

N° d'ordre: 07/2008-M/CH

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE  
USTHB/ALGER

FACULTE DE CHIMIE



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

EN: CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par

**Melle. BELKHIR Drifa**

**Sujet**

*Synthèse, caractérisation de complexes de nickel (II) avec une base de Schiff pentadentate et influence d'une série d'acides aminés sur leur stabilité et leur comportement électrochimique.*

Soutenue le : 28 / 01 / 2008, devant le jury composé de :

Mr A. KHOUIDER	Professeur	U. S. T. H. B. Président
Mme S. DJEBBAR	Professeur	U. S. T. H. B. Directrice de thèse
Mme A. TAZEROUTI	Professeur	U. S. T. H. B. Examinatrice
Mr A. BENCHETTARA	Maître de Conférence	U. S. T. H. B. Examinateur

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire de la faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, sous la direction de Madame S. DJEBBAR, professeur à l'U.S.T.H.B.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance, pour avoir dirigé mes recherches avec intérêt, pour sa disponibilité, son aide et pour la confiance qu'elle m'a accordé pendant toute la durée de ma formation magistère, elle a fait preuve à la fois d'une grande patience et d'un esprit critique constructive.

Que Monsieur O. BENALI BAÏTICH, Professeur à l'U. S. T. H. B. , trouve ici ma respectueuse gratitude pour son aide et ses précieux conseils.

Monsieur A. KHOUIDER, Professeur à l'U. S. T. H. B. , me fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur A. BENCHETTARA, Maître de conférence à l'U. S. T. H. B. , pour avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier chaleureusement Madame TAZEROUTI, Professeur à l'U. S. T. H. B. , pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur A. TERBOUCHE pour sa disponibilité, ses conseils pratiques, techniques et scientifiques.

J'exprime également toute mon amitié et ma reconnaissance aux membres du laboratoire de Chimie de Coordination pour leurs présence, gentillesse et leurs conseils tout au long de mon travail.

Je ne manque pas de remercier le personnel du grand laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire de l'U.S.T.H.B de m'avoir accueillie pour faire des analyses IR et UV-Visible.

Merci à toutes les personnes que je n'ai pas cités et qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail. Merci pour leur sympathie et leur soutien et l'intérêt que chacun a porté à mon travail.

Je voudrais finalement remercier mes parents à qui je dois tant. Merci de votre soutien, vos encouragements et votre présence tout au long de mon cursus

\*\*\**Dédicace*\*\*\*

Je dédie ce travail à mes très chers parents auxquels je témoigne toute ma reconnaissance pour le sacrifice et les encouragements consentis à mon égard durant mes études.  
A mes frères et leurs conjoints sans oublier le petit YANIS.

A mes sœurs.

A mes grands parents.

A mes tantes et oncles.

A toute ma famille et à tous ceux qui me sont chers.

*Drifa*

# **SOMMAIRE**

Liste des figures.

Liste des tableaux.

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Partie expérimentale : Description des méthodes d'étude</b> .....	<b>4</b>
<b>I-1- Méthodes d'analyse</b> .....	<b>4</b>
<b>I-1-1- Analyse élémentaire</b> .....	<b>4</b>
<b>I-1-2- Analyse conductimétrique</b> .....	<b>4</b>
<b>I-2- Méthodes électrochimiques</b> .....	<b>5</b>
<b>I-2-1- Potentiométrie</b> .....	<b>5</b>
<b>I-2-2- Voltamétrie cyclique</b> .....	<b>14</b>
<b>I-3- Méthodes spectrométriques</b> .....	<b>18</b>
<b>I-3-1- Spectrométrie infrarouge</b> .....	<b>18</b>
<b>I-3-2- Spectrométrie RMN <math>^1\text{H}</math></b> .....	<b>18</b>
<b>I-3-3- Spectrophotométrie UV-Visible</b> .....	<b>19</b>
<b>I-4- Point de fusion</b> .....	<b>20</b>
<b>Chapitre II: Synthèse, analyse et caractérisation des ligands.</b>	
<b>II-1- Synthèse, propriétés physiques et analyse élémentaire</b> .....	<b>21</b>
<b>II-1-1- Synthèse du ligand <math>\text{H}_3\text{L}</math></b> .....	<b>21</b>
<b>II-1-2- Propriétés physiques et analyse élémentaire</b> .....	<b>21</b>
<b>II-2- Caractérisation des ligands</b> .....	<b>22</b>
<b>II-2-1- Spectrométrie IR</b> .....	<b>22</b>
<b>II-2-2- Spectrométrie RMN <math>^1\text{H}</math></b> .....	<b>26</b>
<b>II-2-3- Spectrophotométrie UV-Visible</b> .....	<b>28</b>
<b>Chapitre III: Etude en solution des complexes de Ni (II).</b>	
<b>III-1- Etude potentiométrique des ligands</b> .....	<b>33</b>
<b>III-1-1- Interprétation des courbes de titrage</b> .....	<b>33</b>
<b>III-1-2- Calcul des constantes de protonation du ligand <math>\text{H}_3\text{L}</math> par la méthode d'Irving et Rossotti</b> .....	<b>35</b>
<b>III-1-3- Calcul des constantes de protonation des ligands par le programme Sirko</b> .....	<b>40</b>

---

<b>III-2-</b> Etude potentiométrique des complexes binaires.....	<b>43</b>
<b>III-2-1-</b> Complexes du système Ni <sup>2+</sup> -H <sub>3</sub> L.....	<b>43</b>
<b>III-2-2-</b> Complexes du système Ni <sup>2+</sup> -AA.....	<b>49</b>
<b>III-3-</b> Etude potentiométrique des complexes ternaires.....	<b>55</b>
<b>III-3-1-</b> Interprétation des courbes de titrage des complexes ternaires.....	<b>55</b>
<b>III-3-2-</b> Calcul des constantes de stabilité des complexes ternaires.....	<b>58</b>
<b>III-3-3-</b> Courbes de répartition des espèces ternaires.....	<b>63</b>
<b>Chapitre IV :</b> Synthèse, caractérisation et comportement électrochimique des complexes de nickel (II).	
<b>IV-1-</b> Synthèse, propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de nickel (II).....	<b>67</b>
<b>IV-1-1-</b> Synthèse des complexes.....	<b>67</b>
<b>IV-1-2-</b> Analyse élémentaire et propriétés physiques des complexes de Ni (II).....	<b>68</b>
<b>IV-2-</b> Caractérisation des complexes.....	<b>70</b>
<b>IV-2-1-</b> Spectrométrie IR des complexes de nickel (II).....	<b>70</b>
<b>IV-2-2-</b> Spectrométrie RMN du proton des complexes de nickel (II).....	<b>76</b>
<b>IV-2-3-</b> Spectrophotométrie d'absorption électronique des complexes de nickel (II).....	<b>82</b>
<b>IV-3-</b> Comportement électrochimique des complexes de nickel (II).....	<b>88</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>95</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>97</b>

---

# **LISTE DES FIGURES**

- Fig. 1.** Structure du ligand H<sub>3</sub>L dans le plan.
- Fig. 2.** Structure de l'acide aminé cystéine (Cys) dans le plan.
- Fig. 3.** Structure de l'acide aminé proline (Pro) dans le plan.
- Fig. 4.** Structure de l'acide aminé sérine (Ser) dans le plan.
- Fig. 5.** Schéma de la cellule électrochimique utilisée en potentiométrie.
- Fig. 6.** Courbe type d'un voltamogramme.
- Fig. 7.** Spectre IR du ligand H<sub>3</sub>L.
- Fig. 8.** Spectre IR de l'acide aminé cystéine.
- Fig. 9.** Spectre IR de l'acide aminé proline.
- Fig. 10.** Spectre IR de l'acide aminé sérine.
- Fig. 11.** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du ligand H<sub>3</sub>L dans le DMSO.
- Fig. 12.** Spectre UV-Visible du ligand H<sub>3</sub>L dans le DMSO (Cuve = 1 cm, C = 10<sup>-4</sup> M).
- Fig. 13.** Spectre UV-Visible du ligand H<sub>3</sub>L dans le DMSO (Cuve = 1 cm, C = 10<sup>-3</sup> M).
- Fig. 14.** Spectre UV-Visible de l'acide aminé cystéine (Cuve = 2 cm, C = 2. 10<sup>-3</sup> M).
- Fig. 15.** Spectre UV-Visible de l'acide aminé proline (Cuve = 2 cm, C = 2.10<sup>-3</sup> M).
- Fig. 16.** Spectre UV-Visible de l'acide aminé sérine (Cuve = 2 cm, C = 2.10<sup>-3</sup> M).
- Fig. 17.** Courbes de titrage du système H<sub>3</sub>L-HCl dans eau-éthanol (90 %/10 % Vol./Vol.);  
T = 25°C; I = 0,2 M dans NaCl; [NaOH]<sub>Titrant</sub> = 0,1 M).
- Fig. 18.** Courbe de titrage de la cystéine dans l'eau bidistillée; T = 25°C; I = 0,2 M dans  
NaCl; [NaOH]<sub>Titrate</sub> = 0,2 M).
- Fig. 19.** Courbe de titrage de la proline dans l'eau bidistillée; T = 25°C; I = 0,2 M dans  
NaCl; [NaOH]<sub>Titrate</sub> = 0,1 M).
- Fig. 20.** Courbe de titrage de la sérine dans l'eau bidistillée; T = 25°C; I = 0,2 M dans  
NaCl; [NaOH]<sub>Titrate</sub> = 0,1 M).
- Fig. 21.** Courbe du degré de protonation du ligand H<sub>3</sub>L en fonction du pH.
- Fig. 22.** Courbes de répartition des espèces en solution du ligand H<sub>3</sub>L.
- Fig. 23.** Courbes de répartition des espèces en solution de la cystéine.
- Fig. 24.** Courbes de répartition des espèces en solution de la proline.
- Fig. 25.** Courbes de répartition des espèces en solution de la sérine.
- Fig. 26.** Courbe de titrage des complexes binaires du système Ni<sup>2+</sup>-H<sub>3</sub>L; T = 25°C; I = 0,2M  
dans NaCl; [NaOH]<sub>Titrate</sub> = 0,1 M.
-

- Fig.27.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ ;  $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{H}_3\text{L}]$ .
- Fig. 28.** Courbe de titrage des complexes binaires du système  $\text{Ni}^{2+}$ -Cys de rapport molaire 1:2;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig. 29.** Courbe de titrage des complexes binaires du système  $\text{Ni}^{2+}$ -Pro de rapport molaire 1:2;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig. 30.** Courbe de titrage des complexes binaires du système  $\text{Ni}^{2+}$ -Ser de rapport molaire 1:2;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1\text{M}$ .
- Fig. 31.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ -Cys;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig.32.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ -Pro;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig. 33.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ -Ser;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig. 34.** Courbe de titrage des complexes ternaires du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Cys de rapport molaire 1 : 1 : 1;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig. 35.** Courbe de titrage des complexes ternaires du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Pro de rapport molaire 1 : 1 : 1;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig. 36.** Courbe de titrage des complexes ternaires du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Ser de rapport molaire 1 : 1 : 1;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig. 37.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Cys;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig. 38.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Pro;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig. 39.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Ser;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .
- Fig. 40.** Spectre IR des complexes binaires  $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})]$ .  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Fig. 41.** Spectre IR des complexes ternaires  $[\text{NiL}(\text{Cys})]$ .  $4\text{H}_2\text{O}$ .
- Fig. 42.** Spectre IR des complexes ternaires  $[\text{NiL}(\text{Pro})]$ .  $3/2\text{H}_2\text{O}$ .
- Fig. 43.** Spectre IR des complexes ternaires  $[\text{NiL}(\text{Ser})]$ .  $2\text{H}_2\text{O}$ .
- Fig. 44.** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})]$ .  $\text{H}_2\text{O}$  dans le DMSO.
- Fig. 45.** Spectre RMN- $^1\text{H}$  du complexe  $[\text{NiL}(\text{Cys})]$ .  $4\text{H}_2\text{O}$  dans le DMSO.
-

**Fig. 46.** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du complexe [NiL(Pro)]. 3/2H<sub>2</sub>O dans le DMSO.

**Fig. 47.** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du complexe [NiL(Ser)]. 2H<sub>2</sub>O dans le DMSO.

**Fig.48.** Spectre UV-Visible du complexe [NiL(H<sub>2</sub>O)]. H<sub>2</sub>O dans le DMSO; (Cuve = 1 cm; C = 5.10<sup>-5</sup> M).

**Fig.49.** Spectre UV-Visible du complexe [NiL(H<sub>2</sub>O)]. H<sub>2</sub>O dans le DMSO; (Cuve = 0,5 cm; C=5.10<sup>-4</sup>M).

**Fig.50.** Spectre UV-Visible du complexe [NiL(H<sub>2</sub>O)]. H<sub>2</sub>O dans le DMSO; (Cuve = 2 cm; C = 10<sup>-3</sup> M).

**Fig. 51.** Structure proposée pour le complexe [NiL(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O.

**Fig. 52.** Structure proposée pour le complexe [NiL(Cys)].4H<sub>2</sub>O.

**Fig. 53.** Structure proposée pour le complexe [NiL(Pro)].3/2H<sub>2</sub>O.

**Fig. 54.** Structure proposée pour le complexe [NiL(Ser)].2H<sub>2</sub>O.

**Fig. 55.** Voltamogramme cyclique du ligand H<sub>3</sub>L dans le DMSO (0,1 M TBAP); v = 10 mV/s.

**Fig. 56.** Voltamogramme cyclique de NiCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O dans le DMSO (0,1 M TBAP); v = 10 mV/s.

**Fig. 57.** Voltamogramme cyclique du Complexe [NiL(H<sub>2</sub>O)]. H<sub>2</sub>O dans le DMSO (0,1 M TBAP); v = 10 mV/s.

**Fig. 58.** Voltamogramme cyclique du Complexe [NiL(Cys)]. 4H<sub>2</sub>O dans le DMSO (0,1 M TBAP); v = 10 mV/s.

**Fig. 59.** Voltamogramme cyclique du Complexe [NiL(Pro)]. 3/2H<sub>2</sub>O dans le DMSO (0,1 M TBAP); v = 10 mV/s.

**Fig. 60.** Voltamogramme cyclique du Complexe [NiL(Ser)]. 2H<sub>2</sub>O dans le DMSO (0,1 M TBAP); v =10 mV/s.

---

# **LISTE DES TABLEAUX**

**Tableau I.** Conductivité des solutions de KCl à 25°C.

**Tableau II.** Résultats analytiques et propriétés physique du ligand H<sub>3</sub>L.

**Tableau III.** Principales bandes IR (cm<sup>-1</sup>) de la base de Schiff H<sub>3</sub>L.

**Tableau IV.** Principales bandes IR (cm<sup>-1</sup>) des acides aminés Cys, Pro et Ser.

**Tableau V.** Déplacement chimique  $\delta$  (ppm) des différents protons dans les molécules des Ligands.

**Tableau VI.** Spectre électronique d'absorption du ligand H<sub>3</sub>L (en cm<sup>-1</sup>).

**Tableau VII.** Constantes de protonation du ligand H<sub>3</sub>L calculées par la méthode d'Irving et Rossotti dans le mélange eau-éthanol (90% / 10% Vol. /Vol.); I = 0,2 M dans NaCl à 25°C.

**Tableau VIII.** Constantes de protonation des ligands H<sub>3</sub>L, Cys, Pro et Ser calculées par le programme Sirko.

**Tableau IX.** Constantes de stabilité des complexes du système Ni<sup>2+</sup>-H<sub>3</sub>L calculées par le programme Sirko.

**Tableau X.** Constantes de protonation des complexes Ni<sup>2+</sup>-H<sub>3</sub>L.

**Tableau XI.** Constantes de stabilité des complexes binaires du système Ni<sup>2+</sup>-AA dans NaCl à 25°C.

**Tableau XII.** Constantes de stabilité des complexes ternaires de Ni (II) dans l'eau-éthanol (90% / 10% Vol. / Vol.); T = 25°C; I = 0,2 M dans NaCl.

**Tableau XIII.** Constantes de protonation des complexes ternaires.

**Tableau XIV.** Valeurs des constantes  $\Delta\log K$  des systèmes ternaires.

**Tableau XV.** Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de Ni (II)

**Tableau XVI.** Rendement et solubilité des complexes de Ni (II).

**Tableau XVII.** Principales bandes IR en cm<sup>-1</sup> des complexes de Ni (II).

**Tableau XVIII.** Transitions électroniques et paramètres du champ cristallin des complexes de nickel (II).

**Tableau XIX.** Résultats électrochimiques de la réduction du ligand H<sub>3</sub>L, NiCl<sub>2</sub> et les complexes de nickel (II) avec 0,1 M TBAP dans le DMSO.

**Tableau XX.** Résultats électrochimiques de l'oxydation des complexes de nickel (II) avec 0,1 M TBAP dans le DMSO.

---

# **INTRODUCTION**

---

L'interaction entre les protéines et les ions métalliques a été amplement étudiée durant les deux dernières décennies. Dans ce cadre les résultats montrent que les complexes interviennent souvent dans le mécanisme de séquestration et de transport des métaux présents à l'état de traces dans le corps humain.

Malgré la faible teneur en ions métalliques dans le corps humain qui est de 3%, ces ions jouent un rôle très important dans divers mécanismes du métabolisme des organismes vivants [1] pour lesquels les métaux sont indispensables. Ceci a fait l'objet de discussion dans de nombreux travaux [2-4].

Parmi les ions métalliques nécessaires aux organismes vivants, certains possèdent des propriétés chimiques particulières qui leur confèrent des rôles uniques. Il a été montré que la majeure partie de la fonction biologique de ces ions s'exerce par l'intermédiaire des complexes formés avec des ligands présents dans le milieu biologique [5-7].

Parmi les ions métalliques qui se présentent à l'état de trace dans la plupart des végétaux et des tissus animaux on trouve le nickel.

Le nickel est un oligo-élément qui existe sous différentes formes, dont le nickel bivalent est la forme la plus répandue en biologie. En 1975, il a été montré que le nickel a été présent dans l'uréase qui est une enzyme contenue dans certaines plantes [8]. Il joue un rôle d'un catalyseur dans les systèmes biologiques. Il entre dans la composition de l'ADN et l'ARN, occupe une fonction dans le maintien des membranes cellulaires, inhibe les effets hypertensifs et hyperglucémiques de l'adrénaline et potentialise l'action des hormones antidiurétiques. Les complexes de nickel avec les bases de Schiff ont été utilisés comme modèle pour mimer les systèmes biologiques [9,10].

Durant les deux dernières décennies, un intérêt de plus en plus marqué et porté à la chimie des complexes avec les bases de Schiff contenant des azotes et d'autres atomes donneurs de doublets d'électrons [11-14]. Ce type de complexes joue un rôle important dans le développement de la chimie de coordination [15]. Les bases de Schiff constituent une classe intéressante d'agents chélatants capable de coordonner plusieurs métaux de transition et donnent des complexes qui peuvent servir comme modèles pour les systèmes

biologiques [16-18]. Antérieurement dans notre laboratoire, l'étude de l'aptitude des bases de Schiff tétradentate de type  $N_2O_2$  ( $H_2L$ ) et leurs formes réduites ( $H_2LR$ ) à complexer certains éléments de la première et deuxième série de transition a donné lieu à plusieurs travaux [19-29].

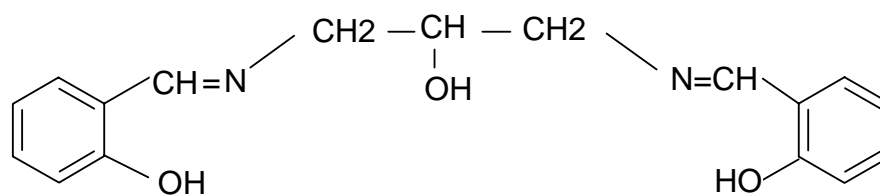
Les complexes ternaires sont des édifices polyatomiques constitués d'un ion métallique et de deux ligands différents. Ils jouent un rôle décisif dans l'activation des enzymes, le stockage et le transport des substances actives à travers les membranes biologiques [30]. Plusieurs études ont été réalisées sur les complexes mixtes contenant des acides aminés [31,32], ce type de complexes apparaît dans les fluides biologiques [33], créant des structures spécifiques [34-36] et se manifeste dans les réactions métal-enzyme [37].

Dans le présent travail, on s'est intéressé à la préparation des complexes binaires et de nouveaux complexes ternaires de nickel (II) avec un ligand pentadentate (1,3-bis(2,hydroxysalicylideneamino) propan-2-ol) (**Fig. 1**) comme ligand primaire et les acides aminés (cystéine (Cys), proline (Pro) et sérine (Ser)) comme ligands secondaires (**Fig. 2-4**) et ce, pour voir l'effet électronique et stérique sur la liaison métal-ligand (stabilité) et sur le comportement électrochimique de l'ion métallique complexé.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, ce travail comporte quatre chapitres : Dans le premier chapitre, on a décrit les différentes techniques utilisées dans l'étude en solution et à l'état solide des complexes de Ni (II).

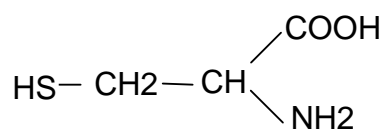
Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse, l'analyse et à la caractérisation des ligands. Dans le troisième chapitre, on a abordé l'étude par potentiométrie de la formation en solution des complexes de nickel bivalent ainsi que la détermination de leurs constantes de stabilité.

Enfin, le quatrième chapitre développe la synthèse, l'analyse (élémentaire et conductimétrie), la caractérisation à l'état solide des complexes binaires et ternaires (par les méthodes spectrométriques) et l'étude de comportement électrochimique de ces complexes.

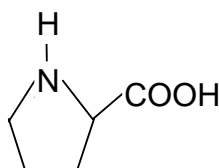


1,3-bis(2,hydroxysalicylideneamino)propan-2-ol .

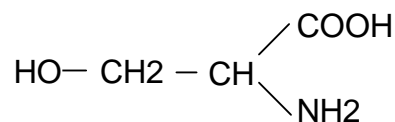
**Fig. 1.** Structure du ligand H<sub>3</sub>L dans le plan.



**Fig. 2.** Structure de l'acide aminé cystéine (Cys) dans le plan.



**Fig. 3.** Structure de l'acide aminé proline (Pro) dans le plan.



**Fig. 4.** Structure de l'acide aminé sérine (Ser) dans le plan.

**CHAPITRE I**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**  
**DESCRIPTION DES METHODES**  
**D'ETUDE**

L'identification des ligands ainsi que l'étude des complexes correspondants sont généralement effectuées par l'utilisation simultanée de diverses méthodes analytiques et spectrales.

## **I-1- Méthodes d'analyse**

### **I-1-1- Analyse élémentaire**

La microanalyse élémentaire du carbone, de l'hydrogène, et de l'azote a été réalisée au service central d'analyse du CNRS de Vernaison (France).

Le pourcentage en élément métallique et de l'eau existant dans les complexes a été déterminé comme suit :

#### **a- Dosage du nickel**

Une quantité de 10,0 mg de chaque complexe a été attaquée par l'acide chlorhydrique (HCl) concentré. Les sels obtenus ont été dissous dans l'eau bidistillée et dosés par l'EDTA suivant la méthode qui sera décrite pour le dosage du chlorure de nickel [38,39].

#### **b- Dosage de l'eau**

L'eau d'hydratation dans les complexes a été déterminée par gravimétrie [40] à l'aide de la méthode de différence de masse. Pendant deux heures de temps, on a chauffé une masse de 10,0 mg de chaque complexe à une température de 120°C.

### **I-1-2- Analyse conductimétrique**

#### **a- principe de la méthode**

Les mesures de la conductivité nous renseignent sur la nature électrolytique des complexes. Les valeurs des conductivités molaires des complexes ont été déterminées en appliquant la relation suivante :

$$\Lambda_M = \delta / C_M$$

Où :

$\Lambda_M$  : Conductivité molaire exprimée en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\delta$ : Conductivité spécifique exprimée en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (mesure affichée sur le conductimètre).

$C_M$ : Concentration molaire exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Comme la concentration des complexes dissous dans le DMSO est prise égale à  $10^{-3}$  M, la relation précédente devient :

$$\Lambda_M = \delta / 10^{-6}$$

### **b- Appareillage**

les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre de type Tacussel CD 810 à une température de  $25^\circ\text{C}$ , la constante de cellule K est égale à 0,98.

Comme les complexes sont solubles dans le diméthyl sulfoxide (DMSO), les mesures ont été prises pour des solutions de concentration égale à  $10^{-3}$  M dans ce solvant.

### **c- Etalonnage du conductimètre**

L'étalonnage du conductimètre a été effectué au moyen de solutions de KCl à différentes concentrations, de conductivités connues.

Le tableau suivant nous rassemble les valeurs de conductivité des solutions de KCl à une température égale à  $25^\circ\text{C}$  (41).

**Tableau I.** Conductivités des solutions de KCl à  $25^\circ\text{C}$

Concentrations ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Conductivités ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )
0,1	1.28217
0,01	0.14079

## **I-2- Méthodes électrochimiques**

### **I-2-1- Potentiométrie**

La potentiométrie est une des techniques les plus employées pour l'étude des équilibres de complexation métallique. Elle permet la détermination des constantes de stabilité des complexes en solution [42].

### **a- Principe de la méthode**

Le principe de la potentiométrie est que lors de la formation d'un complexe entre l'ion métallique et le ligand, le pH de la solution est modifié soit par libération de proton, soit par consommation de ce dernier.

Cette méthode permet de suivre aisément les neutralisations des protolytes en présence des cations métalliques [43] et par conséquent, seul le potentiel des complexes peut être utilisé comme une valeur relative pour comparaison de la stabilité des complexes [44].

