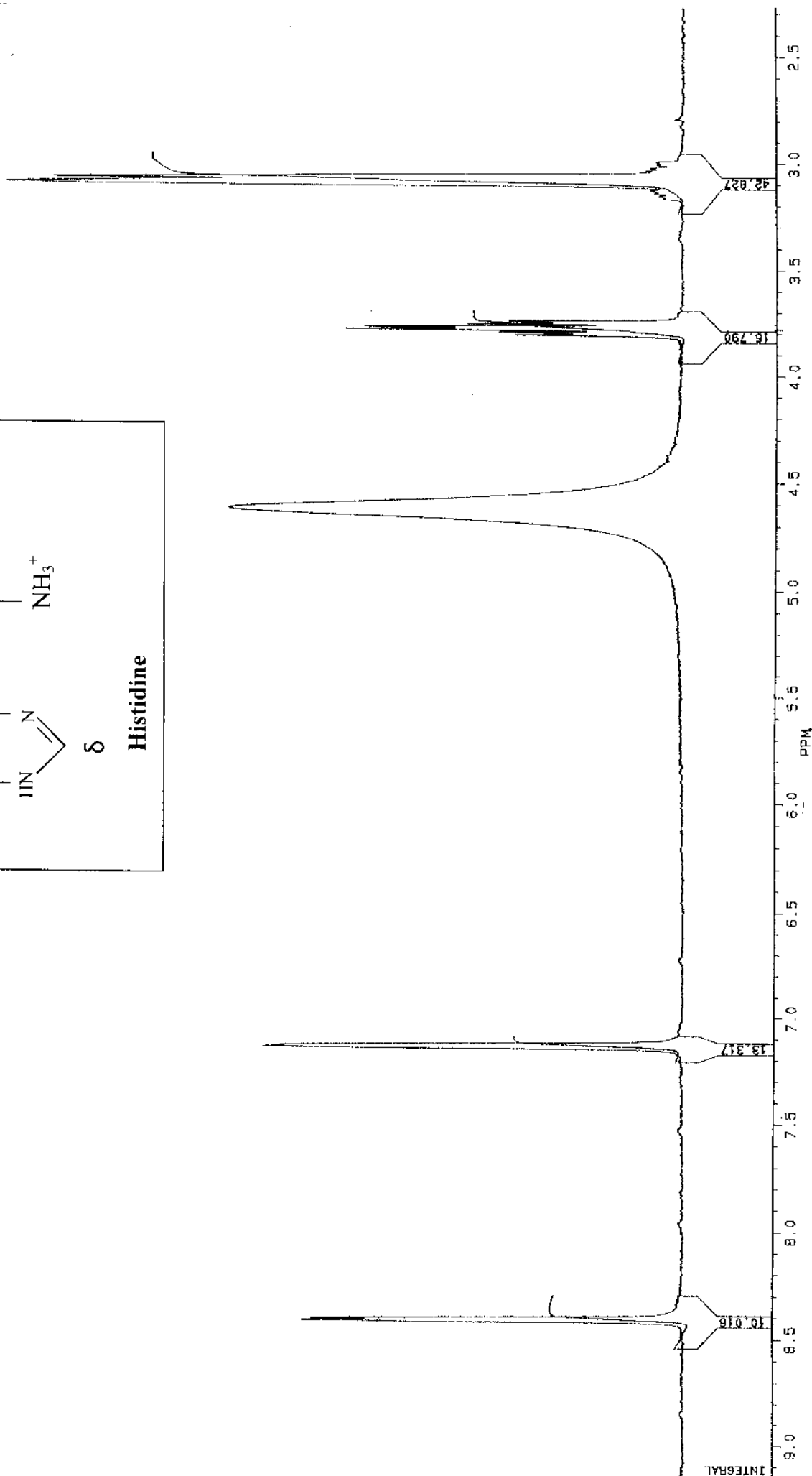
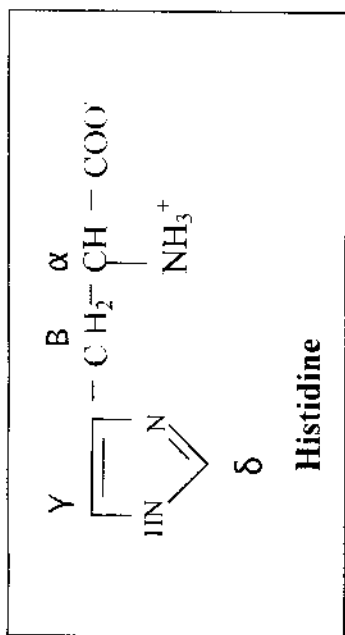
**Figure III.9:** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{Cl}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en solution dans le  $\text{DMSO-d}_6$