La pH-métrie n'impose pas un excès de coordinat ou d'ion métallique, les dosages peuvent être faits sur une large gamme de rapport ligand /ion métallique.

Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'une électrode de verre combinée plongée dans une solution acide de ligand bien caractérisée en absence ou en présence de l'ion métallique à des concentrations connues. Cette solution est titrée avec une base forte (NaOH)  $10^{-1}$  M en présence d'un électrolyte support d'une concentration plus élevée pour maintenir la force ionique constante à 0,2 M.

La précipitation d'un hydroxyde métallique ou complexe (espèce solide) entraîne l'arrêt immédiat de la manipulation, puisque la concentration des espèces ne peut plus être mesurée lors d'une précipitation.

Pour avoir une bonne précision et éviter ou limiter le maximum de risque, il suffit d'utiliser des concentrations de l'ordre de quelques millimoles par centimètre cube [45].

### **b- Montage expérimental**

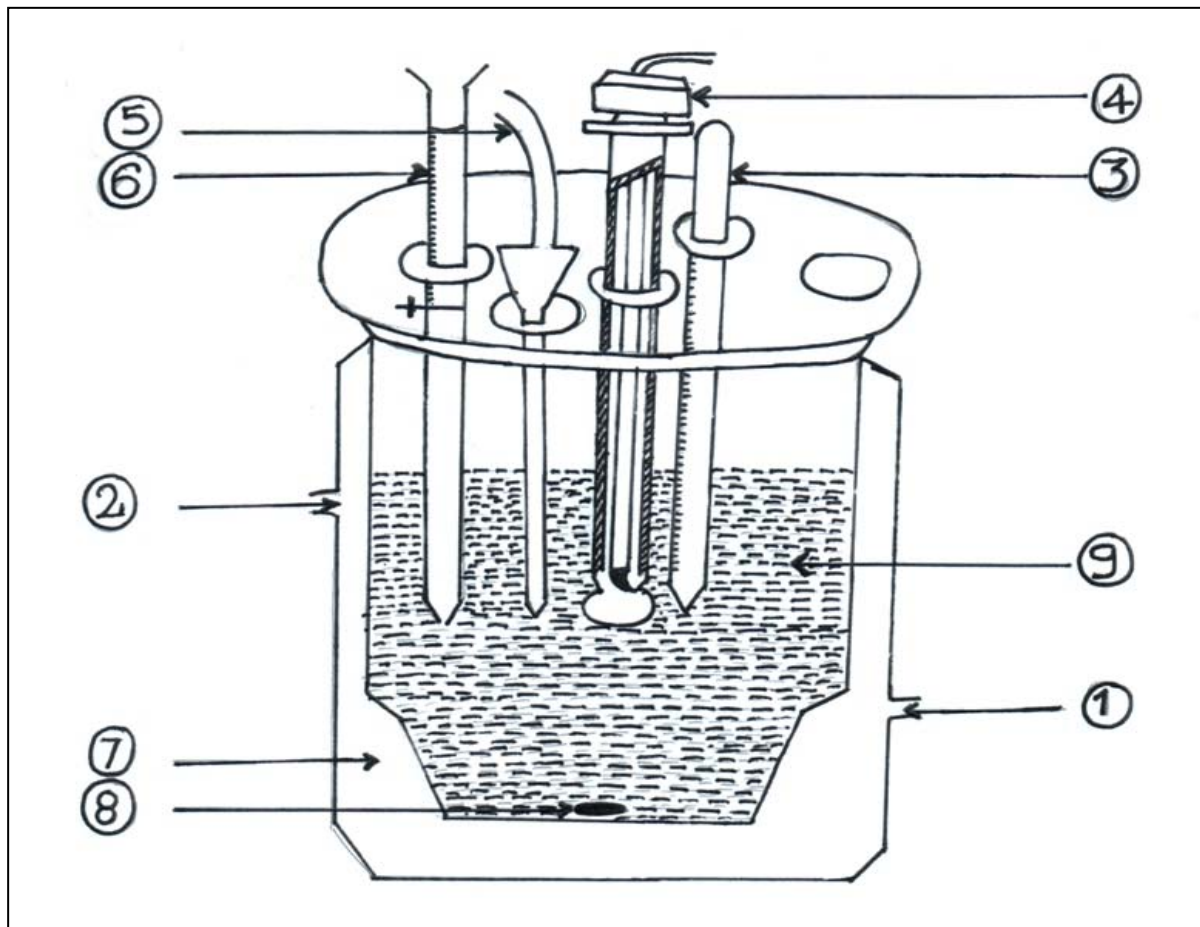
Les titrages par pH- métrie ont été effectués dans une cellule électrochimique à double paroi qui permet la circulation d'un fluide thermorégulé. Elle est munie d'un bouchon à cinq orifices qui permet l'introduction de :

- un système de barbotage d'azote.
- une burette graduée au 1 / 20 mL contenant la solution titrant (NaOH).
- une électrode de verre combinée reliée à un pH-mètre de type Tacussel pHN 81, permettant la lecture des valeurs de pH avec précision de 0,02.
- un thermomètre pour vérifier la stabilité de la température à  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

L'homogénéité de la solution est assurée par agitation au moyen d'un barreau aimanté

entraîné par un agitateur magnétique de type Gallen Kanp.

Le schéma de la cellule électrochimique est donné dans la figure 5.



**Fig. 5.** Schéma de la cellule électrochimique utilisée en potentiométrie.

- 1– Entrée de l'eau.
- 2– Sortie de l'eau.
- 3– Thermomètre.
- 4– Electrode de verre combinée.
- 5– Système de barbotage d'azote.
- 6– Burette graduée.
- 7– Cellule à double paroi en verre.
- 8– Barreau magnétique.
- 9– Solution de mesure.

**c– Préparation des solutions mères et des réactifs****\* Solution des ligands****- Base de Schiff**

La solution de  $10^{-3}$  M de la base de Schiff ( $H_3L$ ) a été préparée par dissolution d'une quantité suffisante dans un mélange eau-éthanol à 10 % en volume.

**-Acides aminés**

Les solutions de la cystéine, de la proline et de la sérine de concentration  $10^{-3}$  M pour chacune d'elles ont été préparées en dissolvant des masses correspondantes dans l'eau bidistillée.

**\* Solution de nickel (II)**

A partir de chlorure de nickel hexahydraté  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , on a préparé une solution mère de concentration  $10^{-2}$  M par dissolution de quantité nécessaire dans l'eau bidistillée. Le titre exact de cette solution a été déterminé par dosage selon la procédure suivante [38,39] :

A un volume de  $100\text{ cm}^3$  de la solution de sel de nickel (II) on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque concentrée jusqu'à  $pH = 10$  et de la murexide (indicateur) jusqu'à l'apparition d'une couleur jaune intense.

La solution obtenue est titrée avec une solution d'EDTA ( $10^{-1}$  M) et le point équivalent est atteint lorsque la solution passe du jaune au violet.

Pour un volume de 1 mL de solution d'EDTA ( $10^{-1}$  M), la concentration de la solution mère de  $Ni^{2+}$  déterminée est égale à  $1,13 \cdot 10^{-2}$  M.

Toutes les solutions de  $Ni^{+2}$  utilisées ont été préparées par dilution de cette solution mère.

**\*Le titrant**

La solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $10^{-1}$  M utilisée pour le titrage des solutions des ligands en absence et en présence de nickel (II) a été préparée à partir des pastilles de NaOH dans l'eau bidistillée.

Le titre exact de cette solution est assuré par le dosage de celle-ci avec de l'acide chlorhydrique (HCl)  $10^{-1}$  M en présence de l'indicateur coloré bleu de bromothymol.

**\*Solution d'acide HCl**

Pour l'étude potentiométrique, les solutions ont été préalablement acidifiées par une solution d'acide chlorhydrique  $10^{-1}$  M. Celle-ci a été préparée par dilution d'un volume adéquat de HCl concentré (37,5 %) dans une fiole jaugée de 200 mL.

**\* Solution de sel de fond**

Le chlorure de sodium (NaCl) a été choisi comme électrolyte support vu sa très grande solubilité dans l'eau, ce qui assure une bonne conductivité lorsqu'il est présent en concentration prépondérante 50 à 100 fois plus élevée par rapport à celle des réactifs.

Pour maintenir les coefficients d'activité constants, il a fallu travailler à force ionique constante et égale à 0,2 M.

$$I = 1/2 \cdot \sum_i C_i \cdot Z_i^2 = 0,2 \text{ M.}$$

Avec :

I: force ionique exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$C_i$ : concentration de l'espèce (i) présente en solution exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$Z_i$ : nombres de charge de l'espèce (i).

**d- Etalonnage du pH-mètre**

L'étalonnage du pH-mètre a été effectué au moyen des trois solutions tampons 4, 9 et 10 unités de pH. Les mesures de pH ont été réalisées dans un mélange eau-éthanol (90 % / 10 % vol. / vol.).

Pour cela, il a été nécessaire de tenir compte de l'effet du milieu sur le pH en introduisant une correction sur les valeurs de pH mesurées.

G.Douheret [46] a déterminé les variations du terme correctif dans quelques milieux hydro-organiques pour différents pourcentages de constituants et selon les résultats, ce terme a été de l'ordre de 0,001 unités de pH pour notre milieu. Cette correction s'est avérée négligeable.

**e- Mode opératoire****\* Titration de l'acide HCl**

Dans une cellule de mesure, nous avons introduit 20 mL de l'électrolyte support NaCl

( $5 \cdot 10^{-1}$  M), 5 mL de l'acide HCl ( $10^{-1}$  M) et on a jaugé à 50 mL avec de l'eau bidistillée.

Les mesures de pH en fonction du volume ( $\text{pH} = f(V)$ ) ajouté de la base NaOH nous ont permis d'obtenir la courbe de titrage de l'acide chlorhydrique.

#### \* **Titrage des ligands**

A un volume de 20 mL de sel de fond NaCl ( $5 \cdot 10^{-1}$  M) on a ajouté 5 mL de la solution des ligands ( $10^{-3}$  M); 5 mL d'acide HCl ( $10^{-1}$  M) et on complète à 50 mL avec de l'eau bidistillée.

Les points de mesure nous ont permis de tracer les courbes de titrage et de calculer les constantes de protonation des ligands.

#### \* **Titrage des complexes**

Les concentrations des solutions de ligand et du métal et leurs rapports varient selon les systèmes à étudier.

#### - **Titrage des complexes binaires**

Dans la cellule de mesure, on a introduit 20 mL d'électrolyte support NaCl ( $5 \cdot 10^{-1}$  M), 5 mL de la solution du ligand ( $10^{-3}$  M), 5 mL de la solution de nickel (II) ( $10^{-3}$  M), 5 mL de la solution de HCl ( $10^{-1}$  M) et on a complété avec 15 mL d'eau bidistillée.

Les résultats de mesure nous permettent de tracer les courbes de titrage ainsi que de calculer les constantes de stabilité des espèces formées.

#### - **Titrage des complexes ternaires**

L'étude de la complexation a été entreprise pour un rapport molaire M: L: AA égal à 1: 1: 1. On a introduit dans la cellule de mesure 20 mL de sel de fond NaCl ( $5 \cdot 10^{-1}$  M), 5 mL d'acide chlorhydrique ( $10^{-1}$  M), 5 mL de la solution du ligand  $\text{H}_3\text{L}$  ( $10^{-3}$  M), 5 mL de la solution d'acide aminé ( $10^{-3}$  M), 5 mL de la solution nickel (II) ( $10^{-3}$  M) et on a ajusté le volume à 50 mL par addition de 10 mL d'eau bidistillée.

On note que, lors des dosages des complexes binaires et ternaires aucun précipité n'a été observé.

## **f- Exploitation des données expérimentales**

La potentiométrie a été souvent reliée à des programmes informatiques tel que le logiciel Sirko [47], Miniquad [48] et Superquad [49] qui permettent l'exploitation des données expérimentales pour calculer les constantes de protonation et les constantes de stabilité des complexes.

### **- Programme Sirko**

Le programme Sirko a été développé en 1994 par Vetrogen [47] dans le but de calculer les constantes d'équilibre établis en solution et les concentrations des espèces dérivant de ces équilibres à des conditions précises tel que le coefficient d'activité de proton ( $\gamma_{\text{H}^+} = 1$ ).

Le principe du programme Sirko est de minimiser la somme pondérée des carrés des écarts entre les valeurs calculées de la variable et les valeurs mesurées.

Quel que soit le logiciel utilisé, un certain nombre de données sont à introduire dans le programme :

- Les valeurs des concentrations analytiques du ligand et du métal.
- Le nombre et la stœchiométrie des complexes formés ainsi que, des valeurs estimées des constantes de protonation ou de stabilité des complexes.
- Les valeurs mesurées des pH et les concentrations correspondantes.

### **\* Procédure d'optimisation**

Dans la complexation, l'optimisation consiste à maintenir constant un groupe de variables indépendantes et faire varier un autre groupe de constantes dépendantes.

En pH-métrie les variables dépendantes sont attribuées à des valeurs de pH alors que les volumes du titrant ajoutés sont considérés comme étant des variables indépendantes.

Pour déterminer la relation entre les deux variables, il est nécessaire d'établir un modèle mathématique qui décrit les équilibres du système chimique.

Les constantes de stabilité des complexes ont constitué les paramètres de ce système. Ces paramètres sont déterminés par la méthode des moindres carrés pour laquelle le meilleur calcul correspond à la plus faible somme des déviations carrées entre les valeurs dépendantes calculées et celles mesurées.

$$U = \sum_i \sum_j W_{ij} (F_{ij}^{\text{exp}} - F_{ij}^{\text{cal}})^2$$

Avec :

$i$  : le nombre de série d'expérience.

$j$  : le nombre de points expérimentaux d'une série donnée.

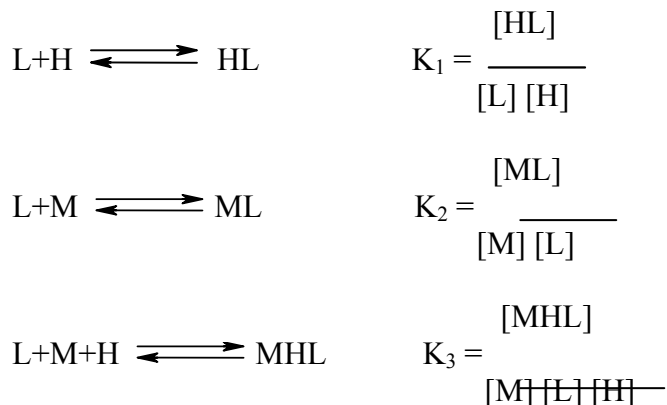
$F_{ij}$  : la fonction des paramètres.

$W_{ij}$  : le facteur massique.

### \* Modèle mathématique

Pour établir la relation entre les variables dépendantes et les variables indépendantes ainsi que les paramètres (constantes de stabilité) il est nécessaire de construire un modèle mathématique des équilibres chimiques. Il convient alors de représenter l'ensemble des réactions de complexation sous forme d'une matrice stœchiométrique des réactifs dans la réaction.

Pour un système constitué d'un ligand, d'un proton et d'un cation métallique le modèle mathématique est représenté par les trois équilibres suivants :



La matrice stœchiométrique (A) correspondante est :

$$A = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Les constantes d'équilibre calculées sont les constantes globales de formation en logarithme décimale (log).

Les constantes successives de formation peuvent être obtenues à partir des constantes globales.

### \* Fonction de réponse

Le programme Sirko a été utilisé pour différentes techniques expérimentales grâce à l'introduction d'une fonction de réponse universelle notée (F) applicable à diverses méthodes physico-chimiques.

La fonction (F) est donnée sous la formule suivante :

$$F = Y_0 + Y_e \cdot \sum_{k=1}^s E_k \cdot [C_k] - Y_1 \cdot \log \left( \sum_{k=1}^s E_{h_k} \cdot [C_k] \right)$$

Où :

F: la valeur mesurée.

s: le nombre d'espèces chimiques en solution.

[C<sub>k</sub>]: la concentration d'équilibre de k<sup>ième</sup> composant.

Y<sub>0</sub>: constante liée à la méthode employée, elle reflète les propriétés du solvant.

Y<sub>1</sub>: facteur massique pour les méthodes potentiométriques.

Y<sub>e</sub>: facteur massique pour les méthodes additives.

E<sub>k</sub>: paramètre physico-chimique du k<sup>ième</sup> composant pour les méthodes Additives.

E<sub>H<sub>k</sub></sub>: paramètre du k<sup>ième</sup> composant pour les méthodes potentiométriques.

Pour les mesures de pH-métrie, on a :

Y<sub>e</sub> = 0; E<sub>k</sub> = 0; Y<sub>0</sub> = 0; Y<sub>1</sub> = 1 et E<sub>H<sub>k</sub></sub> = γ<sub>H<sup>+</sup></sub> (γ<sub>H<sup>+</sup></sub> et le coefficient d'activité du proton H<sup>+</sup>).

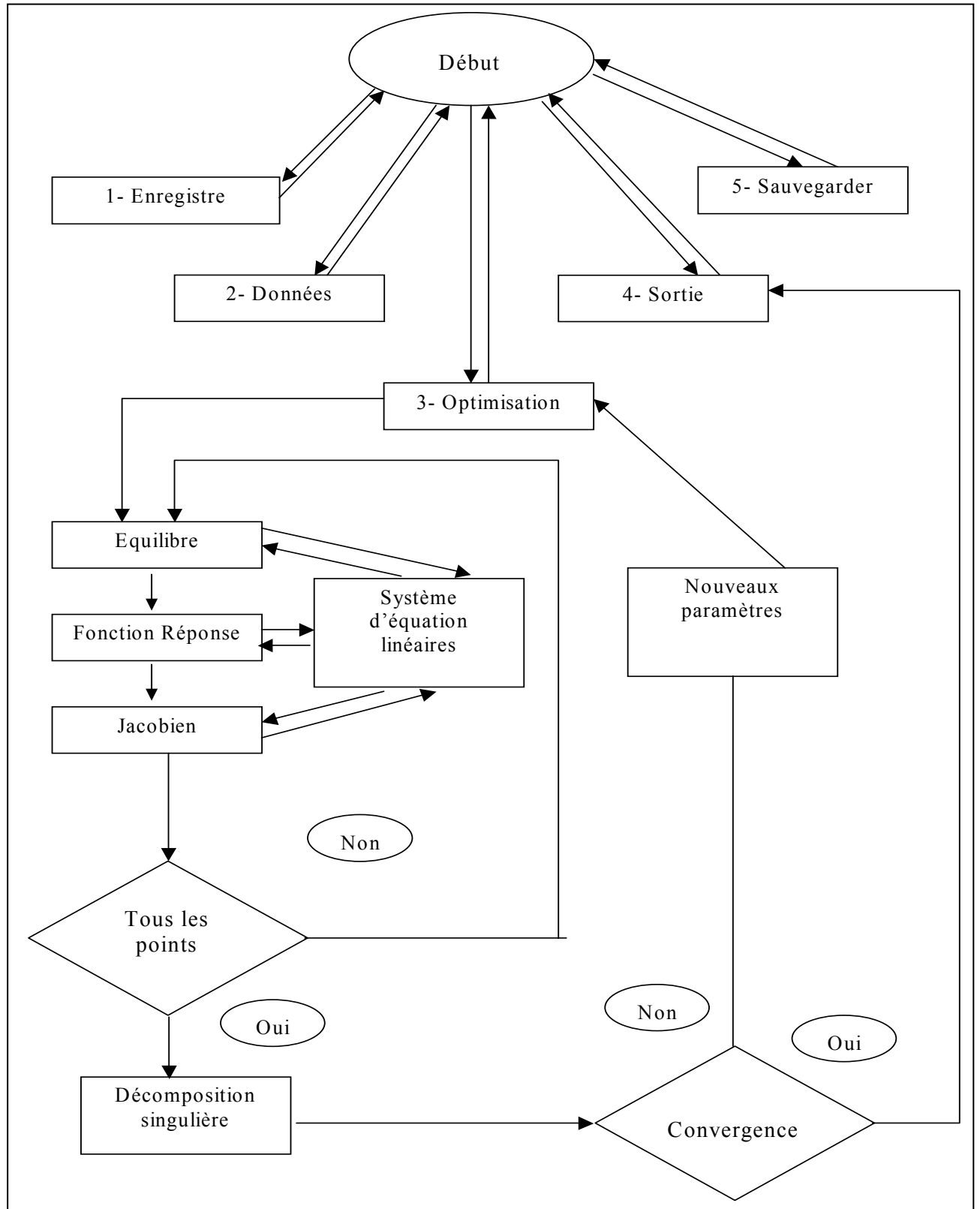
La convergence de cette fonction est vérifiée lorsque la valeur du facteur de réabilité (R) converge vers R<sub>lim</sub>.

Le facteur de réabilité (R) est donné comme suit :

$$R = [ U / \sum_i (W_i) \cdot (F_i^{\text{exp}})^2 ]^{1/2}$$

Le facteur  $R_{lim}$  est calculé par le programme, il tient compte de toutes les erreurs commises sur les mesures expérimentales telles que le volume et la concentration estimés et introduits dans le programme.

L'organigramme ci-dessous résume les différentes étapes d'utilisation du programme Sirko.



### **I-2-2- Voltamétrie cyclique**

L'objet de la voltamétrie cyclique est de déterminer la relation entre le courant et le potentiel d'électrode. Elle permet en effet de :

- Situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel.
- Donner une valeur approximative de la tension standard des couples Red /Ox qui interviennent et d'apprécier leur degré de réversibilité [50].

#### **a- Principe de la méthode**

la méthode consiste à imposer à l'électrode de travail de surface constante, un balayage en potentiel qui varie linéairement avec le temps par rapport à une électrode de référence et à mesurer simultanément l'intensité du courant résultant des réactions électrochimique [51] . En tenant compte des variations linéaires du potentiel avec le temps, le potentiel à un instant donné est :

$$E(t) = E_i \pm v.t$$

Où :

$E_i$  : potentiel initial (volt).

$v$  : vitesse de balayage (volt/seconde).

$t$  : temps écoulé à partir du début du balayage (seconde).

La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué est appelée voltamogramme.

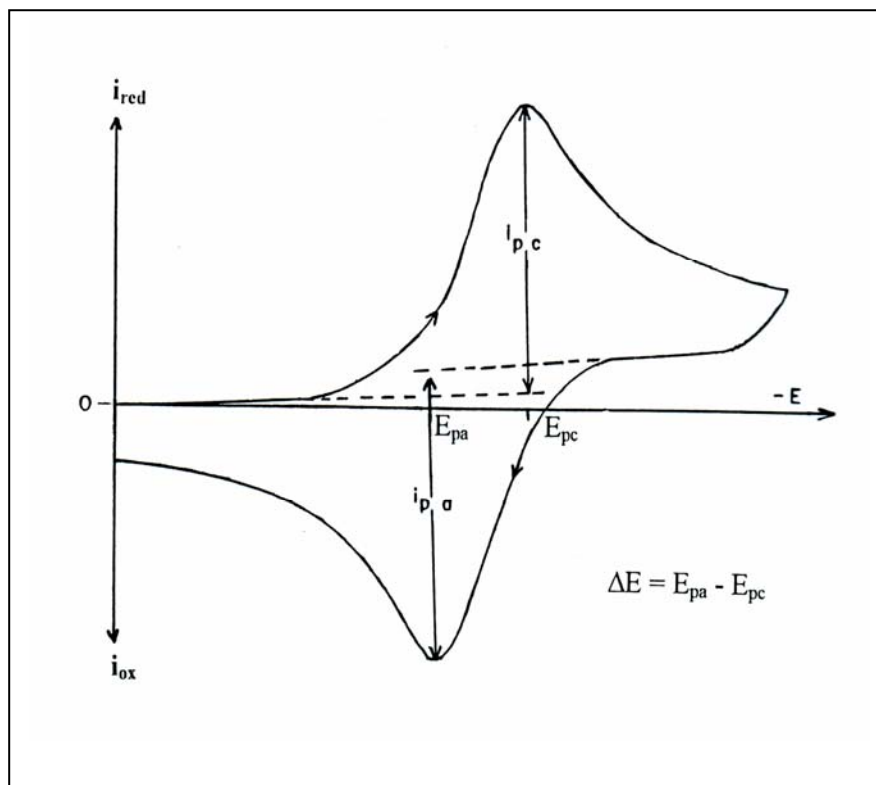
Selon la nature chimique de l'électrode, la composition de l'électrolyte et le domaine de potentiel exploré, on distingue deux types de voltamogrammes :

- Des voltamogrammes simples présentant un seul pic dans la partie cathodique et un pic dans la partie anodique.
- Des voltamogrammes complexes présentant plusieurs pics ou épaulements dans les deux parties anodique et cathodique.

La forme des voltamogrammes donne une vue d'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode. Lorsqu'il s'agit d'un processus réversible, on observe lors d'un balayage cathodique (aller) un pic de courant correspondant à la réduction de l'espèce

en solution et lors d'un balayage anodique (retour) un pic correspondant à la réoxydation du produit de réduction.

L'allure d'un voltamogramme simple est représentée dans la figure 6.



**Fig. 6.** Courbe type d'un voltamogramme cyclique.

### **b– Montage expérimental**

Les mesures de la voltamétrie cyclique ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex thermostable à double paroi munie d'un couvercle à cinq entrées permettant l'accès de :

- Electrode auxiliaire** : constituée d'un fil de platine de 1 mm de diamètre et 8 mm de longueur, de marque Radiometer, type XM 110. Elle permet de fermer le circuit électrique.
- Electrode de travail** : constituée d'une plaquette de platine, de 0,2 cm<sup>2</sup> de surface, de marque Radiometer, type XR 110.
- Electrode de référence** : est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS), de marque Radiometer, type XR 110.
- Thermomètre** : pour vérifier la stabilité de la température à  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .
- Système de barbotage d'azote** : pour chasser les molécules de CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

Pour imposer à l'électrode de travail un potentiel bien contrôlé, on a utilisé un potentiostat de type Voltalab PGP201, aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Cet appareil est piloté par un micro-ordinateur permettant l'enregistrement des voltammogrammes.

### **c– Conditions opératoires**

L'étude voltamétrique des ligands et des complexes correspondant a été effectuée dans des milieux homogènes et ce, par le choix des solvants et de l'électrolyte support.

#### **- Solvant**

Le choix des solvants est très important pour réaliser une étude électrochimique dans le domaine requis pour l'étude.

Le solvant doit :

- être électroinactif dans l'intervalle de potentiel exploré.
- avoir une bonne stabilité thermique à la température d'étude.
- solubiliser les espèces électroactives et l'électrolyte support.

De ce fait, les solvants les plus appropriés seront fortement dissociants, donc de constante diélectrique et de moment dipolaire élevés.

Le diméthyl solfoxide (DMSO) a été choisi comme solvant car il solubilise bien les composés utilisés et est le plus polaire des solvants aprotique [52].

#### **- Electrolyte support**

L'électrolyte support doit être assez soluble dans le solvant d'étude pour assurer une bonne conductibilité électrique à une concentration plus élevée que celle des réactifs [53] et ce, pour rendre négligeable le courant de migration de l'espèce électroactive.

Le tetrabutylammonium perchlorate a été choisi comme électrolyte support car il est soluble dans le DMSO et possède un domaine d'électroactivité assez large.

Le tetrabutylammonium perchlorate a été recristallisé dans un mélange eau-éthanol (75<sub>v</sub> : 25<sub>v</sub>) puis séché dans l'étuve à 60°C.

### **I-3- Méthodes spectrométriques**

#### **I-3-1- Spectrométrie infrarouge (IR)**

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse très puissante qui permet d'étudier les liaisons et la symétrie des molécules en phase gazeuse, liquide et solide.

##### **a- Principe de la méthode**

La spectrométrie infrarouge est très sensible à la nature des liaisons entre les atomes d'une molécule. L'absorption par la surface d'un échantillon du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques de la molécule.

L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer l'assemblage d'atomes en modifiant les distances interatomiques (élongation) ou les angles normaux des liaisons (déformation angulaire).

La dégénérescence des niveaux énergétiques en plusieurs niveaux vibrationnels se traduit sur le spectre par l'apparition de différentes bandes d'absorption.

Le spectre IR représente graphiquement la transmittance (T) exprimée en (%) en fonction de la longueur d'onde et chaque pic de ce spectre nous renseigne sur une fonction formelle.

##### **b – Appareillage**

Les spectres infrarouges des ligands et ceux des complexes correspondant ont été enregistrés à l'état solide à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de fourrier modèle Perkin Elmer (Spectrum One) dans la gamme spectrale 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les ligands et les complexes correspondant sont échantillonnés sous forme de pastilles de KBr ( $\approx 5\%$ ).

Le KBr ne représente aucun pic dans le domaine de l'étude et toutes les bandes enregistrées sont donc propres aux composés étudiés.

#### **I-3-2- Spectrométrie RMN - $^1\text{H}$**

La résonance magnétique nucléaire du proton est très utilisée dans le domaine de la chimie organique et ce, dans l'étude des structures des molécules organiques.

### **a– Principe de la méthode**

La spectrométrie de la résonance magnétique nucléaire consiste à appliquer dans le volume d'analyse une onde d'impulsion appartenant à la gamme radio, pendant un temps très bref. Les noyaux dont la fréquence d'excitation est égale à la fréquence de l'onde d'impulsion subissent une transition entre différents états d'énergie. Leurs spins sont excités, puis ils reviennent à leur état initial d'équilibre en émettant des signaux (amplitude, fréquence, largeur de raie), ce qui permet d'identifier et de quantifier les noyaux résonnants.

### **b–Appareillage**

Les mesures de la spectrométrie RMN-<sup>1</sup>H ont été effectuées au laboratoire de catalyse et organométallique, université de Rennes 1, France, à l'aide d'un spectromètre modèle Bruker AM 300.

Les déplacements chimiques du proton de ligand H<sub>3</sub>L et ceux des complexes correspondants dans le DMSO sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) de référence.

## **I-3-3-Spectrophotométrie UV – Visible**

### **a– Principe de la méthode**

La spectrophotométrie UV- Visible est basée sur la mesure de l'absorbance de l'espèce à étudier en solution. L'absorbance à une longueur d'onde  $\lambda$  est définie par  $A = \text{Log} (I_0 / I_t)$ ,  $I_0$  étant la quantité de lumière incidente et  $I_t$  est la quantité de lumière transmise à cette longueur d'onde. Grandeur additive, elle est reliée à la concentration de l'espèce absorbante par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon Cl$$

Où :

A: absorbance.

$\epsilon$ : coefficient d'absorption molaire exprimé en mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.L, il dépend de  $\lambda$  de la substance absorbante.

l: l'épaisseur de la substance absorbante traversée par le faisceau lumineux donnée en cm.

C: concentration de l'espèce absorbante (mol.L<sup>-1</sup>).

L'absorption UV- Visible est provoquée par l'excitation et la migration des électrons d'un niveau d'énergie à un autre.

Le signal enregistré  $A = f(\lambda)$  appelé spectre UV-Visible nous permet de déterminer la coordinance autour de l'ion central.

### **b– Appareillage**

Les spectres UV- Visible ont été enregistrés en solution dans le DMSO, dans des cuves en quartz suprasil, à l'aide d'un spectrophotomètre modèle Jasco V-530 connecté à un micro-ordinateur et dans la gamme spectrale  $1100-200 \text{ cm}^{-1}$ .

### **I-4- Point de fusion**

Les points de fusion des ligands et des complexes correspondants ont été mesurés en tubes capillaires au moyen d'un appareil digital de type Buchi 512 et de SMP3 respectivement.

**CHAPITRE II**  
**SYNTHESE, ANALYSE ET**  
**CARACTERISATION DES**  
**LIGANDS**

Pour étudier l'effet des ligands secondaires sur le comportement électrochimique des complexes de nickel bivalent, la base de Schiff ( $H_3L$ ) a été choisie comme ligand primaire et les acides aminés Cys, Pro et Ser ont été choisis comme ligands secondaires.

## **II-1- Synthèse, propriétés physiques et analyse élémentaire**

### **II-1-1- Synthèse du ligand $H_3L$**

La base de Schiff ( $H_3L$ ) a été synthétisée de la manière suivante :

Dans le méthanol, 1 mmol de salicylaldehyde est mélangée à 2 mmol de 1,3-diaminopropan-2-ol. Sous l'agitation magnétique, le mélange réactionnel est chauffé pendant deux heures, ce qui provoque la précipitation d'un solide jaune. Le précipité obtenu est ensuite isolé par filtration puis recristallisé dans l'éthanol et séché sous vide sur  $P_2O_5$ .

Les ligands secondaires qui sont des acides aminés (Cys, Pro et Ser) sont des produits Fluka purs.

### **II-1-2- Propriétés physiques et analyse élémentaire**

Les résultats concernant les valeurs expérimentales et calculées de l'analyse élémentaire ainsi que les propriétés physiques des ligands sont donnés dans le tableau **II**.

D'après les résultats de l'analyse élémentaire expérimentaux et calculés, on constate que le ligand synthétisé ( $H_3L$ ) correspond bien à la formule brute donnée et peut donc être considéré comme pur.

La base de Schiff étudiée est peu soluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques tels que le méthanol, l'éthanol, la diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Les acides aminés étudiés sont solubles dans l'eau à cause du double groupement fonctionnel commun qui peut s'ioniser et donc favoriser la dissolution mais sont peu solubles dans les solvants organiques.

**Tableau II.** Résultats analytiques et propriétés physiques des ligands

Ligands	Couleur M (g. mol <sup>-1</sup> )	P.F (°C)	% C		% H		% N	
			Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp
H <sub>3</sub> L C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Jaune 298	145	68,45	67,97	6,04	6,19	9,39	9,48

## II-2- Caractérisation des ligands

### II-2-1- Spectrométrie IR

Les spectres infrarouge des ligands primaire et secondaire utilisés sont représentés dans les figures 7-10.

#### a- Spectre IR de la base de Schiff (H<sub>3</sub>L)

Les principales bandes de vibration observées sur le spectre IR du ligand H<sub>3</sub>L sont regroupées dans le tableau III.

Les bandes de vibration qui se développent entre 3500 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup> sont dues aux groupements -OH [54].

La région 3100–2500 cm<sup>-1</sup> est le siège des vibrations intramoléculaires des liaisons N...HO [55].

Des bandes de faibles intensités dues aux vibrations de la liaison C-H dans les groupements -CH et -CH<sub>2</sub> apparaissent dans la région 3000-2500 cm<sup>-1</sup> [56,57].

La bande caractéristique de la liaison C=N du groupement azométhine a été localisée entre 1636 cm<sup>-1</sup> et 1614 cm<sup>-1</sup> [58,59].

La région 1600-1500 cm<sup>-1</sup> est l'intervalle des vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle benzénique disubstitué [60].

Les bandes de vibration des groupements -C-N et -C-O ainsi que les vibrations des hydrogènes dans le plan d'un cycle benzénique disubstitué apparaissent dans la région 1300 -1000 cm<sup>-1</sup> [61-63].

La zone 900- 660  $\text{cm}^{-1}$  est le siège des vibrations en phase des hydrogènes hors plan d'un cycle ortho-disubstitué [64-66].

### b- Spectre IR des acides aminés

Tous les acides aminés existent sous forme zwitterionique à l'état solide et en solution.

L'examen des spectres IR des acides aminés montre des bandes caractéristiques des groupements  $-\text{COO}^-$  et  $-\text{NH}_3^+$ .

Les vibrations d'élongation et de déformation du groupement  $-\text{NH}_3^+$  ont été situées respectivement entre 3130 -3030  $\text{cm}^{-1}$  et 1640-1610  $\text{cm}^{-1}$  [67,68].

L'absence de bandes entre 1750 -1700  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres IR des acides aminés prouve qu'ils sont sous la forme zwitterionique [69].

La zone 1620 -1550  $\text{cm}^{-1}$  est le siège des vibrations d'élongation du groupement  $-\text{COO}^-$  asymétrique et la région 1410-1350  $\text{cm}^{-1}$  est caractérisée par les vibrations d'élongation du groupement  $-\text{COO}^-$  symétrique.

Les principales valeurs de nombres d'ondes caractéristiques de la cystéine, proline et de la sérine sont rassemblées dans le tableau IV.

**Tableau III.** Principales bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la base de Schiff  $\text{H}_3\text{L}$

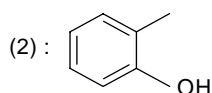
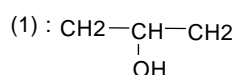
Attributions	$\bar{\nu}(\text{OH})_1$	$\bar{\nu}(\text{OH})_2$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$	$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})$	$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})_1$	$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})_2$	$\delta \text{ OH}$
Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	3382,86	3100,00	1632,72	1275,34	1045,20	1080,92	1419,32
	(l)	(e)	(i)	(i)	(m)	(m)	(m)

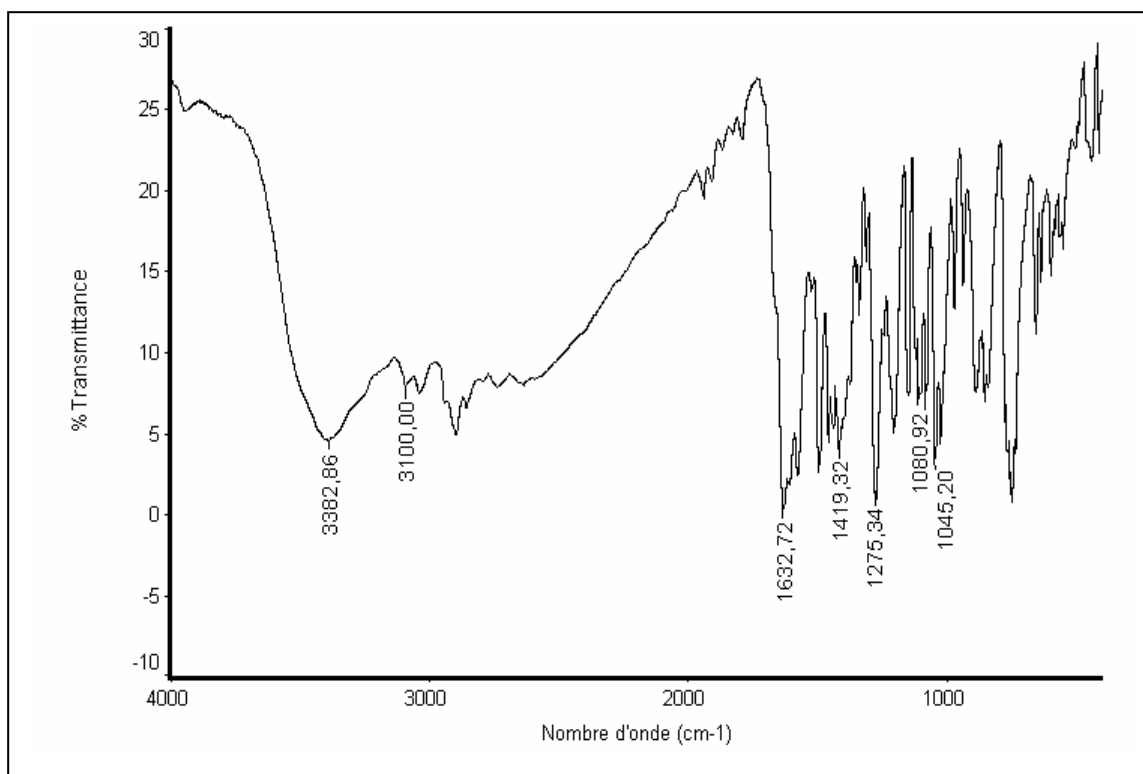
e : épaulement

i : intense

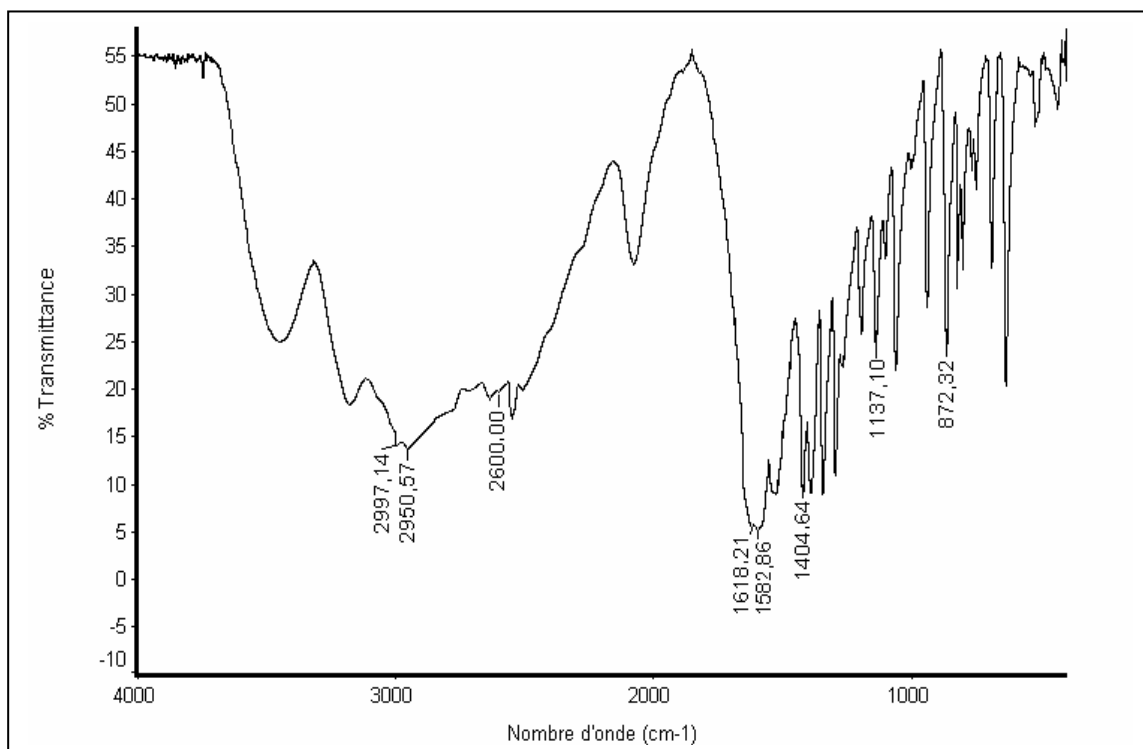
m : moyenne

l : large

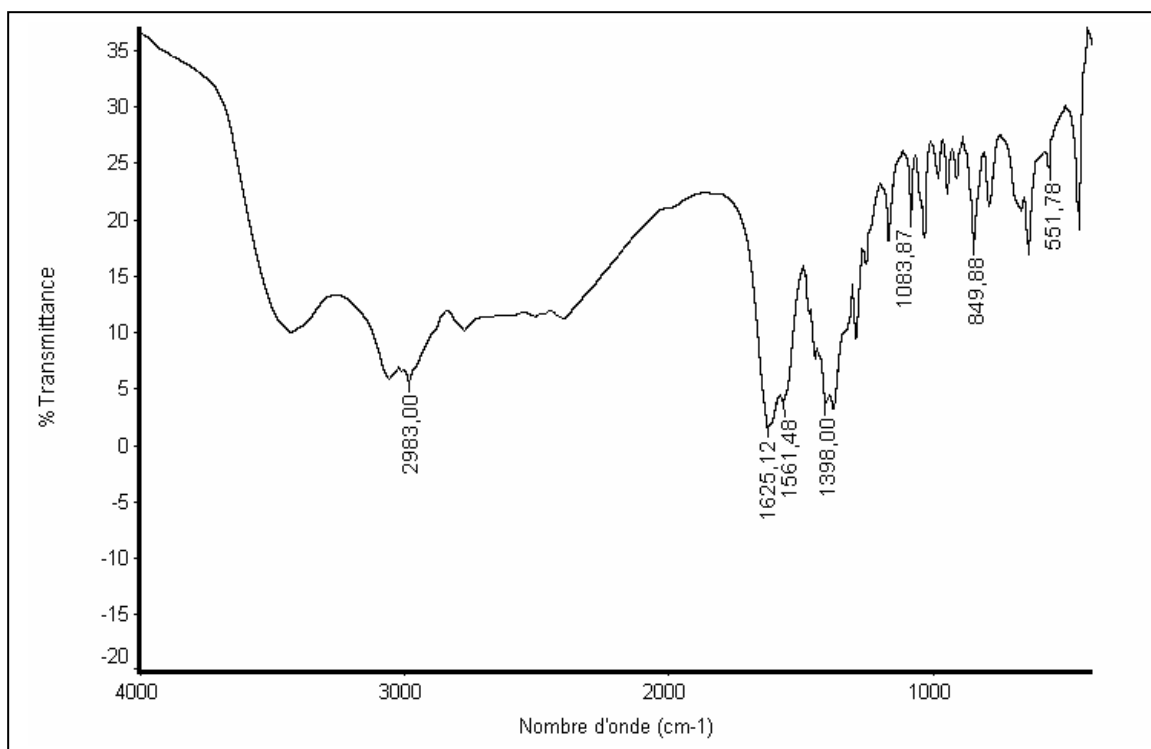




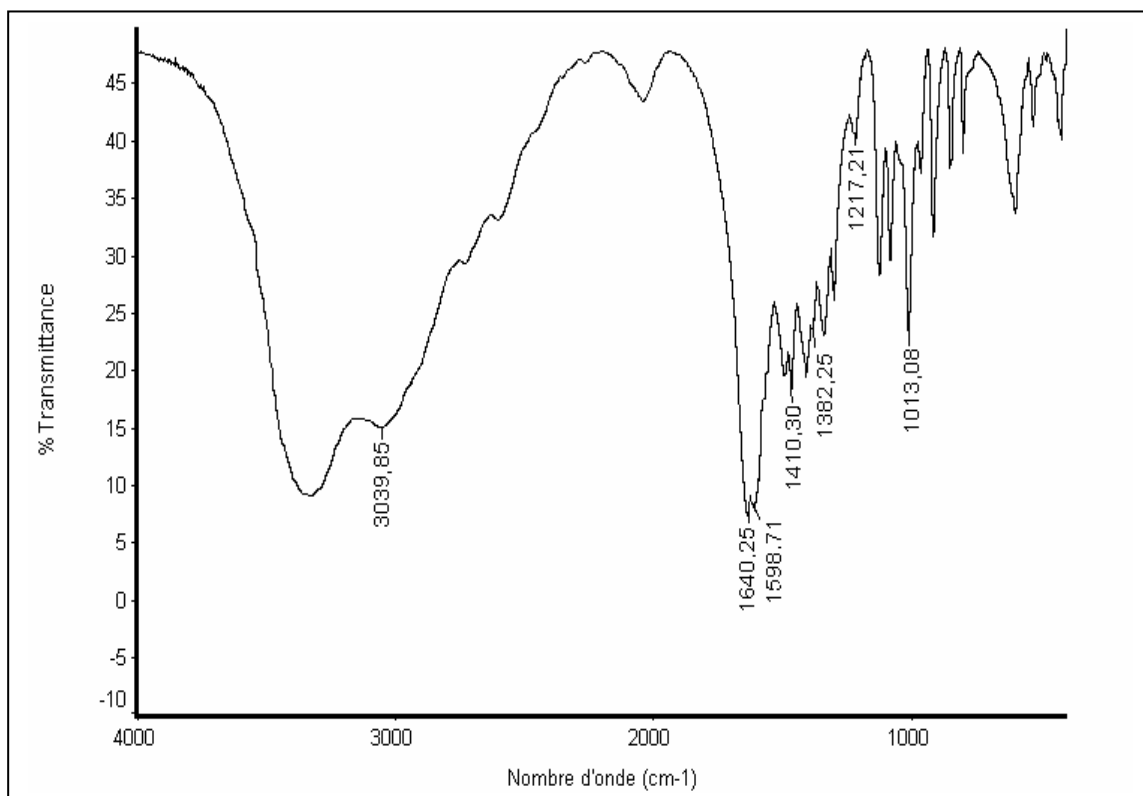
**Fig. 7.** Spectre IR du ligand H<sub>3</sub>L.



**Fig. 8.** Spectre IR de l'acide aminé cystéine.



**Fig. 9.** Spectre IR de l'acide aminé proline.



**Fig. 10.** Spectre IR de l'acide aminé sérine.

**Tableau IV.** Principales bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des acides aminés Cys, Pro et Ser.

Acides aminés Attributions	Cystéine	Proline	Sérine
$\bar{\nu}_s (\text{COO}^-)$	1404,64 (m)	1398,00 (f)	1410,30 (m)
$\bar{\nu}_{as} (\text{COO}^-)$	1582,86 (f)	1561,48 (e)	1598,71 (f)
$\bar{\nu} (\text{NH}_3^+)$	2997,14 (e) 2950,57 (f)	-	3039,85 (e)
$\delta (\text{NH}_3^+)$	1618,21 (e)	-	1640,25 (i)
$\bar{\nu} (\text{NH}_2^+)$	-	2983,00 (f)	-
$\delta (\text{NH}_2^+)$	-	1625,12 (m)	-
$\bar{\nu} (\text{S-H})$	2600,00 (e)	-	-
$\bar{\nu} (\text{C-N})$	1137,10 (m)	-	1217,21 (f)

e : épaulement

i : intense

m : moyenne

l : large

### II-2-2- Spectrométrie RMN $^1\text{H}$

Le spectre RMN du proton de la base de Schiff  $\text{H}_3\text{L}$  dissoute dans le diméthyl sulfoxyde deutéré (DMSO-d) comporte plusieurs raies de résonance impliquant l'existence de plusieurs types de protons qui ont été identifiés comme suit :

Le pic assigné au proton du groupement  $-\text{OH}$  aliphatique est situé entre 3,2 - 3,4 ppm.

Le déplacement chimique localisé entre 3,7 et 3,9 ppm est attribué au proton du groupement  $\text{CH-O}$  de la chaîne latérale.

On note la présence d'un signal entre 5,15 et 5,30 ppm émis par le proton du groupement  $\text{N-CH}_2$ .

La figure **11** montre l'existence d'un massif dans la zone 6,8-7,5 ppm attribué aux protons du noyau benzénique [70,71].

Le pic localisé entre 8,5 ppm et 8,6 ppm s'accommode bien avec la résonance du groupement azométhine [72].

Le déplacement chimique localisé vers le champ faible, entre 10,1 et 10,2 ppm convient aux protons OH phénolique.

En revanche, le pic situé à 2,5 ppm est attribué au solvant DMSO.

La résonance magnétique nucléaire du proton des acides aminés cystéine, proline et sérine est donnée suivant la littérature [73].

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la cystéine présente trois signaux caractéristiques des groupements CH, CH<sub>2</sub> et SH situés vers 4,17 ppm, 3,39 ppm et 3,08 ppm respectivement.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la proline possède quatre protons magnétiquement équivalent dans sa forme zwitterionique qui apparaissent à des déplacements chimiques 4,14 ppm, 3,40 ppm, 2,15 ppm et 1,80 ppm correspondent respectivement aux protons H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub> et H<sub>δ</sub>.