**Figure III.10:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'alanine en solution dans le D<sub>2</sub>O

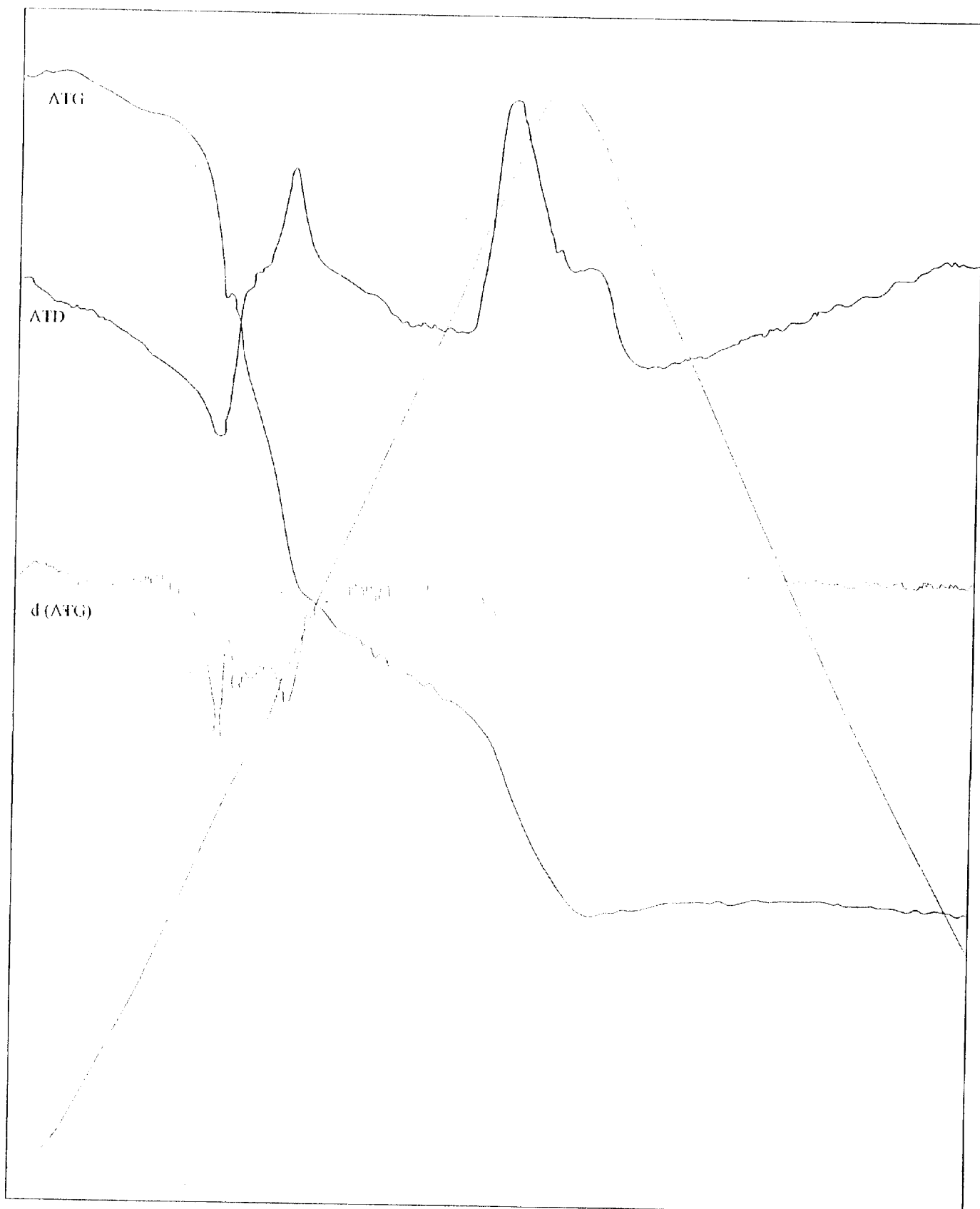


**Figure III.1.1:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du complexe [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Ala)Br] en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub>