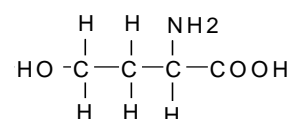
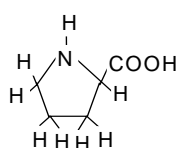
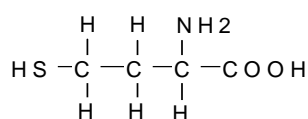
Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la sérine montre deux signaux à des déplacements chimiques égal 3,88 ppm et 3,99 ppm correspondant aux protons des deux groupements -CH et -CH<sub>2</sub> respectivement.

Les déplacements chimiques des différents protons du ligand H<sub>3</sub>L, Cys, Pro et Ser figurent dans le tableau V

**Tableau V.** Déplacements chimiques  $\delta$  (ppm) des différents protons dans les molécules des Ligands

Groupements Ligands	OH		CH			CH <sub>2</sub>				SH	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	1	2	1	2	$\alpha$	1	$\beta$	$\gamma$	$\delta$		
H <sub>3</sub> L	3,2-3,4	10,1-10,2	8,5-8,6	3,7-3,9	–	5,15-5,3	–	–	–	–	6,8-7,5
Cys	–	–	–	–	4,17	–	3,39	–	–	3,08	–
Pro	–	–	–	–	4,14	–	3,40	2,15	1,80	–	–
Ser	–	–			3,88	–	3,99	–	–	–	–

-CH-OH(1)     $\phi$ -OH(2)    -CH(1)=N-    -CH(2)-O    -CH=N-CH<sub>2</sub>(1)



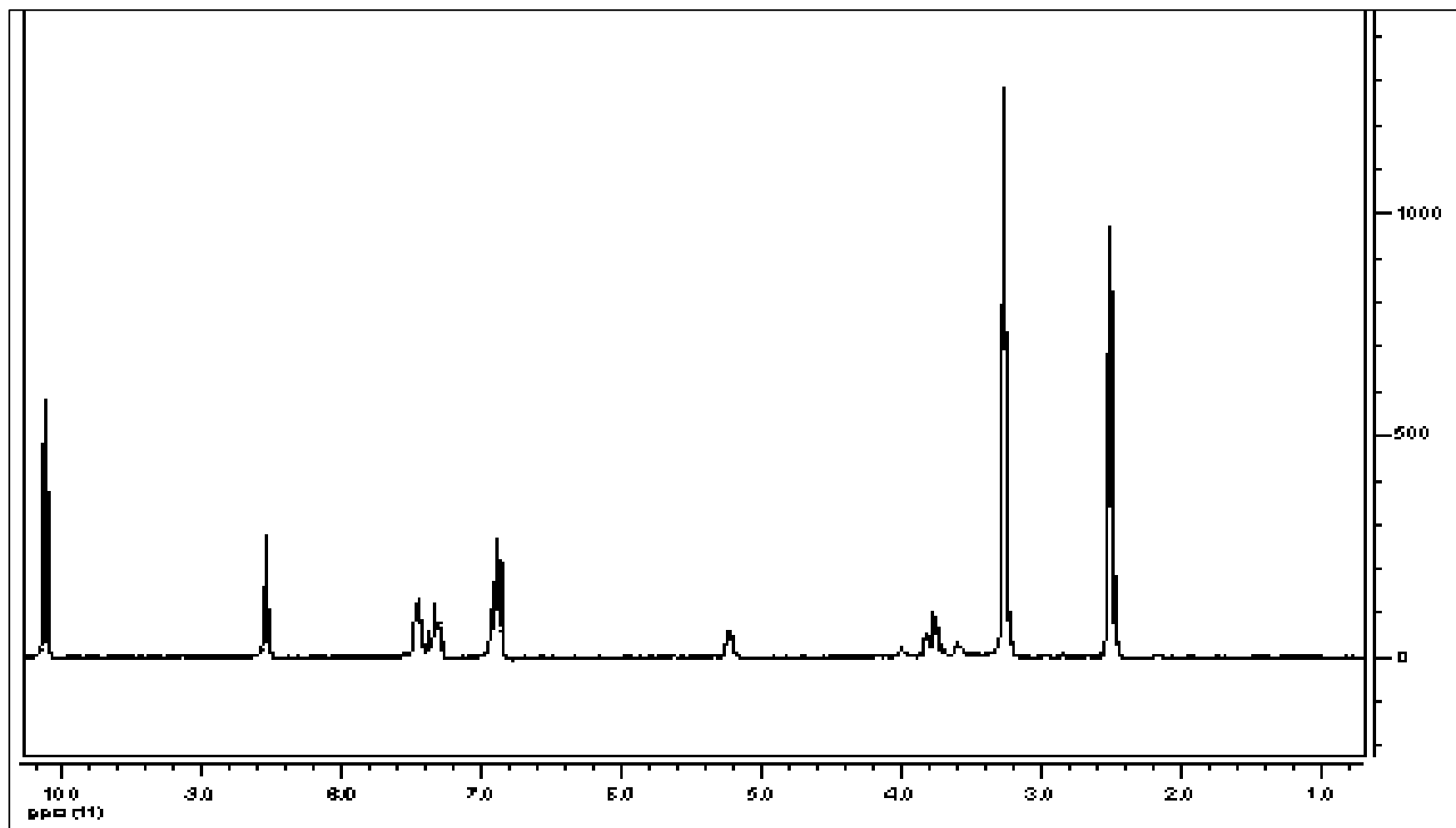


Fig. 11. Spectre RMN- $^1\text{H}$  du ligand  $\text{H}_3\text{L}$  dans le  $\text{DMSO}$ .

### II-2-3- Spectrophotométrie UV- Visible

Généralement sur les spectres UV-Visible des ligands on peut trouver trois types principaux de transitions électroniques :

- \* Des transitions  $n \rightarrow \sigma^*$  sont dues aux paires d'électrons non liants ( $n$ ) qui peuvent être promues dans une orbitale non liante  $\sigma$ .
- \* Des transitions  $n \rightarrow \pi^*$  sont observées lorsque des atomes participent à la fois à une liaison  $\pi$  et possèdent des paires d'électrons non liants.
- \* Des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  correspondent aux molécules qui ont des doubles ou triples liaisons, ces molécules ont une orbitale  $\pi$  liante comme niveau occupé le plus haut et une orbitale  $\pi^*$  comme niveau inoccupé le plus bas. De telles transitions sont observées dans les composés aromatiques.

Les spectres électroniques d'absorption des ligands ont été enregistrés en solution dans le DMSO à des concentrations de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### \* Base de Schiff

Le ligand  $\text{H}_3\text{L}$  exhibe deux bandes d'absorption électroniques (**Fig. 12**), la première bande est observée à  $31608,06 \text{ cm}^{-1}$  (316,37 nm), suivie d'une deuxième bande sous forme d'un épaulement située à  $29412 \text{ cm}^{-1}$  (340 nm) et qui sont attribuées aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement azométhine et du cycle benzénique [74].

Le spectre du même ligand enregistré à  $10^{-3} \text{ M}$  (**Fig. 13**) montre une bande large avec un maximum autour de  $26807,33 \text{ cm}^{-1}$  (406,38 nm) due à des transitions électroniques  $n \rightarrow \pi^*$  [75].

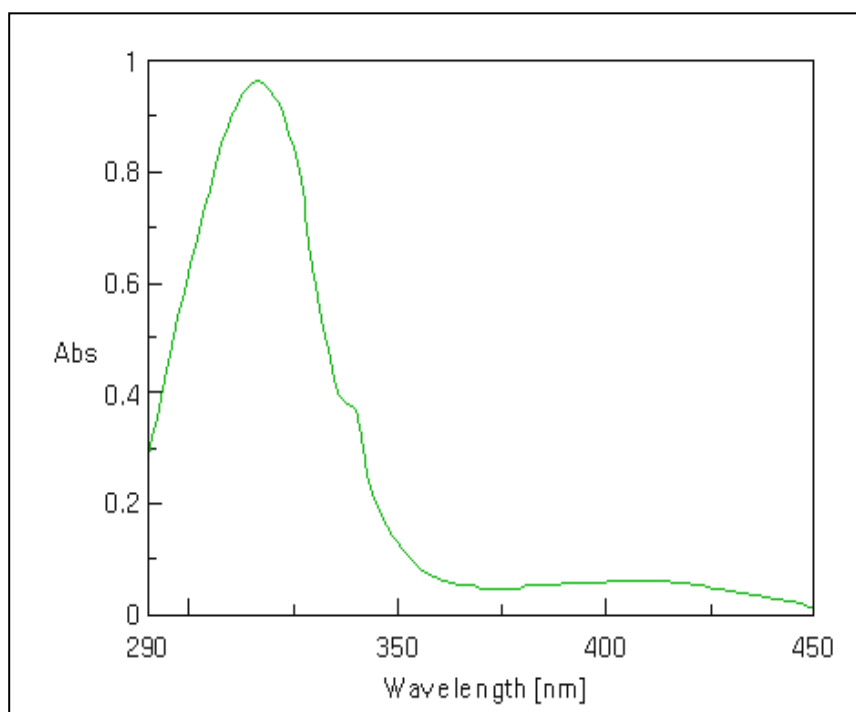
#### \* Acides aminés

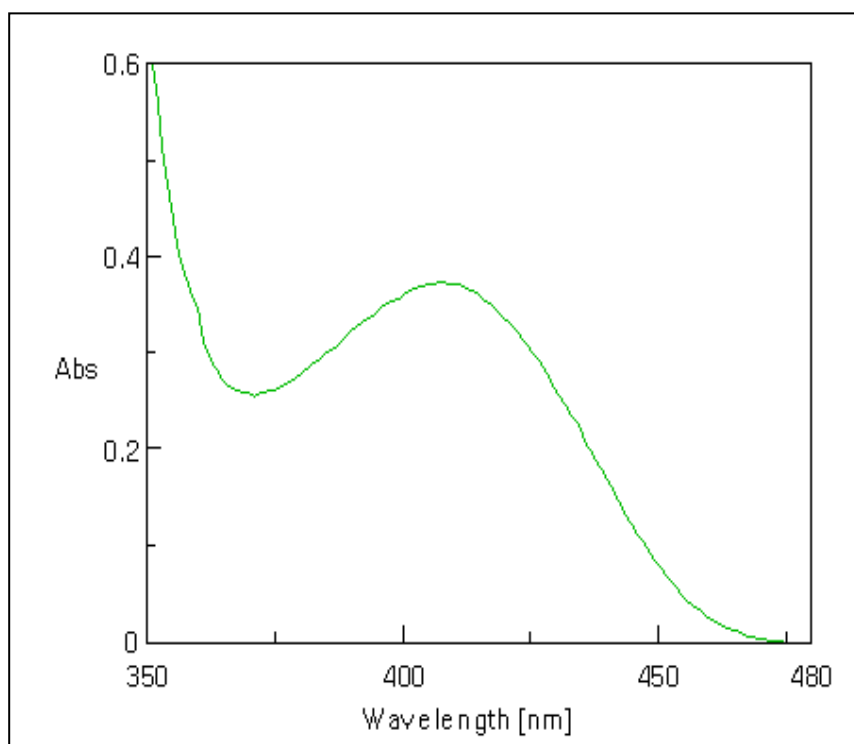
Les spectres électroniques d'absorption des acides aminés cystéine, proline et sérine (**Fig. 14-16**) montrent un épaulement dans l'ultra violet lointain autour de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (250 nm).

Les positions des bandes et les coefficients d'absorption molaire  $\epsilon$  du ligand  $\text{H}_3\text{L}$  sont donnés dans le tableau **VI**.

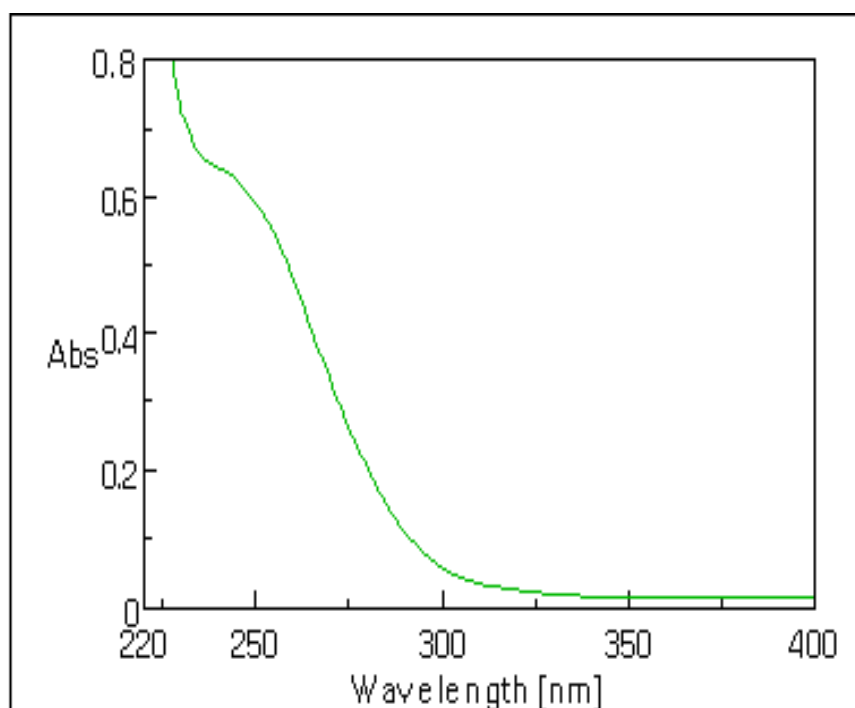
**Tableau VI.** Spectre électronique d'absorption du ligand H<sub>3</sub>L en cm<sup>-1</sup>.

Ligand	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attributions	$\epsilon$ (mol <sup>-1</sup> . L. cm <sup>-1</sup> )
H <sub>3</sub> L	31608,06	$\pi \rightarrow \pi^*$	3750
	29412,00	$\pi \rightarrow \pi^*$	9680
	26807,33	$n \rightarrow \pi^*$	374,4

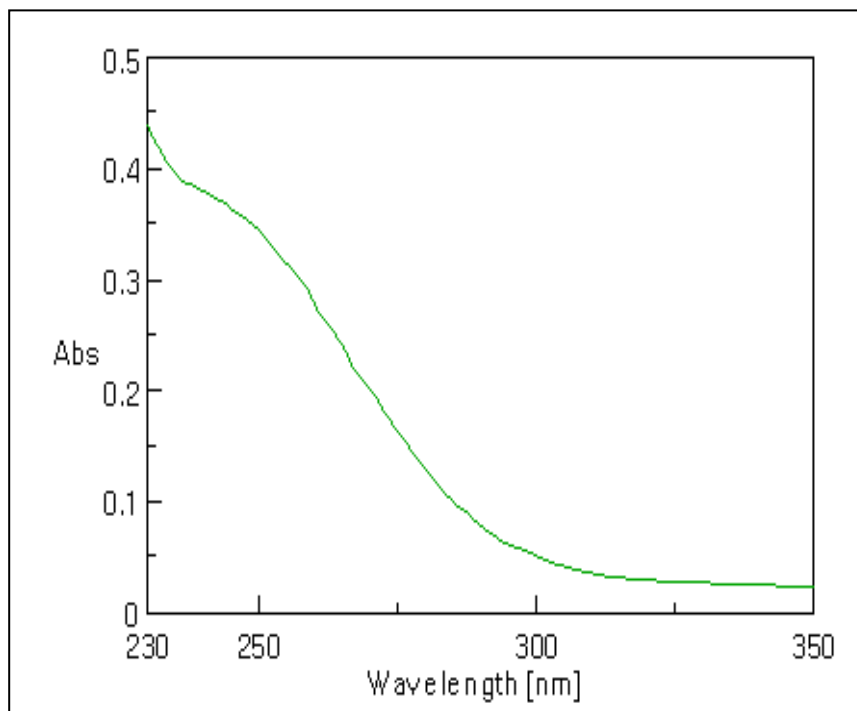
**Fig. 12.** Spectre UV-Visible du ligand H<sub>3</sub>L dans le DMSO  
(Cuve = 1 cm; C = 10<sup>-4</sup> M).



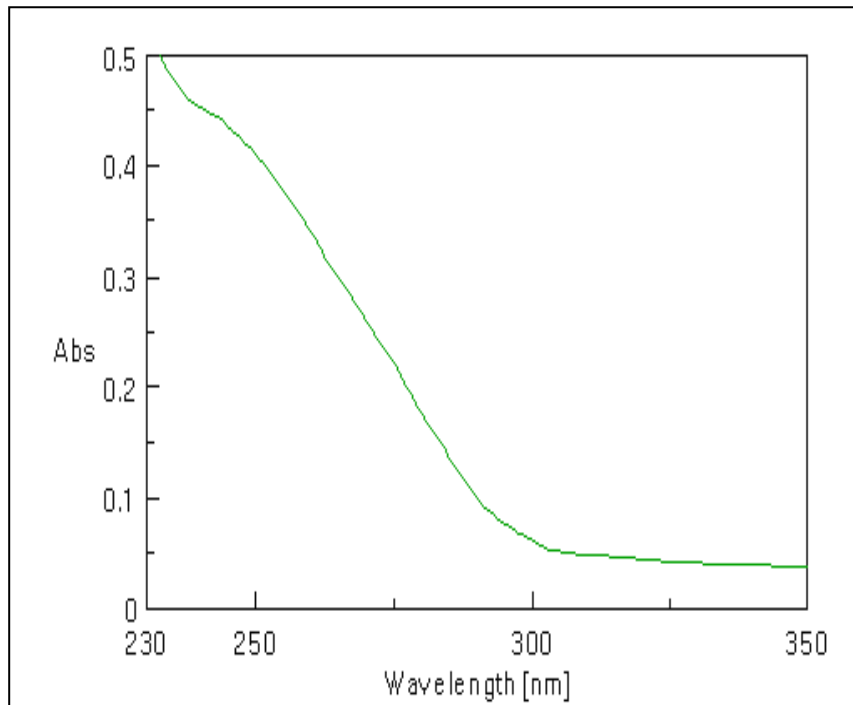
**Fig. 13.** Spectre UV-Visible du ligand H<sub>3</sub>L dans le DMSO  
(Cuve = 1 cm; C = 10<sup>-3</sup> M).



**Fig. 14.** Spectre UV-Visible de l'acide aminé cystéine dans  
le DMSO (Cuve = 2 cm; C = 2.10<sup>-3</sup> M).



**Fig.15.** Spectre UV-Visible de l'acide aminé proline dans le DMSO (Cuve =2 cm;  $C = 2 \cdot 10^{-3}$  M).



**Fig.16.** Spectre UV-Visible de l'acide aminé sérine dans le DMSO (Cuve =2 cm;  $C = 2 \cdot 10^{-3}$  M).

**CHAPITRE III**  
ETUDE EN SOLUTION DES  
COMPLEXES DE Ni (II)

Les titrages des ligands en absence et en présence de l'ion métallique Ni (II) effectués à l'aide de la base NaOH ( $10^{-1}$  M) ont permis de tracer les courbes pH en fonction du volume additionné.

La détermination des constantes de stabilité des complexes formés avec le ligand nécessite la connaissance des constantes d'acidité de ce dernier au préalable.

Le traitement numérique des données potentiométriques a été effectué à l'aide d'un programme informatique Sirko [76,77]. Pour ce, il est nécessaire d'introduire des constantes de protonation des ligands déterminées au préalable et des constantes de formation des complexes similaires.

### III-1- Etude potentiométrique des ligands

#### III-1-1- Interprétation des courbes de titrage

##### a- base de Schiff ( $H_3L$ )

la courbe de titrage pH en fonction du volume de NaOH additionné (**Fig. 17**) obtenue pour la solution du ligand  $H_3L$  ( $10^{-3}$  M) en absence de l'ion métallique possède trois points d'inflexion bien distincts .

Etant donné que la molécule du ligand  $H_3L$  est symétrique, le premier point d'inflexion se situe à  $pH = 4,5$  correspond à la neutralisation des groupements imines alors que, les deux autres points se trouvant à  $pH = 7,37$  et à  $pH = 8,7$  sont attribués respectivement à la déprotonation du groupement  $-OH$  de la chaîne latérale et aux groupements  $-OH$  phénoliques d'acidités très proches [75].

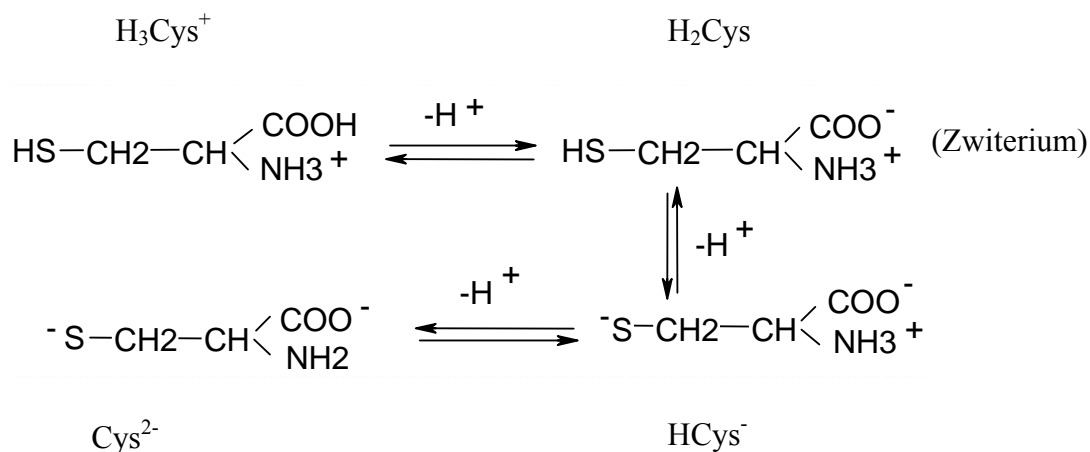
##### b- Acides aminés (AA)

###### \*Cystéine

La cystéine possède trois groupements susceptibles de se déprotoner ( $-COOH$ ;  $-NH^{+3}$  ;  $-SH$ ). Le tracé du pH de la solution d'acide aminée cystéine en fonction du volume de la base NaOH ajoutée (**Fig. 18**) est caractérisé par trois points d'inflexion.

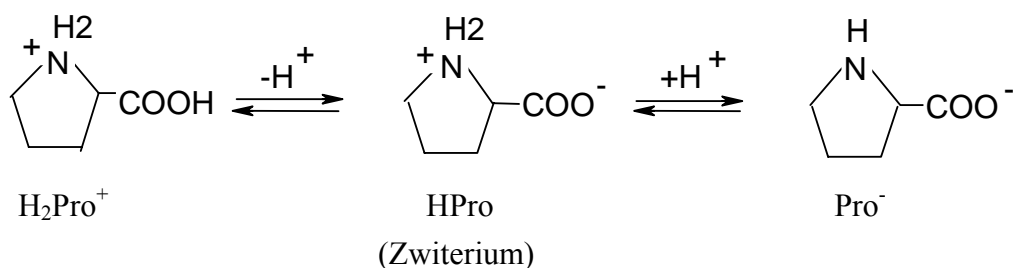
Le premier point se trouve à  $\text{pH} = 4,65$  correspond à la déprotonation du groupement carboxylique alors que le deuxième point se situe à  $\text{pH} = 6,6$  correspond à la déprotonation du groupement  $-\text{SH}$  tandis que le troisième point est localisé à  $\text{pH} = 8,53$  correspond à la neutralisation du groupement  $-\text{NH}_3^+$ .