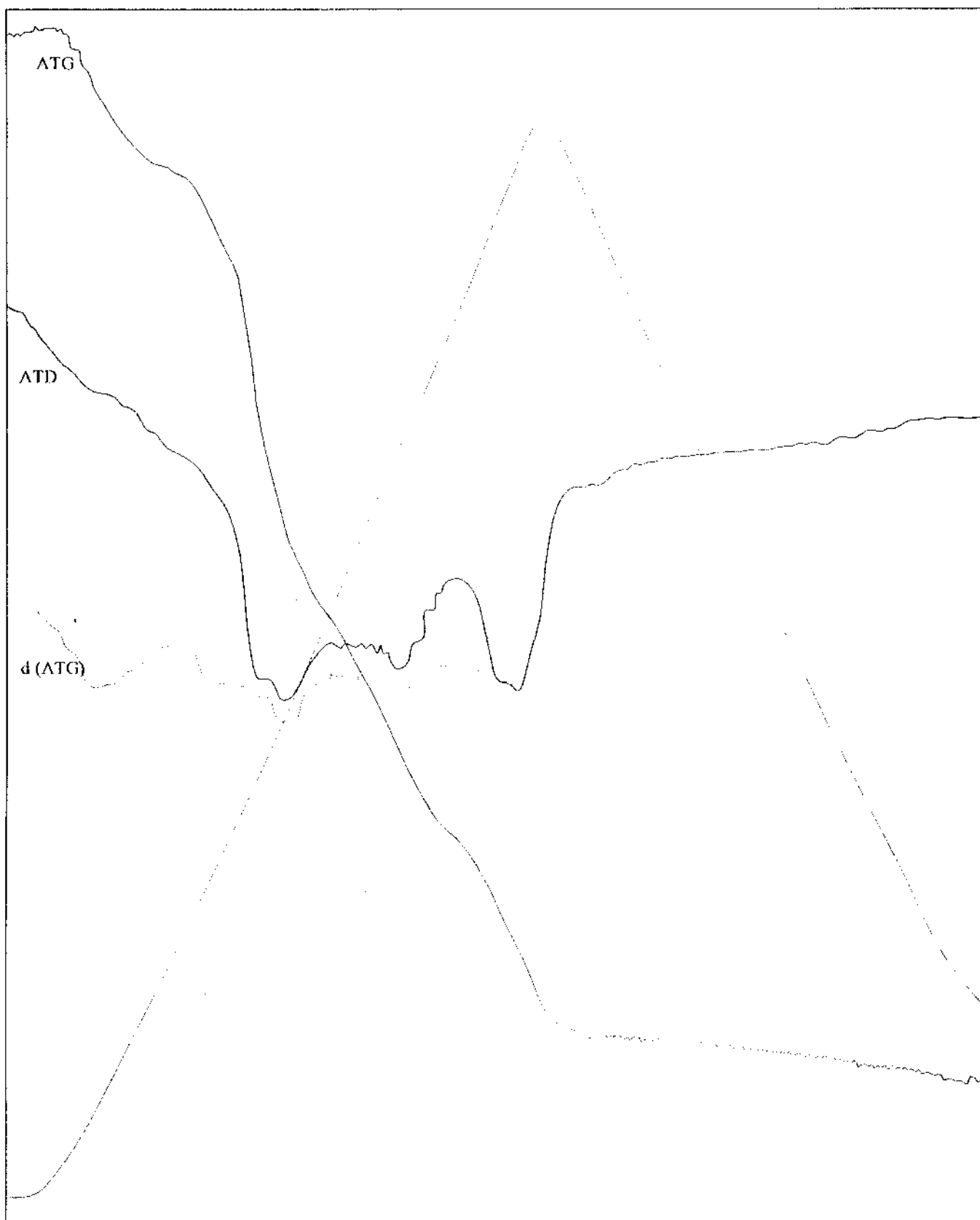


**Figure III.12:** Spectre RMN- $^1\text{H}$  de l'histidine en solution dans le  $\text{D}_2\text{O}$

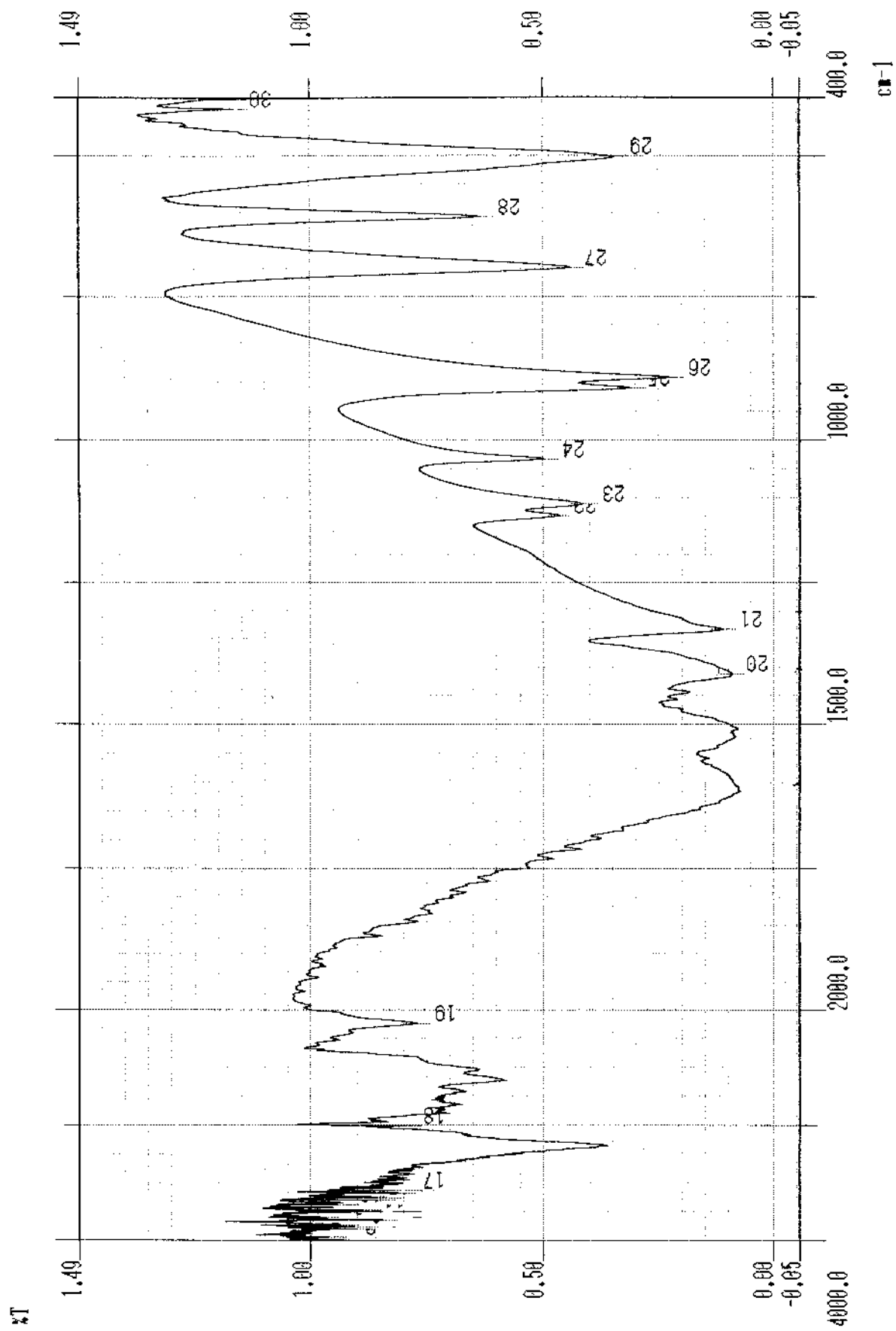




**Figure III.15:** Courbes ATD, ATG et d(ATG) du complexe  
 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ala})\text{SCN}]$   
 $T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 5/\text{min}$  et  $m = 25\text{ mg}$ .



**Figure III.16 :** Courbes ATD, ATG et d(ATG) du complexe  
 $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{His})\text{SCN}]3\text{H}_2\text{O}$   
 $T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 5/\text{min}$  et  $m = 25\text{ mg}$ .