Les équilibres ci-dessous montrent les différentes espèces qui peuvent exister dans la solution à des domaines de  $\text{pH}$  différents



### \*Proline :

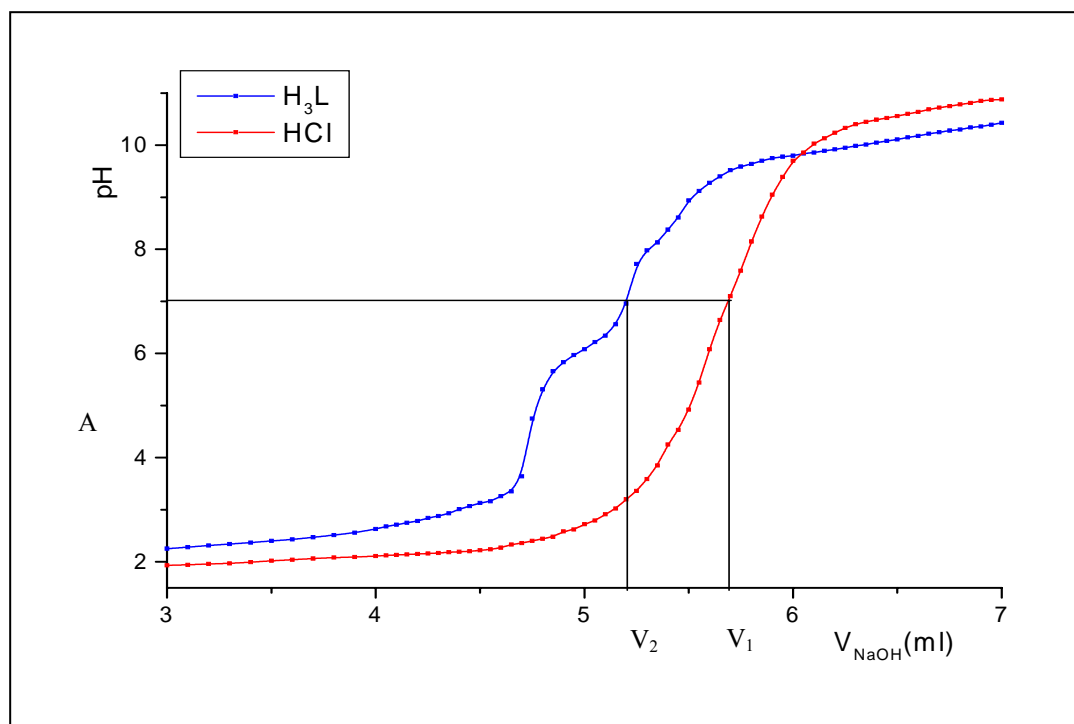
Le groupement aminé est engagé dans une structure cyclique et il est secondaire dont l'azote présente un doublet libre, accepteur de proton. En plus de cette fonction la proline a un groupement carboxyle ( $-\text{COOH}$ ) susceptible de se déprotoner. La courbe de titrage de la solution proline (**Fig. 19**) possède deux points d'inflexion situés à  $\text{pH} = 6,25$  et  $\text{pH} = 9,1$  et qui correspondent respectivement à la déprotonation des groupements  $-\text{COOH}$  et  $>\text{NH}_2^+$  et ce, dans l'ordre indiqué par les équilibres suivants :



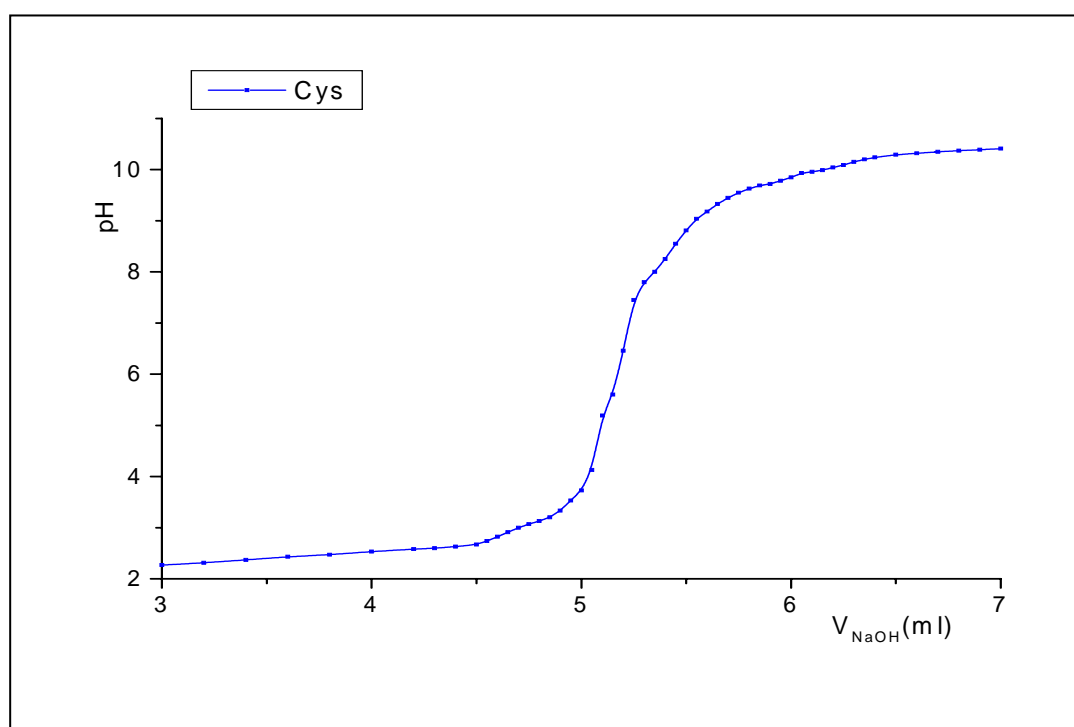
### \*Sérine

La sérine est un acide aminé polaire et d'acidité faible à cause de sa fonction alcool primaire

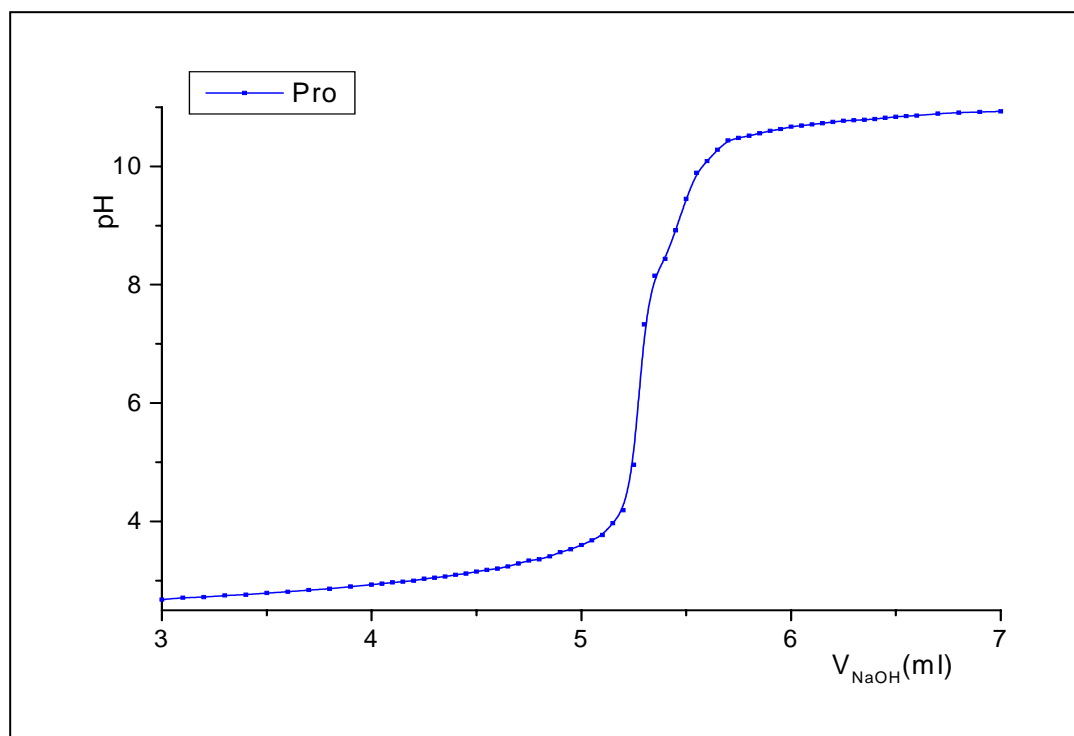




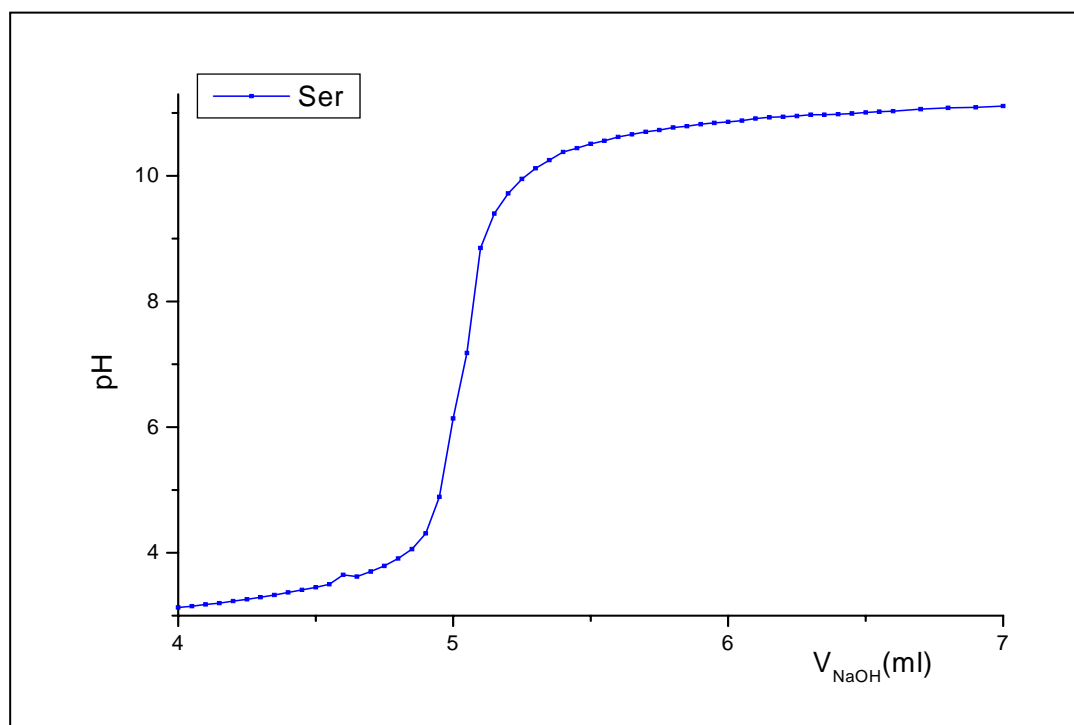
**Fig. 17.** Courbes de titrage du système  $H_3L-HCl$  dans eau - éthanol (90 % /10 % vol./vol.);  $T=25^\circ C$ ;  $I=0,2 M$  dans  $NaCl$ ;  $[NaOH]_{Titrante} = 0,1 M$ .



**Fig. 18.** Courbe de titrage de la cystéine dans l'eau bidistillée;  $T = 25^\circ C$ ;  $I = 0,2 M$  dans  $NaCl$ ;  $[NaOH]_{Titrante} = 0,1 M$ .



**Fig. 19.** Courbe de titrage de la proline dans l'eau bidistillée;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  
 $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .



**Fig. 20.** Courbe de titrage de la sérine dans l'eau bidistillée;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  
 $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrante}} = 0,1 \text{ M}$ .

Le degré de formation ( $\tilde{n}_a$ ) du complexe ligand-proton est calculé par la relation ci-dessous :

$$\tilde{n}_a = (\text{concentration totale en protons liés au ligand}) / (\text{concentration totale du ligand})$$

Soient  $[L^{3-}]_T$  et  $[H^+]_T$  les concentrations totales en ligand et en proton respectivement.

Donc  $\tilde{n}_a$  s'écrit :

$$\tilde{n}_a = ([H^+]_T - [H^+]) / [L^{3-}]_T \dots \dots \dots (1)$$

$[H^+]$  représente la concentration en protons libres (non liés) du ligand  $H_3L$ . Le calcul de  $\tilde{n}_a$  nécessite la valeur de  $[H^+]_T$  et  $[L^{3-}]_T$ .

La valeur de  $[H^+]_T$  est évaluée comme suit :

La concentration initiale en protons dans la solution de mesure avant le dosage du ligand provient de l'acide chlorhydrique (HCl) et du ligand  $H_3L$  susceptible de se déprotoner pour donner une concentration totale en ligand  $[L^{3-}]_T$ . Ainsi cette concentration est de la forme :

$$[H^+]_T = [HCl] + 3 [L^{3-}]_T$$

En revanche, au cours du titrage, la concentration totale en protons est réduite à :

$$[H^+]_T = [HCl] + 3 [L^{3-}]_T - [Na^+] + [OH^-] \dots \dots \dots (2)$$

Dans une solution d'acide on a :

$[OH^-]$  et  $[Na^+]$  sont négligeables.

$$[HCl] \gg [L^{3-}]_T .$$

D'où la concentration en protons  $[H^+] \approx [HCl]$ .

Pour le titrage de l'acide HCl seul :

$$[H^+]_{T1} = [HCl]_{T1} - [Na^+]_{T1} + [OH^-]_{T1} \dots \dots \dots (3)$$

Pour le dosage HCl en présence du ligand; après combinaison entre (1) et (2) on aura l'équation (4) qui donne la concentration en protons libres dans la solution.

$$[H^+]_{T2} = [HCl]_{T2} + [OH^-]_{T2} - [Na^+]_{T2} + 3[L^{3-}]_{T2} - \tilde{n}_a [L^{3-}]_{T2} \dots \dots \dots (4)$$

Pour les mêmes valeurs de pH de deux solutions (ordonnée A) on aura :

$$[H^+]_{T1} = [H^+]_{T2}$$

$$[OH^-]_{T1} = [OH^-]_{T2}$$

Donc

$$\tilde{n}_a = [( [HCl]_{T2} - [HCl]_{T1} ) - ( [Na^+]_{T2} - [Na^+]_{T1} ) + 3[L^{3-}]_{T2}] / [L^{3-}]_{T2} \dots (5)$$

Sachant que  $V_0$  est le volume initial de la solution et  $[L^{3-}]_{T0}$  est la concentration initiale en ligand sont les mêmes pour chaque titrage, en supposant que les volumes  $V_1$  et  $V_2$  de la solution titrante NaOH de concentration  $N$  sont ajoutés pour atteindre  $[Na^+]_{T1}$  et  $[Na^+]_{T2}$ , nous aurons alors :

$$[HCl]_{T1} = V_0 [HCl]_0 / (V_0 + V_1)$$

$$[HCl]_{T2} = V_0 [HCl]_0 / (V_0 + V_2)$$

$$[Na^+]_{T1} = V_1 N / (V_0 + V_1)$$

$$[Na^+]_{T2} = V_2 N / (V_0 + V_2)$$

$$[L^{3-}]_{T2} = V_0 [L^{3-}]_{T0} / (V_0 + V_2)$$

Enfin, à partir de l'équation (5) on détermine le degré de protonation  $\tilde{n}_a$  comme suit :

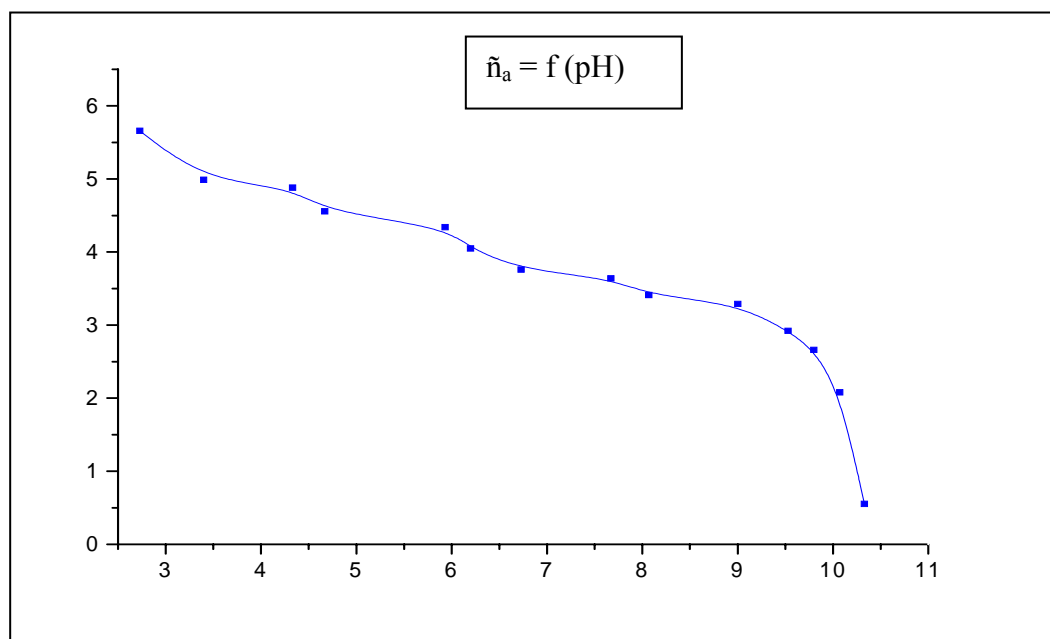
$$\tilde{n}_a = [3[L^{3-}]_{T0} + (V_1 - V_2)(N + E_0) / (V_0 + V_1)] / [L^{3-}]_{T0}$$

Avec :  $E_0 = [HCl]_0$ .

On considère  $N \gg E_0$  et  $V_0 \gg V_1$  on aura :

$$\tilde{n}_a = [3[L^{3-}]_{T0} + (V_1 - V_2) N / V_0] / [L^{3-}]_{T0}.$$

Selon les valeurs de  $\tilde{n}_a$  calculées et tracées en fonction du pH (**Fig. 21**), on détermine les constantes de protonation approximatives du ligand  $H_3L$ . Ces dernières sont rapportées dans le tableau **VII**.



**Fig. 21.** Courbe de degré de protonation du ligand  $H_3L$  en fonction du pH .

**Tableau VII.** Constantes de protonation du ligand  $H_3L$  calculées par la méthode d'Irving et Rossotti dans le mélange eau-éthanol (90 % / 10 % vol./vol.);  $I = 0,2$  M dans NaCl à 25°C.

Equilibres	$H_4L^+ / H_5L^{2+}$	$H_3L / H_4L^+$	$H_2L^- / H_3L$	$HL_2^- / HL^{2-}$	$L^{3-} / HL^{2-}$
$\log K_i$	$\log K_5$	$\log K_4$	$\log K_3$	$\log K_2$	$\log K_1$
	5,30	7,78	9,78	10,13	10,30

### III-1-3- Calcul des constantes de protonation des ligands par le programme Sirko

#### a- Détermination du produit ionique du solvant mixte eau -éthanol

Pour le calcul des constantes de protonation ainsi que celles de stabilité des complexes par le programme Sirko, il a été nécessaire d'introduire dans le programme outre les équilibres des différentes espèces présentes en solution, l'équilibre se rapportant au solvant utilisé avec la valeur de son produit ionique qu'on peut vérifier également par ce modèle en réalisant le titrage d'un mélange eau – éthanol (90 % / 10 % vol. / vol.) [81,82].

A un volume de 20 mL de NaCl ( $5 \cdot 10^{-1}$  M) on a additionné 5 mL d'éthanol, 25 mL d'eau bidistillée. Le dosage est effectué avec une solution de soude (NaOH)  $10^{-1}$  M.

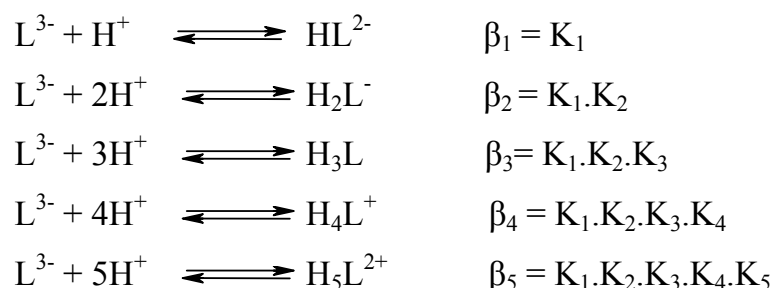
En première estimation, on a pris la valeur du produit ionique de l'eau pure ( $pK_w = 13,78$ ) étant la valeur initiale introduite dans le programme. Après affinement, la valeur la plus exacte du solvant mixte utilisée est  $pK_w = 13,96$ , cette valeur a été maintenue constante dans tous les calculs qui ont suivi.

#### b- Détermination des constantes de protonation

Le calcul des constantes de protonation du ligand  $H_3L$  a été fait sur la base des données de titrage du ligand seul et ce, par introduction dans le programme informatique Sirko un système à cinq équilibres correspondant aux protonations successives du ligand totalement déprotoné ( $L^{3-}$ ).

On a introduit en logarithme décimal (log) les constantes globales de protonation approximatives  $\beta_r$  ( $r = 1- 5$ ), préalablement calculées par la méthode d'Irving et Rossotti

pour chacune des espèces considérées.

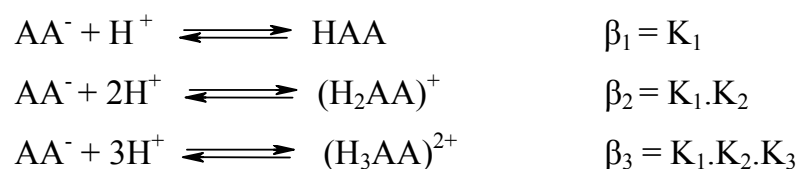


Ces modèles de réaction choisis semblent être bien acceptés par le programme qui donne un bon affinement des données expérimentales.

Les valeurs des constantes de protonation obtenues pour le ligand  $\text{H}_3\text{L}$ , leur intervalle d'erreur et leur facteur de reliabilité R sont portées dans le tableau **VIII**.

Les constantes de protonation des acides aminés, ont été obtenues au moyen du programme informatique Sirko en y introduisant leurs données expérimentales de titrage ainsi que, les constantes globales de protonation approximatives tirées de la littérature [83-85] et ce, pour lancer le calcul.

Les constantes de protonation obtenues pour les acides aminés correspondent aux équilibres suivants :



Les valeurs des constantes de protonation des acides aminés obtenues sont données dans le tableau **VIII**.

La différence entre les valeurs des constantes de protonation calculées par la méthode d'Irving et Rossotti et celles affinées par le programme Sirko est due probablement au calcul des degrés de déprotonation ( $\tilde{n}_a$ ) et au tracé de la courbe  $\tilde{n}_a = f(\text{pH})$ .

**Tableau VIII.** Constantes de protonation des ligands H<sub>3</sub>L, Cys, Pro et Ser calculées par le programme Sirko

	H <sub>4</sub> L <sup>+</sup> /H <sub>5</sub> L <sup>2+</sup>	H <sub>3</sub> L/H <sub>4</sub> L <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> L <sup>-</sup> /H <sub>3</sub> L	HL <sup>2-</sup> /HL <sup>-</sup>	L <sup>3-</sup> /HL <sup>2-</sup>	R(%)(R <sub>lim</sub> %)
logK <sub>i</sub>	logK <sub>5</sub>	logK <sub>4</sub>	logK <sub>3</sub>	logK <sub>2</sub>	logK <sub>1</sub>	–
H <sub>3</sub> L	6,40±0,02	6,76±0,02	9,03±0,03	10,65±0,05	10,75±0,05	0,78(0,152)
Cys <sub>(s)</sub>			2,13±0,03	8,18±0,02	10,20±0,03	2,87(0,162)
Pro <sub>(s)</sub>				2,81±0,14	10,24±0,15	1,69(0,149)
Ser <sub>(s)</sub>				2,17±0,02	8,84±0,03	2,19(0,193)
Cys <sub>(l)</sub>			2,09	8,25	10,19	–
Pro <sub>(l)</sub>				2,72	10,54	–
Ser <sub>(l)</sub>				2,13	9,04	–

s : Sirko

l : littérature

Cys<sub>(l)</sub>: T = 25°C; I=1 M dans NaClO<sub>4</sub> [83].

Pro<sub>(l)</sub>: T = 25°C; I = 0,1 M dans NaClO<sub>4</sub>[84].

Ser<sub>(l)</sub>: T = 25°C; I= 0,2 M dans KCl [85]

### c- Attributions des constantes de protonation obtenues

#### \*Base de Schiff H<sub>3</sub>L

La base de Schiff est un ligand pentadentate N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède deux groupements phénoliques faiblement acides et un alcool secondaire sur la chaîne latérale. Les trois valeurs les plus élevées des constantes de protonation correspondent respectivement à ces groupements (logK<sub>1</sub> = 10,75; logK<sub>2</sub> = 10,65; logK<sub>3</sub> = 9,03) par contre, les deux autres valeurs (logK<sub>4</sub> = 6,76; logK<sub>5</sub> = 6,40) sont attribuées aux protonations successives des groupements imines.

#### \*Acides aminés

Les trois constantes de protonation calculées par le programme Sirko pour la cystéine (2,13; 8,18; 10,20) sont attribuées respectivement à la déprotonation des groupements -COOH, -SH et -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

La proline et la sérine possèdent chacune deux constantes de protonation (2,81; 2,17) et qui sont respectivement attribuées à la déprotonation des groupements -COOH alors que les constantes (10,24; 8,84) correspondent respectivement à la neutralisation des groupements amines.

Les courbes de répartition des espèces du ligand H<sub>3</sub>L et des acides aminés (Cys, Pro et Ser) sont représentées respectivement dans les figures **22-25**.

### III-2- Etude potentiométrique des complexes binaires

L'étude potentiométrique des complexes ternaires a été effectuée par comparaison des courbes de titrage des systèmes ternaires à celles des complexes binaires relatives à chaque ligand. Pour cela, une étude préalable des complexes binaires s'est avérée nécessaire.

#### III-2-1- Complexes du système Ni<sup>2+</sup>- H<sub>3</sub>L

##### a- Interprétation de la courbe de titrage

Pour les mêmes valeurs du volume NaOH additionnés, en rapportant la courbe du ligand H<sub>3</sub>L et celle du complexe de nickel (II) avec ce ligand, on constate l'apparition d'une zone de divergence qui débute aux alentours de pH = 2,1. Cet évasement reflète la formation de nouvelles espèces en solution.

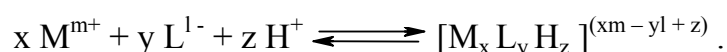
La convergence des deux courbes vers les valeurs de pH élevées s'explique par l'absence de l'ion métallique à l'état libre, donc la complexation peut être considéré comme totale.