**Figure IV.1 :** Spectre IR de la glycine en pastille de KBr

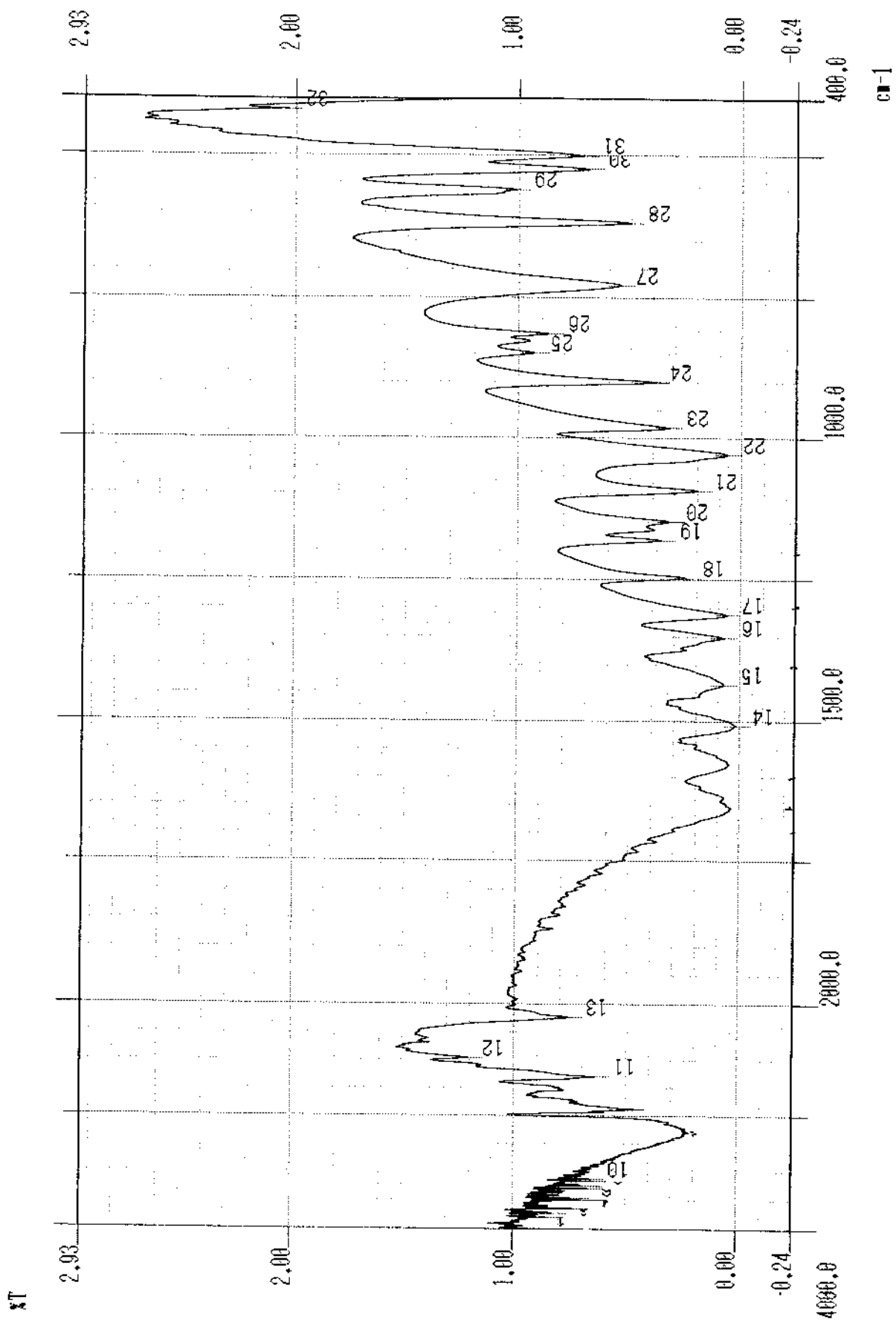


Figure IV.2 : Spectre IR de la sérine en pastille de KBr

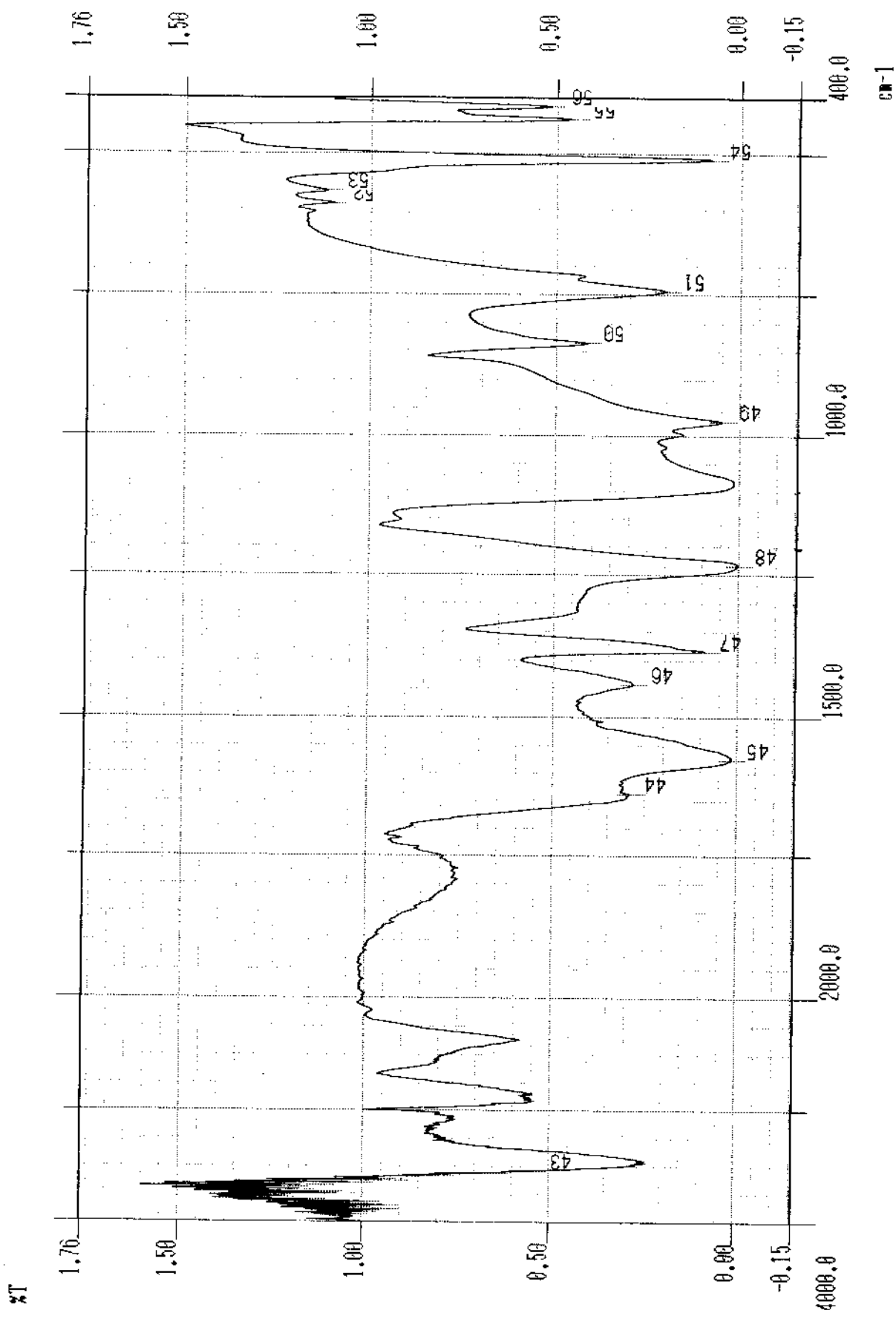
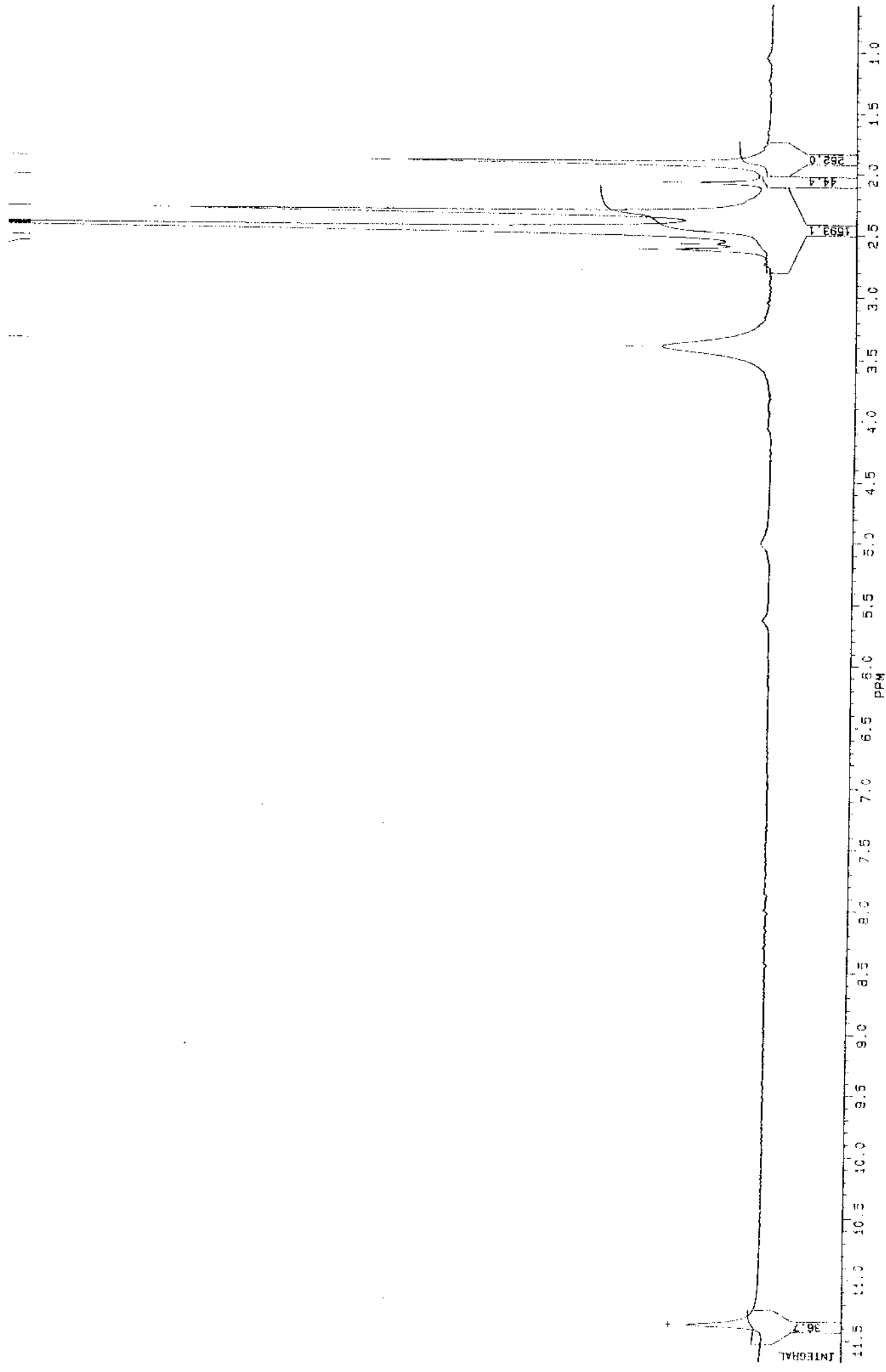