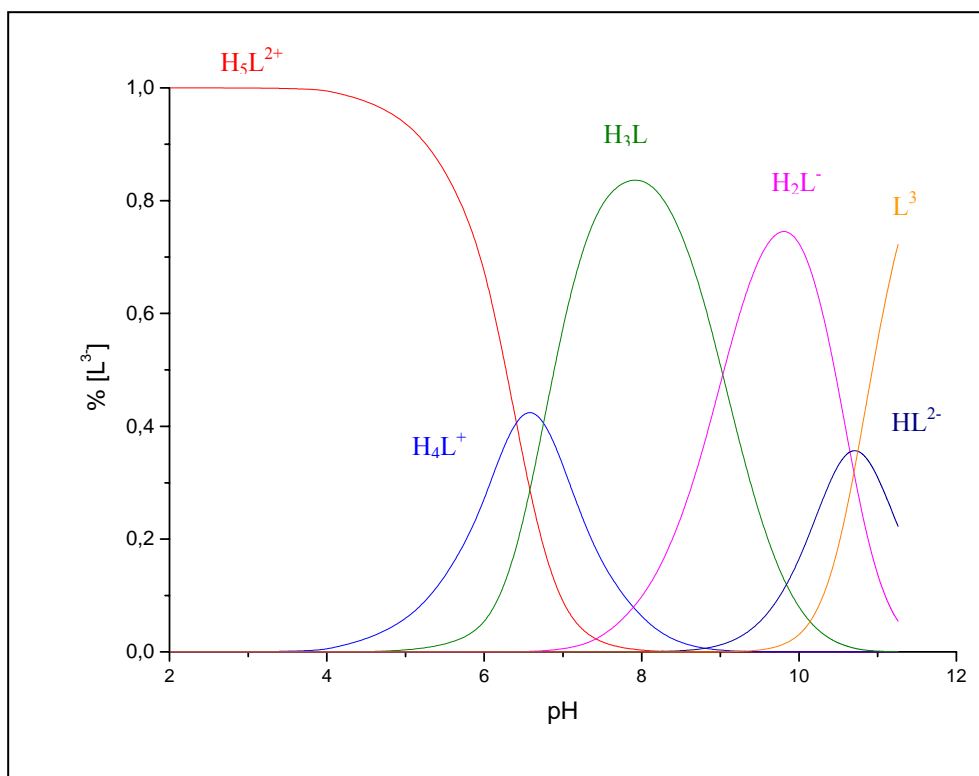
L'examen des courbes de titrage des complexes de nickel (II) avec la base de Schiff H<sub>3</sub>L (**Fig. 26**) montre l'existence de trois points d'inflexion pH = 3,07, pH = 5,6 et pH = 8,15. Ceci met en évidence la formation de trois espèces en solution.

##### b- Détermination des constantes de stabilité

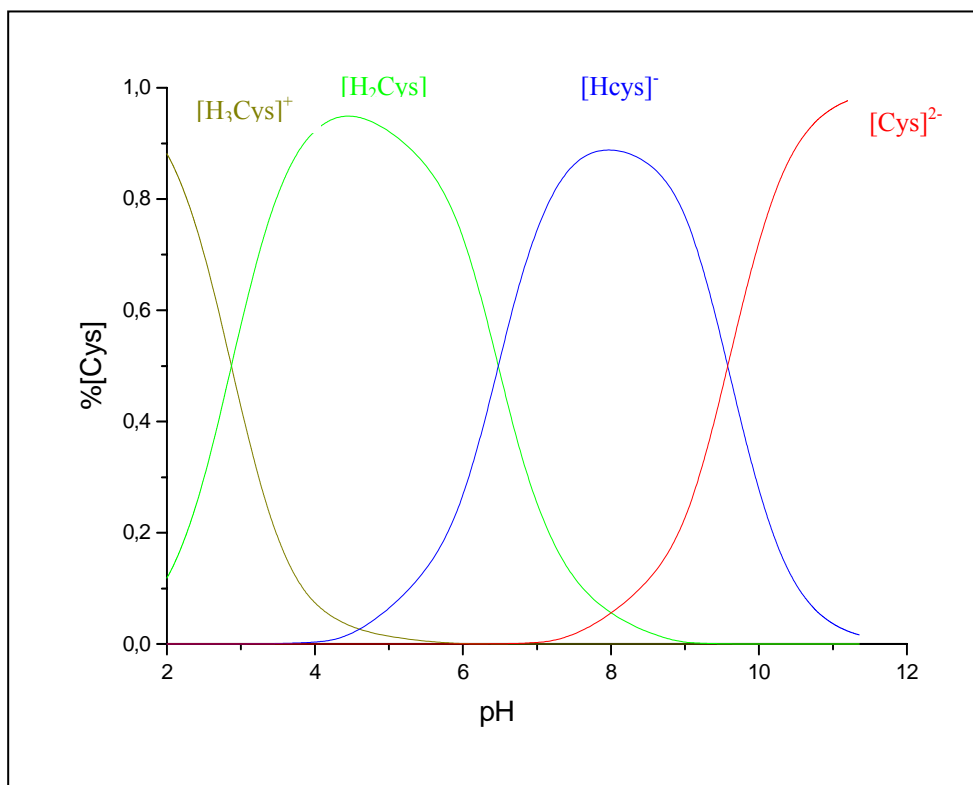
Les constantes de stabilité des complexes ont été calculées en utilisant les constantes de protonation du ligand H<sub>3</sub>L.

L'équilibre général de la complexation entre un ligand donneur et une espèce métallique M<sup>m+</sup> accepteur est le suivant :

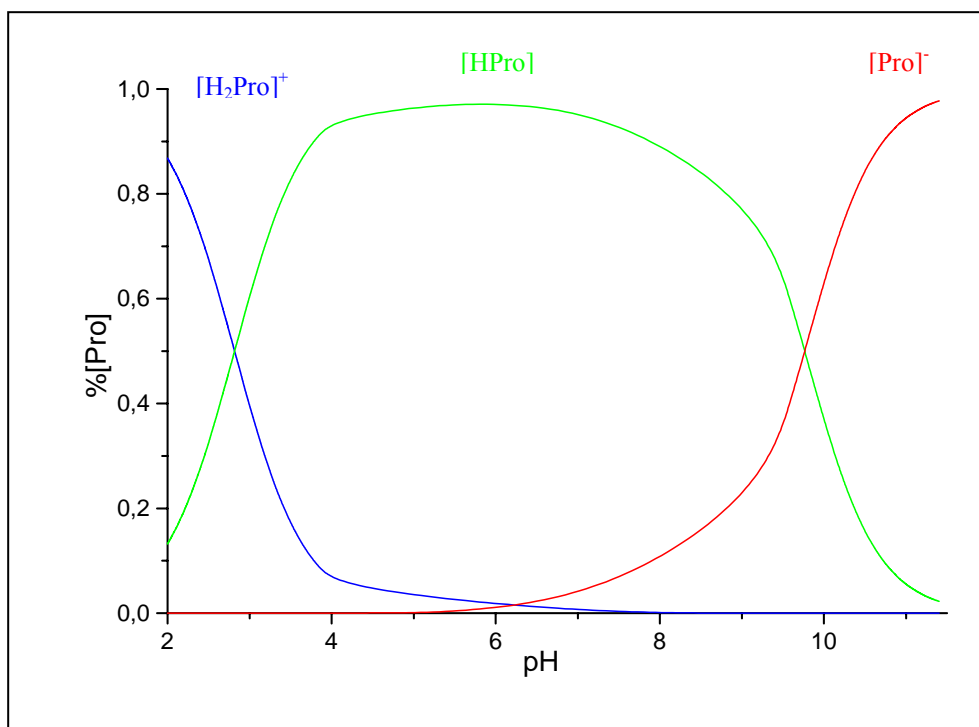




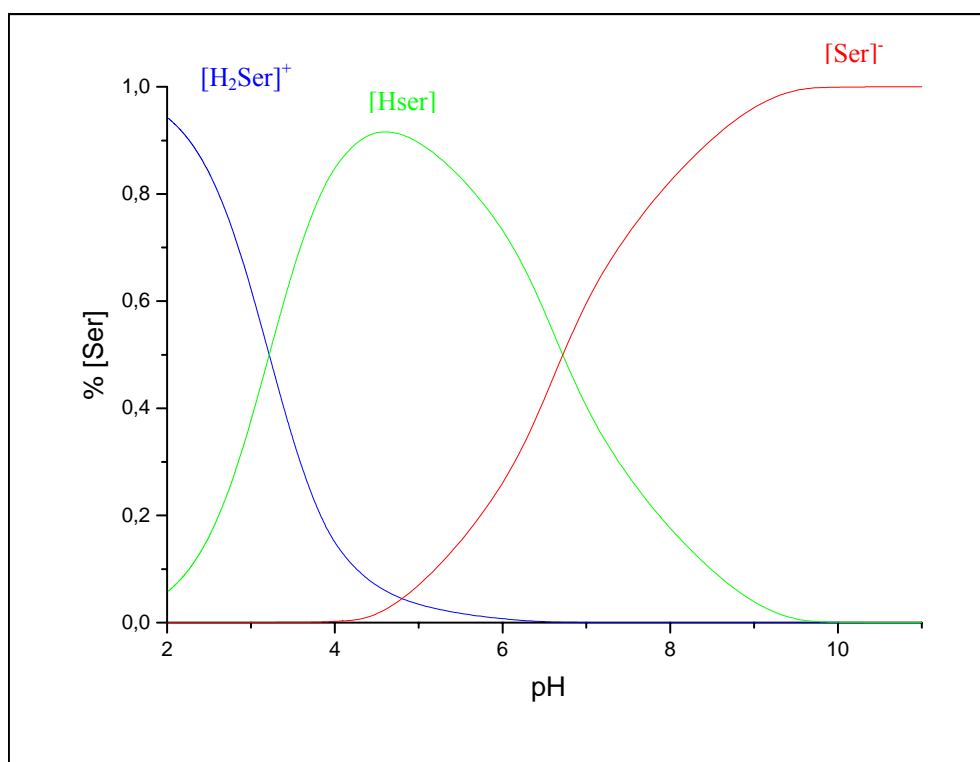
**Fig. 22.** Courbes de répartition des espèces en solution du ligand  $H_3L$ .



**Fig. 23.** Courbes de répartition des espèces en solution de la cystéine.



**Fig. 24.** Courbes de répartition des espèces en solution de la proline.



**Fig. 25.** Courbes de répartition des espèces en solution de la sérine.

Les notions  $x$ ,  $y$  et  $z$  représentent respectivement les coefficients stœchiométriques correspondant à l'ion métallique, ligand et au proton.

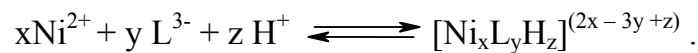
Cet équilibre est caractérisé par la constante de stabilité thermodynamique globale qui dépend des activités des diverses espèces.

$$\beta_{xyz}^{\circ} = \frac{([M_x L_y H_z]^{(xm-y+l+z)})}{(M^{m+})^x (L^{-l})^y (H^+)^z}$$

L'utilisation d'un électrolyte support permet de fixer les facteurs d'activité et de définir une constante globale apparente qui est fonction des concentrations.

$$\beta_{xyz} = \frac{[[M_x L_y H_z]^{(xm-y+l+z)}]}{[M^{m+}]^x [L^{-l}]^y [H^+]^z}$$

Dans notre travail les complexes binaires ont été formés avec l'ion métallique Ni (II) en présence de la base de Schiff. L'équilibre de complexation mis en jeu est comme suit :

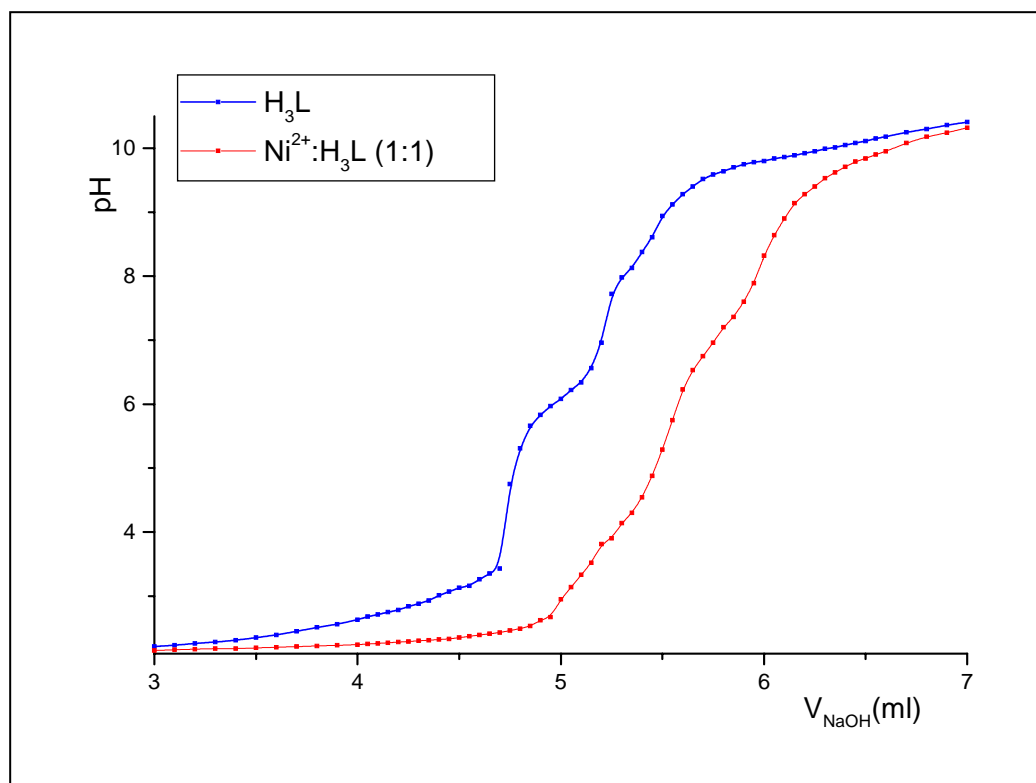


La constante de stabilité apparente globale de cette réaction est donnée par la formule suivante :

$$\beta_{xyz} = \frac{[[Ni_x L_y H_z]^{(2x-3y+z)}]}{[Ni^{2+}]^x [L^{3-}]^y [H^+]^z}$$

On a testé plusieurs modèles d'équilibre susceptibles de modéliser la formation des complexes  $[Ni_x L_y H_z]^{(2x-3y+z)}$ . Le meilleur modèle est celui qui correspond au facteur de reliabilité qui converge le plus vers le facteur  $R_{lim}$  donné par le programme [76].

Les résultats obtenus par le programme de calcul sont regroupés dans le tableau **IX** avec les intervalles d'erreur et la valeur du facteur de reliabilité  $R$ .



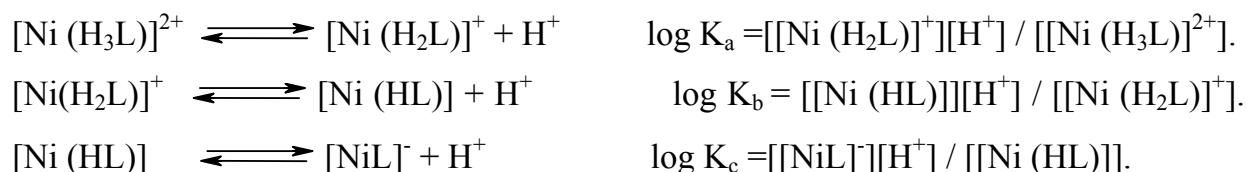
**Fig. 26.** Courbe de titrage des complexes binaires du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ ;  
 $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans  $\text{NaCl}$ ;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$ .

**Tableau IX.** Constantes de stabilité des complexes du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$  calculées par le programme Sirko.

x	y	z	espèces	$\log \beta_{xyz}$	R (%)	$R_{\text{lim}}$ (%)
1	1	0	$[\text{NiL}]^-$	$6,27 \pm 0,07$		
1	1	1	$[\text{Ni}(\text{HL})]$	$12,93 \pm 0,08$	2,32	0,189
1	1	2	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})]^+$	$17,77 \pm 0,13$		
1	1	3	$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})]^{2+}$	$22,56 \pm 0,10$		

La courbe de titrage des complexes  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$  a montré trois points d'inflexion, donc la formation de trois espèces différentes dans la solution alors que, le programme Sirko a donné quatre constantes de protonation correspond à un facteur de reliabilité (2,32 %) qui

converge vers  $R_{lim}$ . Ceci peut être dû à la faible concentration de la solution des complexes. On note que la courbe de titrage des complexes  $Ni^{2+}$ - $H_3L$  se situe en dessous de celle du ligand correspondant, ceci indique que l'ajout du métal provoque une baisse de pH du milieu, cela peut être attribué à la libération des protons provenant des déprotonations des complexes du système  $Ni^{2+}$ - $H_3L$ .



Les valeurs de  $\log K_a$ ,  $\log K_b$  et  $\log K_c$  sont calculées par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 \log K_a &= \log \beta_{113} - \log \beta_{112} . \\
 \log K_b &= \log \beta_{112} - \log \beta_{111} . \\
 \log K_c &= \log \beta_{111} - \log \beta_{110} .
 \end{aligned}$$

Les valeurs calculées  $\log K_i$  ( $i = a, b, c$ ) sont inférieures aux constantes de déprotonation obtenues par titration du ligand libre. Ceci peut être dû à la présence du métal qui en permettant une substitution des protons du ligand facilite le départ de ces derniers. C'est aussi relié à l'affinité du métal pour les atomes d'oxygène [86,87].

Les valeurs des constantes de déprotonation des complexes du système  $Ni^{2+}$ - $H_3L$  ( $\log K_a$ ;  $\log K_b$ ;  $\log K_c$ ) sont données dans le tableau ci-dessous.

**Tableau X.** Constantes de protonation des complexes  $Ni^{2+}$ - $H_3L$

Complexe	$Ni^{2+}$ - $H_3L$
$\log K_a$ ( $\log K_3$ )	4,79 (9,03)
$\log K_b$ ( $\log K_2$ )	4,84 (10,65)
$\log K_c$ ( $\log K_1$ )	6,66 (10,75)

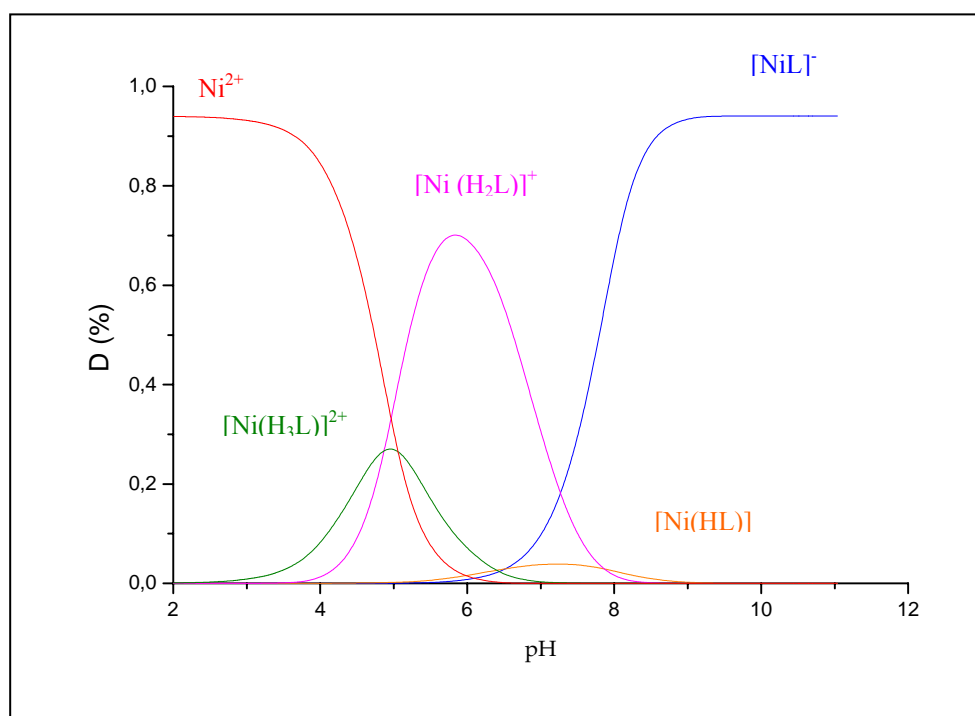
$\log K_1$ ,  $\log K_2$  et  $\log K_3$  représentent respectivement les constantes de protonation du ligand  $H_3L$  des équilibres  $L^{3-} / HL^{2-}$ ,  $HL^{2-} / H_2L^-$  et  $H_2L^- / H_3L$ .

### c- Courbes de répartition des espèces du système $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$

La figure 27 montre la répartition des cinq espèces existant en solution du complexe binaire  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ .

Dans le domaine du pH allant de 5,5 à 6,5 il y a coexistence des quatre espèces  $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{HL})]$  et  $[\text{NiL}]^-$ . La première espèce commence à se former à partir de  $\text{pH} = 2,9$  et elle atteint son maximum (27,33 %) à  $\text{pH} = 4,9$ . La déprotonation de ce complexe conduit à la formation de l'espèce  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})]^+$ , elle atteint un pourcentage de 70,67 % à  $\text{pH} = 5,84$  tandis que le complexe  $[\text{Ni}(\text{HL})]$  débute à  $\text{pH} = 5,5$  et atteint un degré maximal de formation de 4,67 % à  $\text{pH} = 7,2$ .

A partir de  $\text{pH} = 9$ , le complexe  $[\text{NiL}]^-$  devient l'espèce majeure et atteint un taux maximal de formation de 95,33 %.



**Fig. 27.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ ;  
 $[\text{Ni}^{2+}] = [\text{H}_3\text{L}]$ .

### II-2-2- Complexes du système $\text{Ni}^{2+}$ -AA

Les titrages des acides aminés en présence de l'ion métallique Ni (II) sont réalisés avec un rapport molaire métal- acide aminé égal à 1/2 et ce, dans le but de favoriser la formation de toutes les espèces  $\text{M}_x\text{L}_y$  possibles.

### a- Interprétation des courbes de titrage

#### \*Système Ni<sup>2+</sup>-Cys

Plusieurs études ont été entreprises sur les complexes du nickel bivalent avec la cystéine à des conditions expérimentales différentes. Ces études ont montré que la cystéine peut former plusieurs espèces en solution en présence du nickel (II) tels que les complexes monomères de type ML, ML<sub>2</sub>, ML<sub>3</sub> ou des complexes polynucléaires de type M<sub>2</sub>L<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>L<sub>4</sub> [88-91].

La comparaison des deux courbes de titrage de la cystéine en absence et en présence de l'ion métallique montre deux zones de convergence. La première est observée à des pH acides tandis que la deuxième zone de convergence est apparue à des pH élevés.

La convergence observée à partir de pH = 10,30 peut être expliquée par la dissociation des complexes formés.

La figure 28 montre deux points d'inflexion sur la courbe des complexes du système Ni<sup>2+</sup>-Cys bien distincts, ceci peut supposer que le second complexe ne se forme qu'après la formation totale du premier.

#### \* Système Ni<sup>2+</sup>-Pro

L'examen de la courbe de titrage de la proline en absence et en présence de Ni (II) montre que la courbe de la proline seule se trouve en dessus de celle des complexes correspondants. Ceci peut être probablement expliqué par la libération des protons (H<sup>+</sup>) lors de la coordination de la proline avec le nickel (II) impliquant une diminution de pH dans la solution. Une divergence entre les deux courbes de titrage a été observée dès le début du titrage qui augmente ensuite avec le pH.

Deux points d'inflexion ont été montrés sur la courbe de titrage des complexes binaires avec la proline en présence du nickel bivalent (Fig. 29). Le premier point est situé à pH = 5,08 suivi d'un second point à pH = 7,70, ceci reflète la formation de deux nouvelles espèces en solution.

#### \* Système Ni<sup>2+</sup>-Ser

Il a été rapporté dans la littérature [92-94] que la sérine peut former des complexes monomères avec le nickel (II) de type ML, ML<sub>2</sub> et ML<sub>3</sub>.

La superposition de la courbe de titrage de la sérine seule avec celle des complexes  $\text{Ni}^{2+}$ -Ser laisse apparaître une zone de divergence qui débute à partir de  $\text{pH} = 2,8$ . Ceci révèle la formation d'une ou plusieurs nouvelles espèces en solution.

A  $\text{pH} < 2,8$  la courbe de titrage de la sérine s'est trouvée confondue avec celle des complexes du système  $\text{Ni}^{2+}$ -Ser, ceci peut s'expliquer soit par la non formation des complexes soit par la formation de complexe de même acidité que l'une des espèces protonées de la sérine.

La courbe de titrage de la sérine en présence du nickel bivalent (**Fig. 30**) présente un point d'inflexion situé à  $\text{pH} = 5,21$  correspondant à la formation de l'espèce  $[\text{Ni}(\text{Ser})]^+$  suivi d'un deuxième point à  $\text{pH} = 8$  attribué à la formation du complexe  $[\text{Ni}(\text{Ser})_2]$ . Le complexe  $[\text{Ni}(\text{Ser})_2]$  semble être très stable vu l'écart entre les deux courbes de titrage.

La disposition relative des courbes de titrage permet de classer l'ordre de stabilité des complexes formés selon la nature des ligands. Plus la divergence entre la courbe de titrage du ligand et celle des complexes correspondants est grande plus les complexes formés sont stables [95].

### b- Détermination des constantes de stabilité des complexes $\text{Ni}^{2+}$ -AA

Les données recueillies par les dosages potentiométriques avec les trois acides aminés en présence de l'ion métallique ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ont permis de calculer les constantes de stabilité des complexes formés.