Figure IV.3 : Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Gly})\text{Br}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en pastille de KBr



**Figure III.1.1:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du complexe [Co(Hdmg)<sub>2</sub>(Ala)Br] en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub>

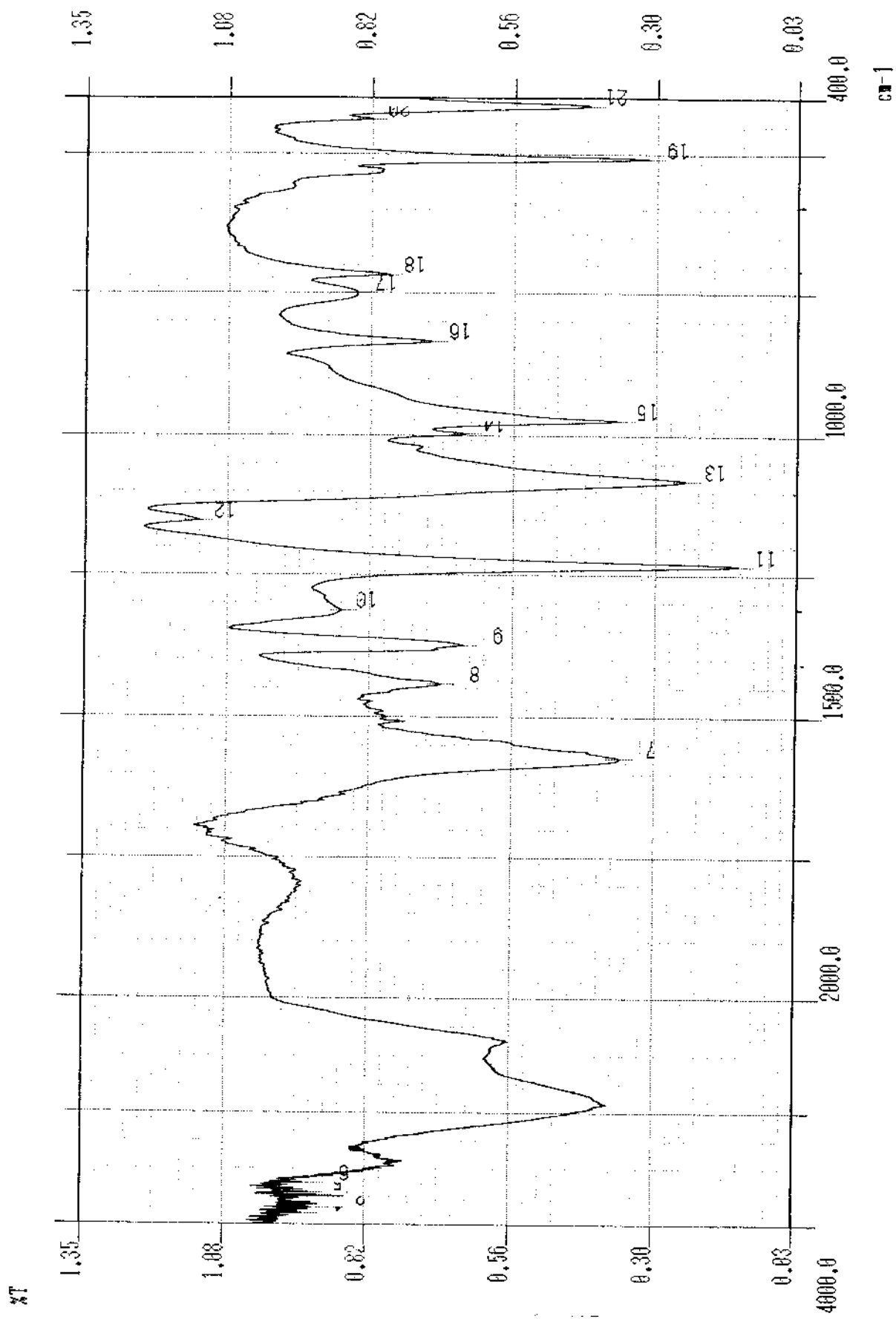
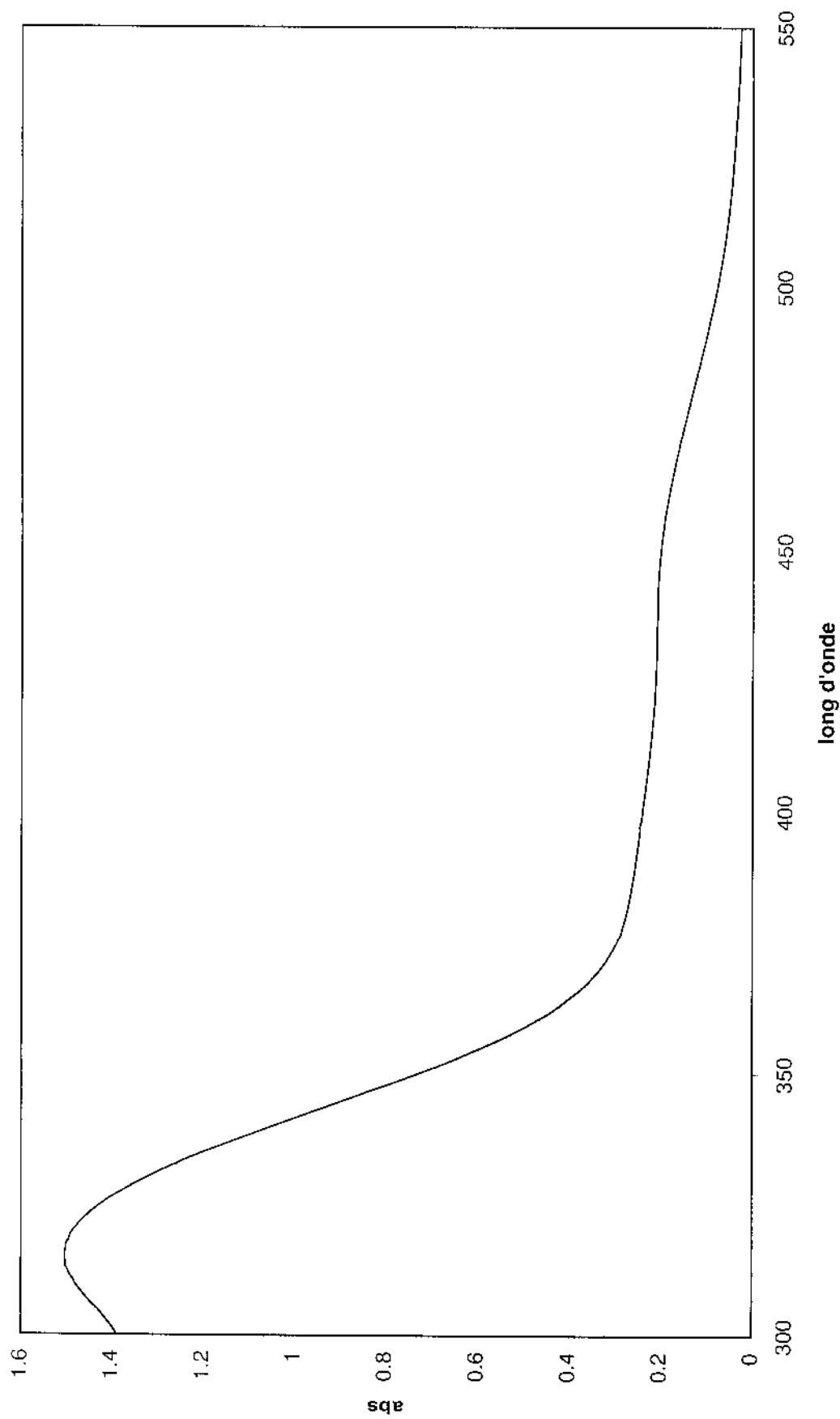