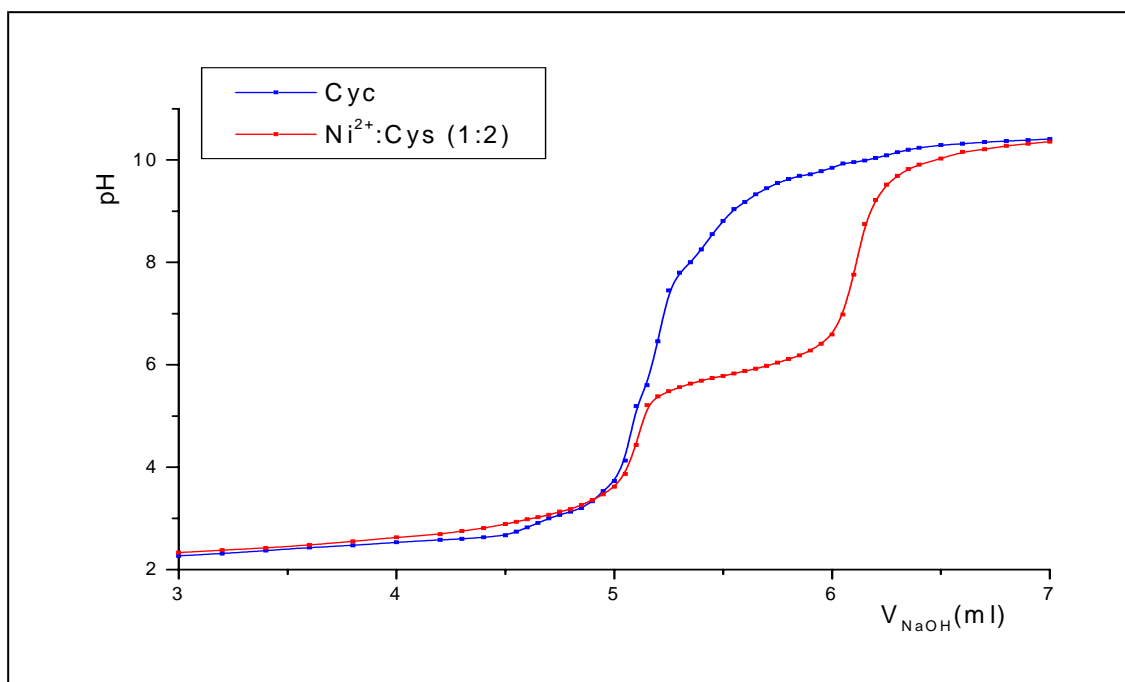
En se basant sur la littérature, on a introduit des constantes de stabilité tirées de la littérature et ce, pour lancer le calcul.

La formation des complexes binaires des systèmes  $\text{M}^{2+}$ -AA est régie par l'équilibre suivant :

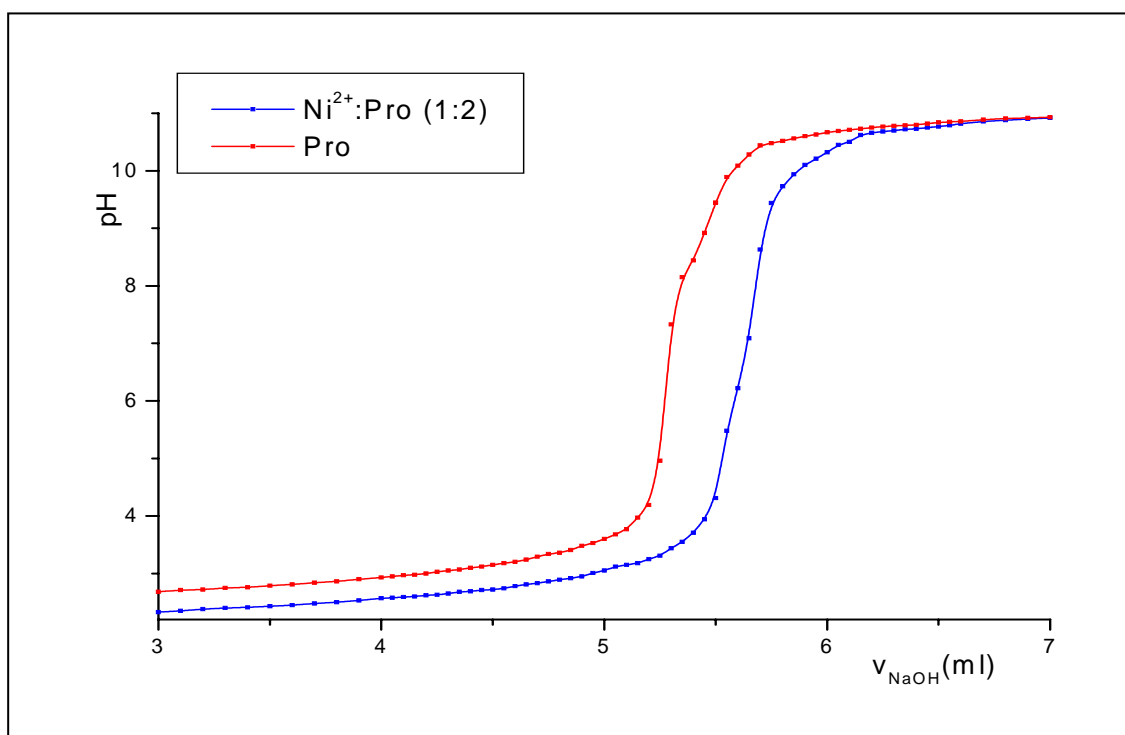


L'équilibre (\*) est caractérisé par une constante de stabilité  $\beta_{xyz}$  et elle est donnée sous la forme suivante :

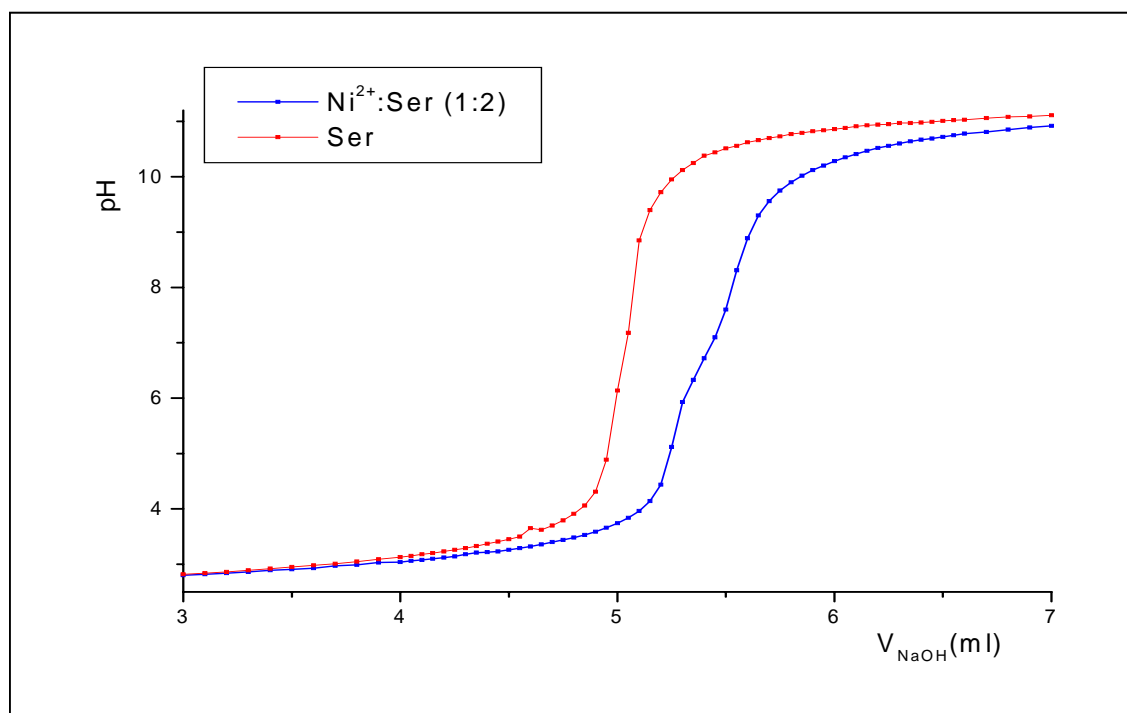
$$\beta_{xyz} = \frac{[\text{M}_x(\text{AA})_y\text{H}_z]^{(2x-y+z)}}{[\text{M}^{2+}]^x [\text{AA}^-]^y [\text{H}^+]^z}$$



**Fig. 28.** Courbe de titrage des complexes binaires du système Ni<sup>2+</sup>-Cys de rapport molaire 1: 2; T = 25°C; I = 0,2 M dans NaCl; [NaOH]<sub>titrante</sub> = 0,1 M.



**Fig. 29.** Courbe de titrage des complexes binaires du système Ni<sup>2+</sup>-Pro de rapport molaire 1: 2; T = 25° C; I = 0,2 M dans NaCl; [NaOH]<sub>titrante</sub> = 0,1 M.



**Fig. 30.** Courbe de titrage des complexes binaires du système Ni<sup>2+</sup>-Ser de rapport molaire 1: 2; T = 25° C; I = 0,2 M dans NaCl; [NaOH]<sub>titrante</sub> = 0,1 M.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau **XI** avec les intervalles d'erreur et les valeurs de facteur de reliabilité R.

Les valeurs des constantes de stabilité des complexes Ni<sup>2+</sup>- AA sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature.

Le tableau **XI** montre la différence entre les constantes de stabilité des complexes formés avec les trois acides aminés. Ceci met en évidence l'influence de la nature du ligand sur la stabilité des complexes.

On constate que les complexes formés avec la cystéine sont plus stables par rapport à ceux formés avec la sérine. Ceci peut être expliqué par la faible électronégativité du soufre par rapport à l'oxygène dans la sérine.

Les complexes formés avec la proline sont moins stables par rapport à ceux formés avec les deux autres acides aminés. Ceci est probablement dû à l'empêchement stérique engendré par la structure cyclique de la proline.

**Tableau XI.** Constantes de stabilité des complexes binaires du système Ni<sup>2+</sup>-AA dans NaCl à T = 25°C.

Système	Ni <sup>2+</sup> -Cys		Ni <sup>2+</sup> -Pro		Ni <sup>2+</sup> -Ser	
	Cal	Réf (1) (2)	Cal	Réf (1)	Cal	Réf (1) (2)
log β <sub>110</sub>	10,08 ± 0,08	9,616 10,20	4,12 ± 0,05	3,62	6,03 ± 0,04	5,42 5,43
log β <sub>120</sub>	20,96 ± 0,06	20,066 19,97	7,25 ± 0,37	–	9,41 ± 0,27	9,76 9,96
R(%) (R <sub>lim</sub> )	2,2 (0,713)	–	1,28 (0,170)	–	1,33 (0,157)	–

Ni<sup>2+</sup>-Cys : Réf (1) : T = 25°C, [KCl] = 0,1 M [88].

Réf (2) : T = 25°C, [KNO<sub>3</sub>] = 0,2 M [89].

Ni<sup>2+</sup>-Pro : Réf (1) : T = 25°C, [NaClO<sub>4</sub>] = 0,1 M [96].

Ni<sup>2+</sup>-Ser : Réf (1) : T = 25°C, [KNO<sub>3</sub>] = 0,2 M [92].

Réf (2) : T = 25°C, [KCl] = 0,05 M [93].

### c- Courbes de répartition des espèces du système Ni<sup>2+</sup>-AA

La répartition des espèces formées en solution entre les acides aminés et le nickel (II) est donnée en fonction de pH.

#### \* Système Ni<sup>2+</sup>-Cys

Le tracé de degré de formation des espèces présentes en solution en fonction du pH montre que la complexation du Ni (II) avec la cystéine donne naissance à l'espèce [Ni(Cys)]<sup>+</sup> qui atteint le taux maximal de sa formation (32,51 %) à pH = 6,15.

La coordination de la deuxième molécule de la cystéine à l'ion métallique est observée à pH égal à 4,23, cette espèce devient majoritaire à partir de pH = 6,2 et atteint son maximum de formation (100 %) à pH = 8,5.

**\* Système Ni<sup>2+</sup>-Pro**

Selon les courbes de répartition des espèces en solution de la proline en présence du nickel (II), la première espèce [Ni(Pro)]<sup>+</sup> débute sa formation à des pH < 2 et prédomine dans la zone de pH entre 5 et 6,6. Cette espèce atteint son maximum de formation (26 %) à pH = 5,7. A partir de pH = 6,6 l'espèce [Ni(Pro)<sub>2</sub>] est majoritaire et devient l'espèce unique. Cette espèce atteint son maximum de formation (100 %) à pH = 9,8.

**\* Système Ni<sup>2+</sup>-Ser**

Les courbes de répartition des espèces montrent qu'à pH = 2 le pourcentage en ion métallique (Ni<sup>2+</sup>) est égal à 84 % ceci peut être expliqué par la complexation du cation à des pH acides.

La formation du complexe [Ni(Ser)]<sup>+</sup> est observée à pH < 2 et il devient l'espèce majeure à pH = 6,86 avec un taux de formation égal à 82,5 %. Alors que, la deuxième espèce formée dans la solution débute à pH = 5,6 et atteint son maximum de formation (100 %) à pH = 10.

Les courbes de répartition des espèces des systèmes binaires (Ni<sup>2+</sup>: AA) sont représentées dans les figures **31-33**.

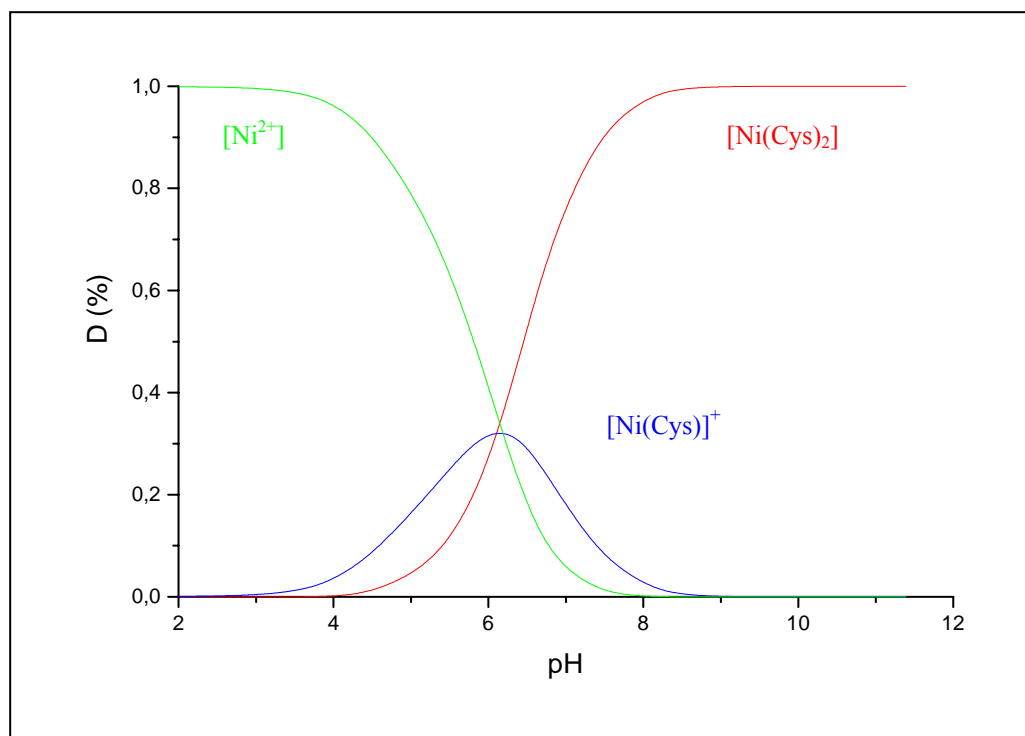
**III-3- Étude potentiométrique des complexes ternaires**

La comparaison des courbes de titrage des complexes Ni<sup>2+</sup>-H<sub>3</sub>L-AA montre une divergence avec les courbes des complexes Ni<sup>2+</sup>-AA et une convergence avec celles des complexes du système Ni<sup>2+</sup>-H<sub>3</sub>L.

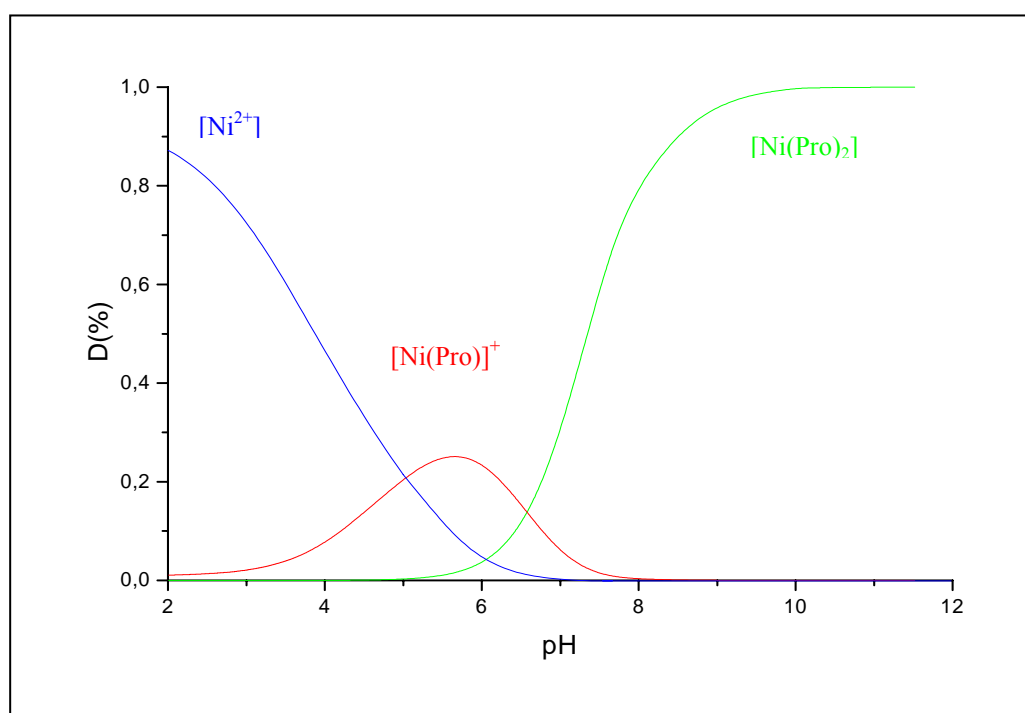
On peut alors conclure que le ligand H<sub>3</sub>L se lie à l'ion métallique en premier lieu vu son pouvoir chélatant important, suivi de la coordination de l'acide aminé pour former enfin les complexes ternaires considérés.

**III-3-1- Interprétation des courbes de titrage des complexes ternaires**

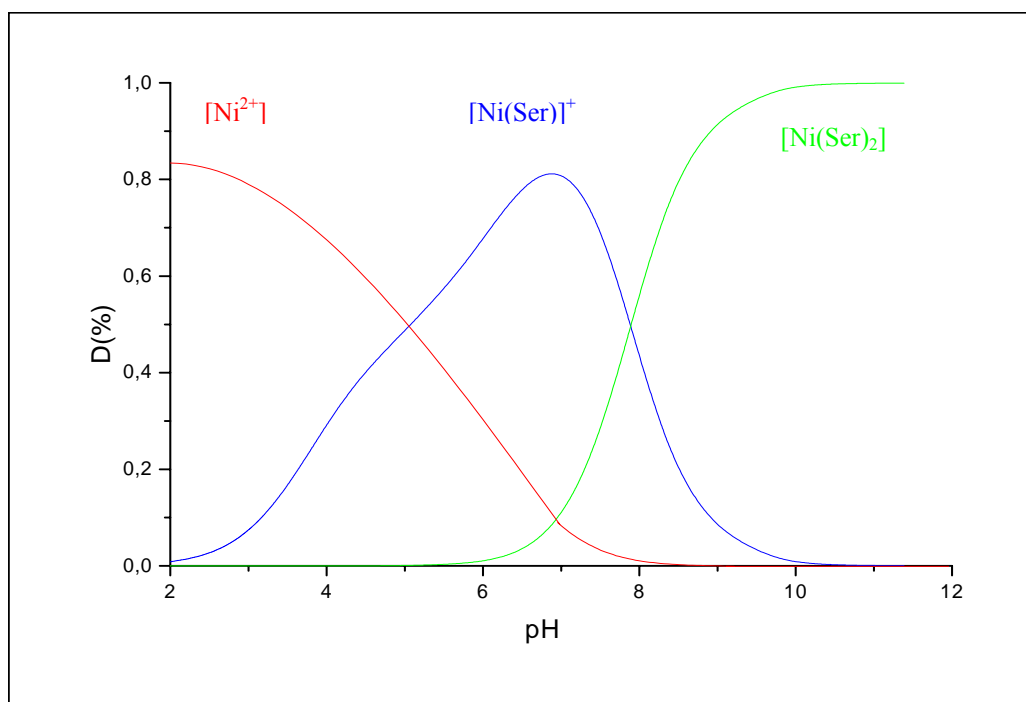
Les courbes de titrage des systèmes ternaires (Ni<sup>2+</sup>-H<sub>3</sub>L-AA) avec les acides aminés cystéine, proline et sérine sont représentées dans les figures **34-36**.



**Fig. 31.** Courbes de répartition des espèces du système Ni<sup>2+</sup>-Cys;  
T = 25°C; I = 0,2 M dans NaCl; [NaOH]<sub>Titrante</sub> = 0,1 M.



**Fig. 32.** Courbes de répartition des espèces du système Ni<sup>2+</sup>-Pro;  
T = 25°C; I = 0,2 M dans NaCl; [NaOH]<sub>Titrante</sub> = 0,1 M.



**Fig. 33.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ -Ser;  
 $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$ .

#### \* Système $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Cys

L'examen de la courbe de titrage des complexes ternaires de ce système laisse apparaître deux points d'inflexion localisés à  $\text{pH} = 5,4$  et  $\text{pH} = 8,9$  qui reflète la formation d'un ou plusieurs complexes en solution.

La divergence entre les courbes de titrage du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Cys et celles des binaires correspondants confirme la formation des complexes ternaires.

#### \* Système $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Pro

Les données expérimentales de pH en fonction du volume de la base NaOH ajouté, enregistrées et tracées ont montré deux points d'inflexion à  $\text{pH} = 4,41$  et  $\text{pH} = 7,55$ . Ceci met en évidence la formation de deux nouvelles espèces en solution.

#### \* Système $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Ser

La superposition de la courbe de titrage des complexes ternaires du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Ser avec celles des binaires correspondants ( $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ -Ser) montre qu'au début du tirage, la solution des ternaires a une acidité très proche de celle des binaires  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$  mais elle

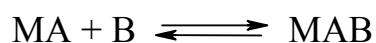
devient nettement supérieure à partir de pH égal à 2,7. Ceci indique probablement la coordination de la sérine au système binaire  $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L}$ .

La courbe de titrage des complexes ternaires avec l'acide aminé sérine est caractérisée par deux points d'inflexion à deux valeurs de pH différentes ce qui traduit la formation de nouvelles espèces en solution.

### III-3-2- Calcul des constantes de stabilité des complexes ternaires

Le calcul des constantes de stabilité des complexes ternaires a été effectué à l'aide du programme Sirko.

La formation des complexes mixtes (MAB) est régie par l'équilibre de type :



Le programme Sirko considère la formation d'un complexe binaire (MA) comme étape intermédiaire dans la formation d'un complexe ternaire [97].

Dans ce travail, le complexe  $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L}$  a été choisi comme étape intermédiaire car le ligand  $\text{H}_3\text{L}$  possède un pouvoir chélatant plus important que celui des acides aminés étudiés.

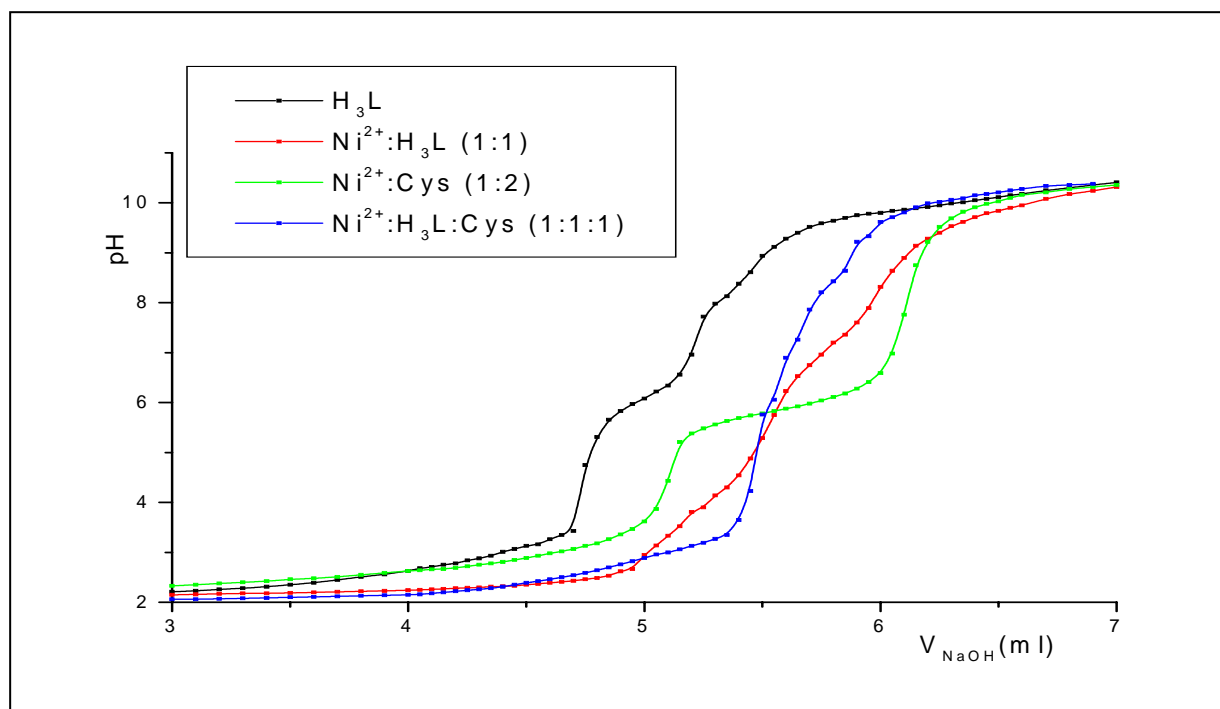
On définit par  $\beta_{\text{ha}}$  la constante de stabilité globale des complexes ternaires de formule générale  $[\text{MBH}_h(\text{AA})_a]^{(h-a)}$  où MB représente le complexe binaire  $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L}$ , H le proton et (AA) représente l'acide aminé.