Figure IV.5 : Spectre IR du complexe  $[Co(Hdmg)_2(Ser)Br] \cdot 3H_2O$  en pastille de KBr



**Figure IV.6 :** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{II dmg})_2(\text{Gly})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $C = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , cuve : 1 cm

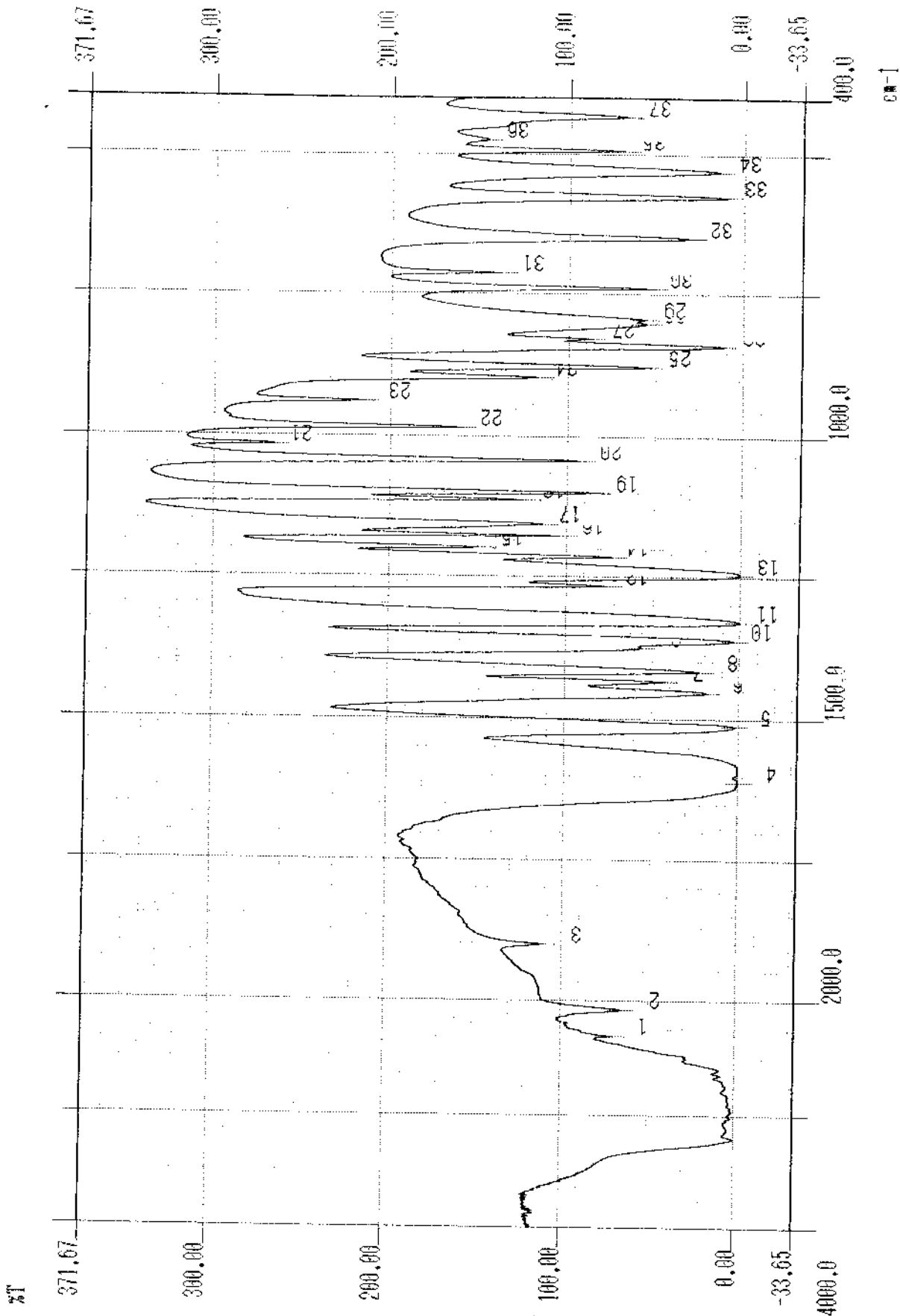
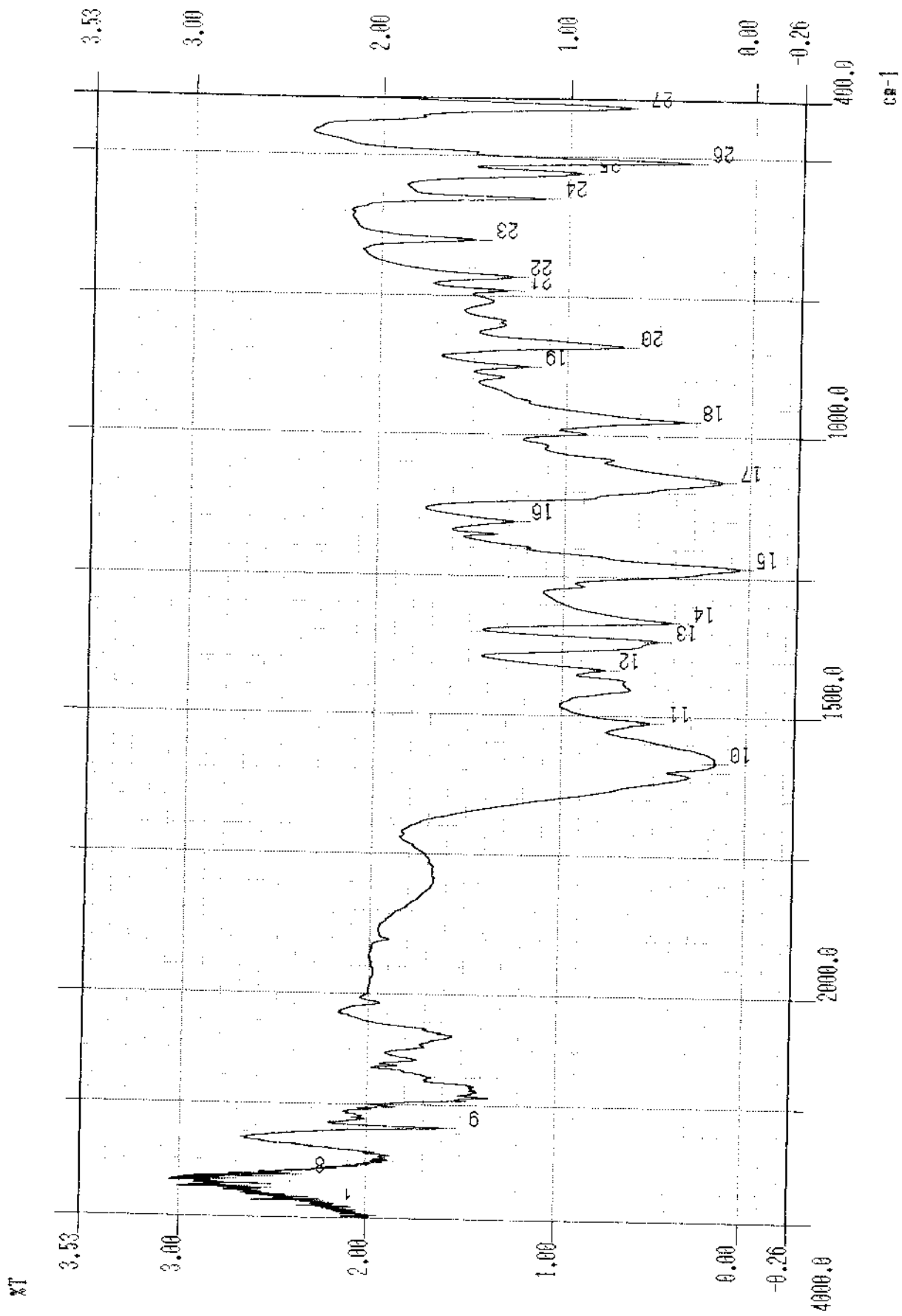


Figure V.1 : Spectre IR de la tyrosine en pastille de KBr



**Figure V.2 :** Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en pastille de KBr

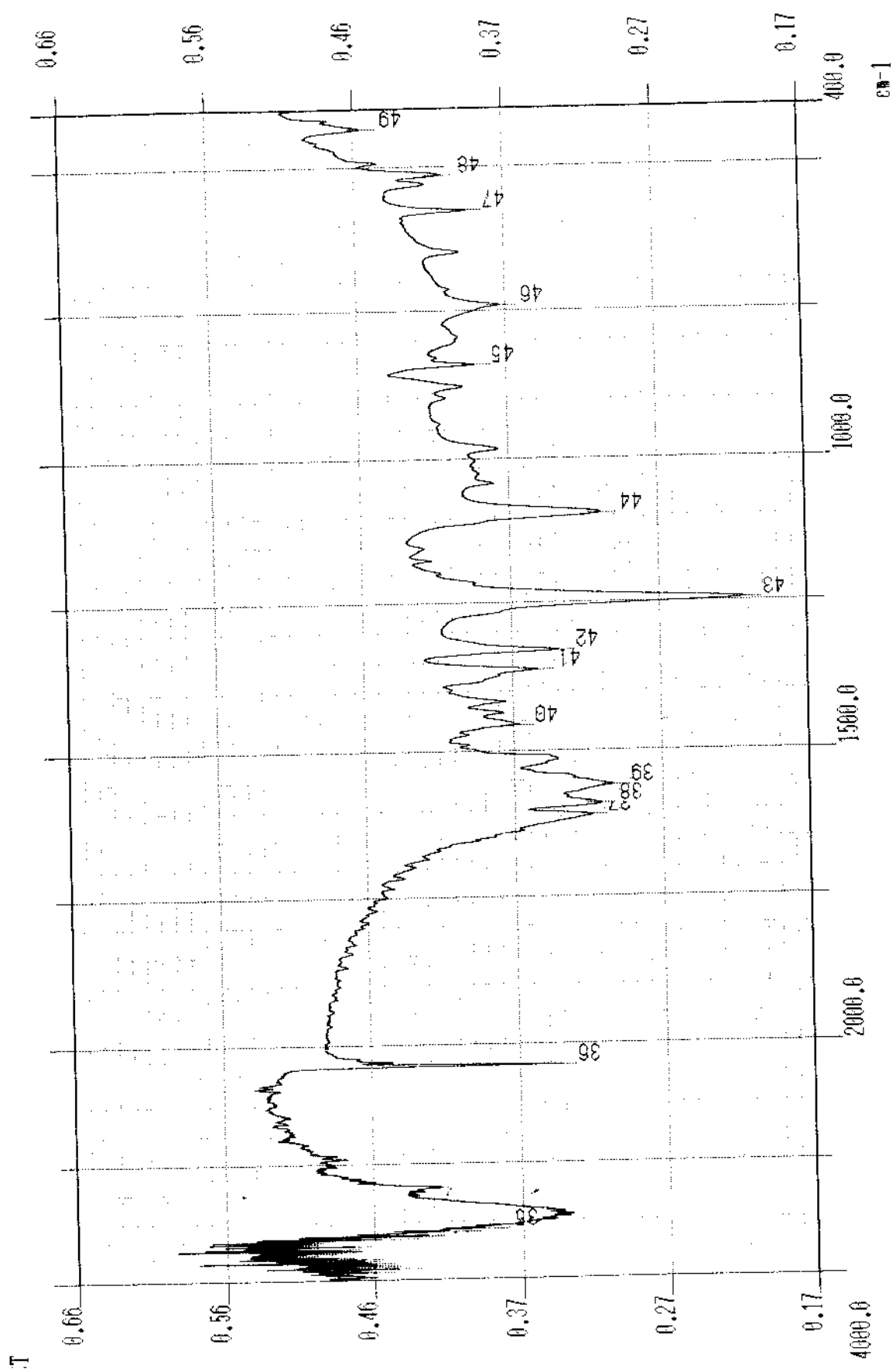
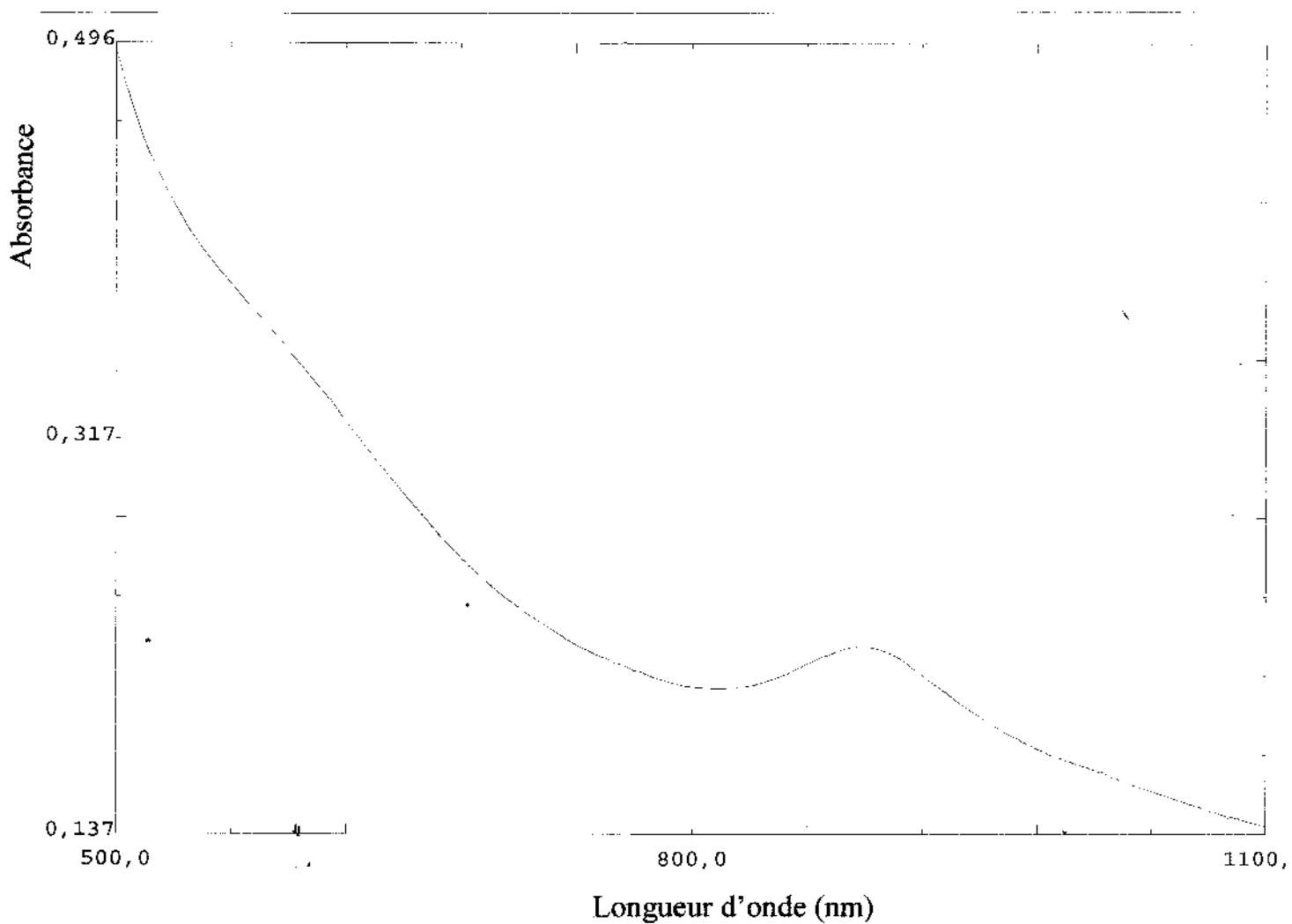


Figure V.3 : Spectre IR du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Tyr})\text{SCN}]$  en pastille de KBr



**Figure V.4 :** Spectre électronique d'absorption du complexe  $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Val})\text{NO}_2]$  dans le DMSO,  $C = 10^{-5}$  M, cuve : 1x1 cm