Cette constante de stabilité correspond à l'équilibre suivant :

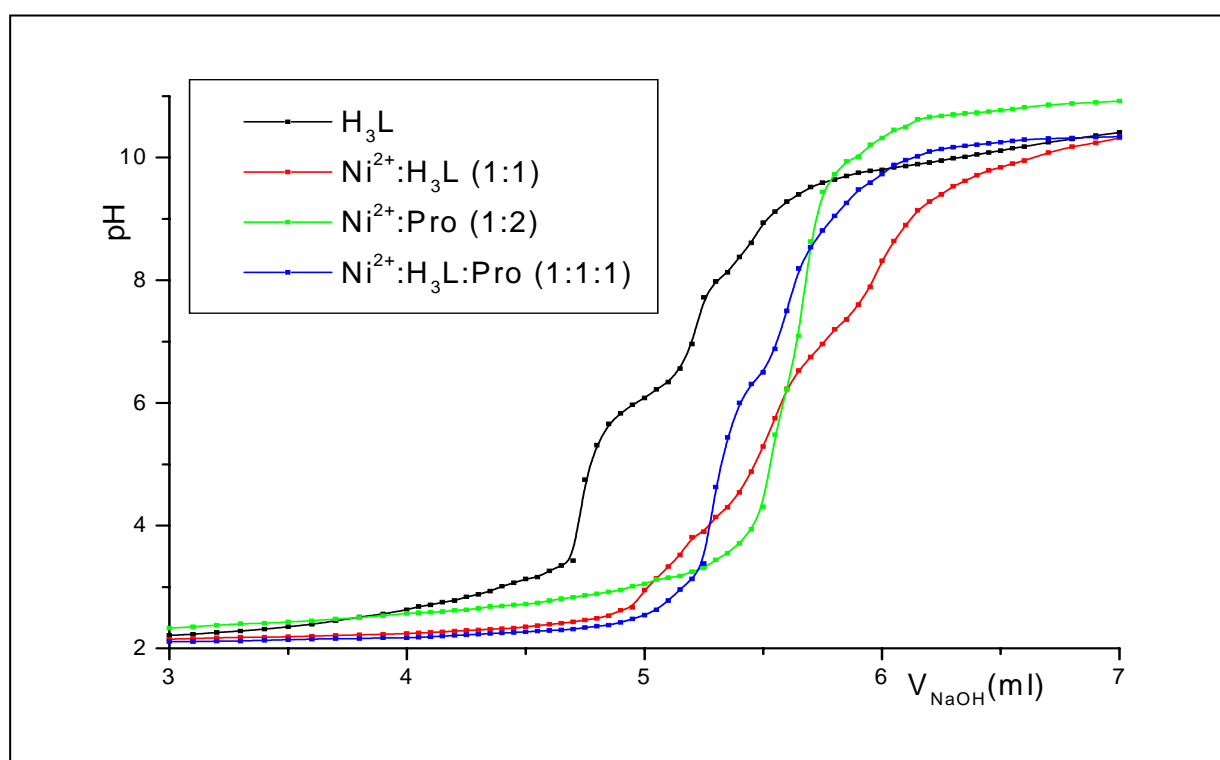


Pour la mise en évidence des complexes de nickel (II) formés en solution avec les ligands mixtes, on a testé plusieurs modèles de complexes susceptibles de se former dans nos conditions expérimentales.

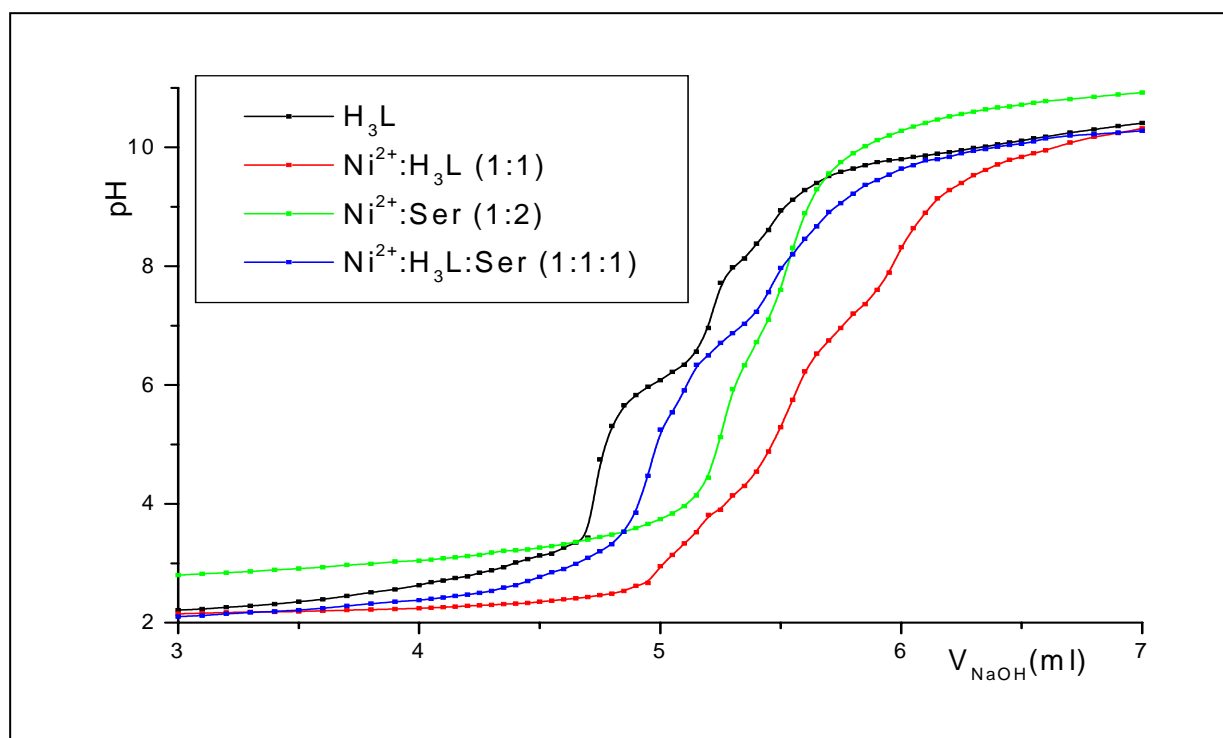
Les résultats obtenus pour les complexes ternaires figurent dans le tableau **XII** avec les intervalles d'erreur et les valeurs de facteur de reliabilité R.



**Fig. 34.** Courbe de titrage des complexes ternaires du système  $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L}\text{-Cys}$  de rapport molaire 1:1:1;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans  $\text{NaCl}$ ;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$ .



**Fig. 35.** Courbe de titrage des complexes ternaires du système  $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L}\text{-Pro}$  de rapport molaire 1:1:1;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans  $\text{NaCl}$ ;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$ .



**Fig. 36.** Courbe de titrage des complexes ternaires du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Ser de rapport molaire 1:1:1;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$ .

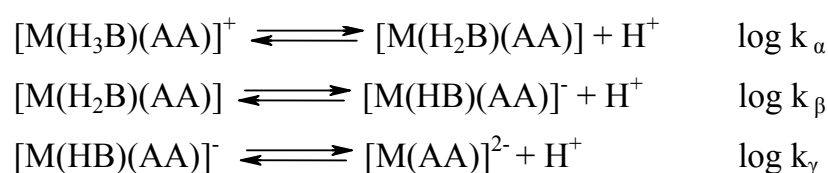
Afin de mieux choisir le modèle convenable pour les complexes formés avec les ligands mixtes en présence du nickel bivalent dans nos conditions opératoires, on a examiné les écarts types et les facteurs de reliabilité correspondant à chaque modèle. Les modèles qui donnent le meilleur affinement correspondent à la formation des espèces de types  $\text{MB}(\text{AA})$  et  $\text{M}(\text{HB})(\text{AA})$ .

De même que pour les complexes binaires, on a modélisé à l'aide de programme Sirko des complexes ternaires protonés, les protons proviennent de la base de Schiff car elle a tendance à se lier sous sa forme protonée dans le milieu acide. Contrairement aux acides aminés (Cys, Pro et Ser) pour lesquels on n'a pas obtenu des complexes binaires protonés.

**Tableau XII.** Constantes de stabilité des complexes ternaires de Ni (II) dans l'eau-éthanol (90 % / 10 % vol./ vol.); T= 25°C ; I= 0,2M dans NaCl.

Modèles	Espèces	log $\beta_{ha}$	R	( $R_{lim}$ )
1 0 1	$[\text{NiL}(\text{Cys})]^{2-}$	$10,46 \pm 0,06$	2,489	(0,176)
	$[\text{NiL}(\text{Pro})]^{2-}$	$7,94 \pm 0,05$	2,652	(0,173)
	$[\text{NiL}(\text{Ser})]^{2-}$	$8,23 \pm 0,03$	1,629	(0,164)
1 1 1	$[\text{Ni}(\text{HL})(\text{Cys})]^-$	$18,23 \pm 0,09$	2,675	(0,176)
	$[\text{Ni}(\text{HL})(\text{Pro})]^-$	$15,58 \pm 0,07$	2,786	(0,173)
	$[\text{Ni}(\text{HL})(\text{Ser})]^-$	$16,24 \pm 0,06$	2,410	(0,164)
1 2 1	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})(\text{Cys})]$	$25,21 \pm 0,16$	2,892	(0,176)
	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})(\text{Pro})]$	$22,80 \pm 0,12$	3,146	(0,173)
	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})(\text{Ser})]$	$23,85 \pm 0,10$	2,923	(0,164)
1 3 1	$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})(\text{Cys})]^+$	$31,23 \pm 0,2$	3,290	(0,176)
	$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})(\text{Pro})]^+$	$29,09 \pm 0,18$	3,325	(0,173)
	$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})(\text{Ser})]^+$	$30,34 \pm 0,13$	3,088	(0,164)

Les équilibres ci-dessous donnent la déprotonation des complexes protonés pour lesquelles correspondent respectivement les constantes  $\log K_i$  ( $i = \alpha, \beta, \gamma$ ).



Les constantes  $\log K_i$  ( $i = \alpha, \beta, \gamma$ ) sont calculées à partir des formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 \log K_\alpha &= \log \beta_{31} - \log \beta_{21} \\
 \log K_\beta &= \log \beta_{21} - \log \beta_{11} \\
 \log K_\gamma &= \log \beta_{11} - \log \beta_{01}
 \end{aligned}$$

Les résultats de calcul sont donnés dans le tableau **XIII**.

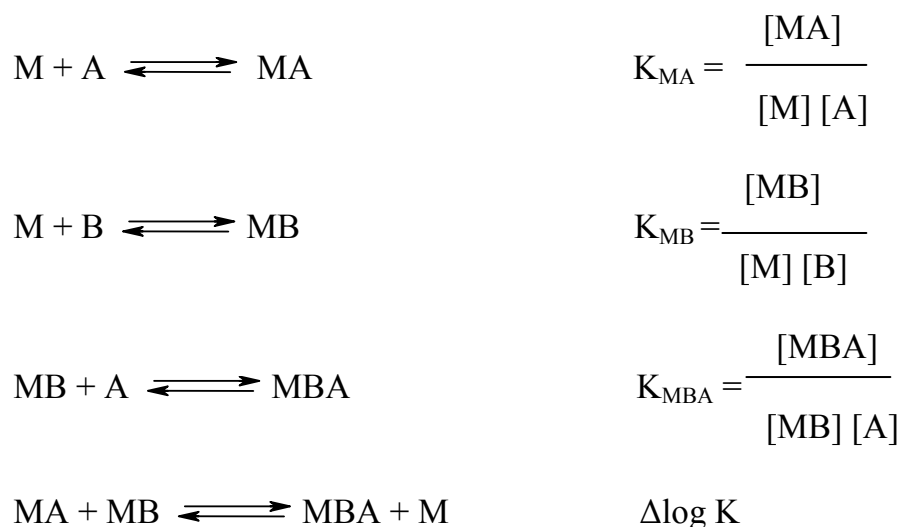
**Tableau XIII.** Constantes de protonation des complexes ternaires

Systèmes	$\log K_\alpha$ ( $\log K_1$ )	$\log K_B$ ( $\log K_2$ )	$\log K_\gamma$ ( $\log K_3$ )
Ni <sup>2+</sup> -H <sub>3</sub> L-Cys	6,02 (9,03)	6,98 (10,65)	7,77 (10,75)
Ni <sup>2+</sup> -H <sub>3</sub> L-Pro	6,28 (9,03)	7,22 (10,65)	7,64 (10,75)
Ni <sup>2+</sup> -H <sub>3</sub> L-Ser	6,49 (9,03)	7,61(10,65)	8,01 (10,75)

Comme dans le cas des complexes binaires les valeurs obtenues pour  $\log K_i$  ( $i = \alpha, \beta, \gamma$ ) sont inférieures à celles du ligand libre. Ceci montre que la présence de l'ion métallique facilite le départ des protons.

Afin de mieux situer la stabilité des complexes ternaires par rapport à celles des binaires correspondants, on a utilisé la méthode de calcul de  $\Delta \log K$  [98] qui représente la variation entre les constantes de stabilité des complexes ternaires et les binaires correspondants.

Pour calculer la valeur de  $\Delta \log K$  on considère les équilibres suivants :



D'après les équilibres présentés ci-dessus, on déduit que dans le cas de formation d'un complexe MBA, on a :

$$\Delta \log K = \log K_{MBA} - \log K_{MA}$$

Cette constante exprime l'effet de la coordination d'un deuxième ligand (différent du premier) sur la stabilité du complexe formé [99].

Les valeurs calculées de  $\Delta \log K$  pour chaque complexe sont rapportées dans le tableau **XIV**.

**Tableau XIV.** Valeurs des constantes  $\Delta\log K$  des systèmes ternaires.

Système	$\log K_{MBA}$	$\log K_{MA}$	$\Delta\log K$
M-B-Cys	10,46	10,08	0,38
M-B-Pro	7,94	4,12	3,82
M-B-Ser	8,23	6,03	2,2

Les valeurs calculées  $\Delta\log K$  sont positives. Ceci montre la stabilité des complexes ternaires par rapport aux complexes binaires correspondants [100,101]. Cette différence de stabilité peut être due au fait que les complexes ternaires contiennent un plus grand nombre de sites donneurs comparativement aux complexes binaires, ce qui leur confère une grande stabilité.

### III-3-3- Courbes de répartition des espèces ternaires

Les courbes de répartition des espèces des systèmes ternaires ont été obtenues pour le domaine de pH allant de 2 à 12 et le pourcentage D(%) de chaque espèce a été calculé par rapport au métal.

Les figures 37, 38 et 39 représentent les courbes de répartition des espèces pour les systèmes  $Ni^{2+}$ -H<sub>3</sub>L-AA.

#### a- Complexes du système $Ni^{2+}$ -H<sub>3</sub>L -Cys

Selon les courbes présentées dans la figure 37, on constate que la formation du complexe  $[NiL(HL)(Cys)]^-$  débute à pH = 4, son domaine de prédominance est compris entre pH = 6,6 et pH = 9,1 avec un taux de formation maximal de 68,45 % à pH = 7,4. La déprotonation de la première espèce formée dans la solution donne naissance au complexe  $[NiL(Cys)]^{2-}$  et atteint un maximum de 100 % à pH = 11,8.

#### b- Complexes du système $Ni^{2+}$ -H<sub>3</sub>L-Pro

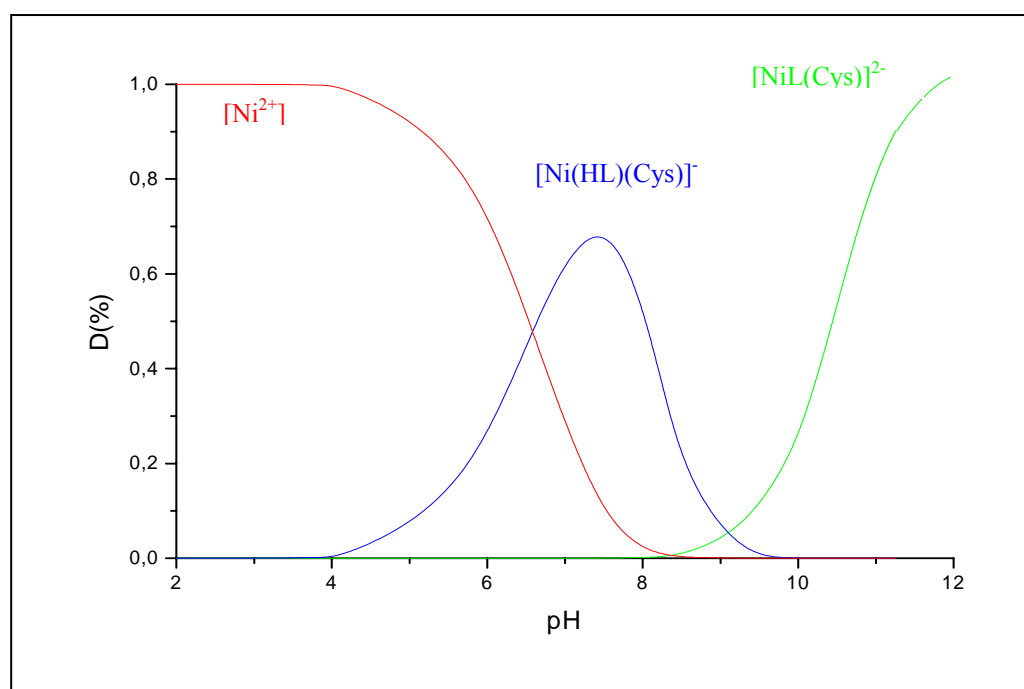
D'après les courbes de répartition des espèces du système  $Ni^{2+}$ -H<sub>3</sub>L-Pro (Fig. 38) on constate que l'espèce  $[Ni(HL)(Pro)]^-$  débute sa formation à pH = 4,2 et prédomine dans la

zone de pH compris entre 6,8 et 8,3 avec un degré de formation maximal de 39,62 % à pH = 7.

La deuxième espèce  $[\text{NiL}(\text{Pro})]^{2-}$  se forme à partir de pH = 7,1 et devient l'espèce majeure dans la zone de pH allant de 8,3 vers pH = 11,2 là où elle atteint son maximum de formation (100 %).

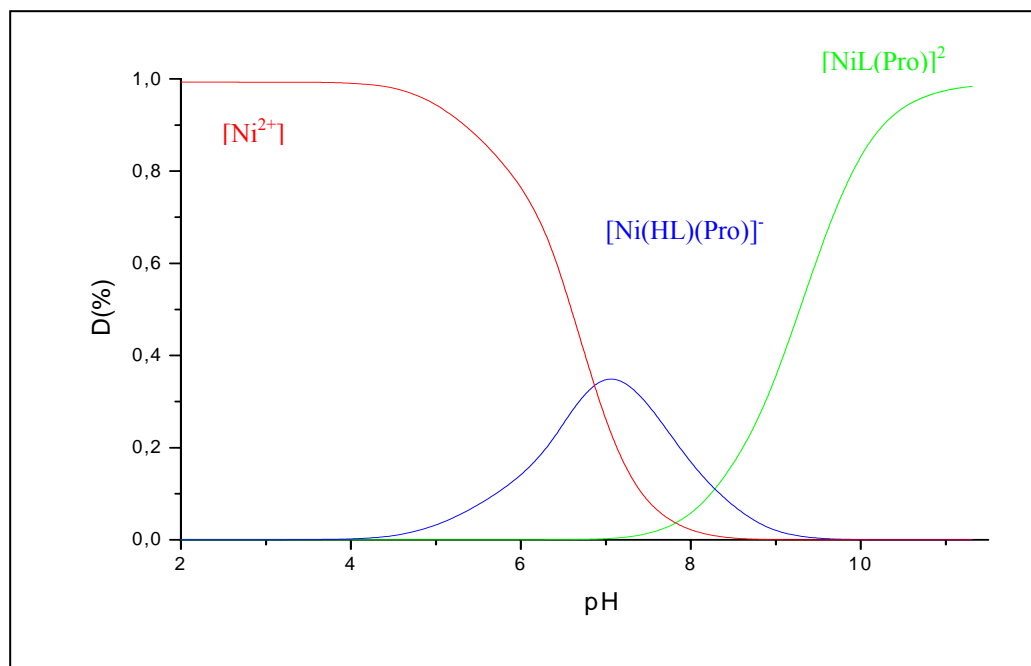
### c- Complexes du système $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Ser

Les courbes de répartition des complexes mixtes en présence des deux ligands différents ( $\text{H}_3\text{L}$  et sérine) ont montré que l'espèce  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{Ser})]^-$  se forme dans la zone de pH allant de 4 à 9,6 avec un maximum de 48 % à pH = 7,15 et que le complexe  $[\text{NiL}(\text{Ser})]^{2-}$  se forme totalement (100 %) à pH = 10,5 où tout le métal présent en solution est consommé.

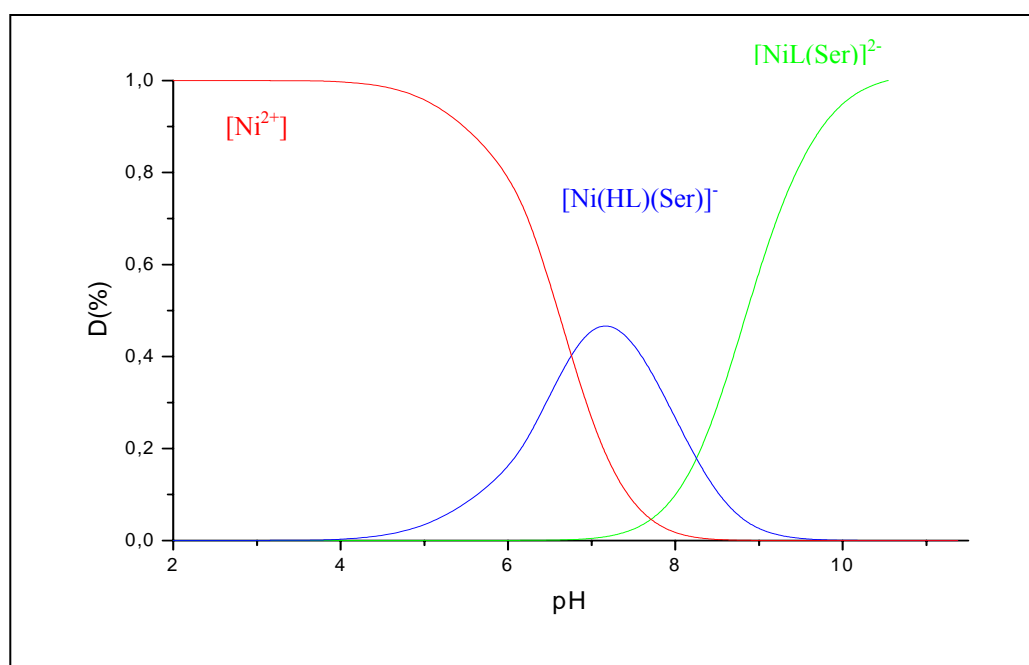


**Fig. 37.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Cys;

$T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$ .



**Fig. 38.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Pro;  
 $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{NaOH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$ .



**Fig. 39.** Courbes de répartition des espèces du système  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Ser;  
 $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$  dans NaCl;  $[\text{Na OH}]_{\text{Titrate}} = 0,1 \text{ M}$ .

## Conclusion

L'étude par potentiométrie des complexes ternaires a été effectuée après une étude préalable des complexes binaires correspondants à chaque ligand.

Les résultats potentiométriques ont mis en évidence :

- \* La formation de quatre espèces binaires  $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L})]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{HL})]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})]^-$  pour le système  $\text{Ni}^{2+} : \text{H}_3\text{L}$ .
- \* La formation de deux espèces binaires  $[\text{Ni}(\text{AA})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{AA})_2]$  pour chaque système  $\text{Ni}^{2+} : \text{AA}$
- \* La formation de deux espèces ternaires  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{AA})]^-$  et  $[\text{NiL}(\text{AA})]^{2-}$  pour chaque système  $\text{Ni}^{2+} : \text{H}_3\text{L} : \text{AA}$ .

Les constantes de stabilité calculées par le programme Sirko pour les systèmes binaires ( $\text{Ni}^{2+}$ -AA) ont montré que les complexes formés avec la cystéine sont plus stables que ceux formés avec la proline et la sérine.

Les complexes ternaires formés avec la cystéine sont plus stables que ceux formés avec la proline et la sérine.

La représentation graphique des degrés de formation des espèces en fonction de pH a permis de connaître le domaine de pH d'existence, de prédominance et le taux de formation de chaque complexe.

**CHAPITRE IV**  
SYNTHESE, CARACTERISATION ET  
COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE  
DES COMPLEXES DE NICKEL (II)

## IV-1-Synthèse, propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de nickel(II)

### IV-1-1- Synthèse des complexes

#### a- Complexe binaire

Le complexe binaire a été obtenu par réaction de précipitation, en mélangeant 1 mmol de chlorure de nickel hexahydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,2737 g) dissoute dans l'eau bidistillée avec 1 mmol du ligand  $\text{H}_3\text{L}$  dissous dans un minimum d'éthanol. A température ambiante, le mélange réactionnel est maintenu sous l'agitation magnétique pendant deux heures. Dans le but d'obtenir un meilleur rendement, le mélange a été laissé au repos pendant 24 h. Le précipité obtenu a été filtré et lavé avec un mélange eau – éthanol ( $50_v : 50_v$ ) pour éliminer les excès du sel métallique ou du ligand et finalement séché dans l'étuve ( $50^\circ\text{C}$ ).

Au cours de la synthèse, un changement de couleur a été observé du marron au vert ceci peut être expliqué par la coordination de l'ion métallique au ligand  $\text{H}_3\text{L}$ .

#### b- Complexes ternaires

Pour un rapport molaire ligand-métal-acide aminé de 1:1:1, les complexes ternaires ont été isolés à l'état solide.

En mélangeant 1 mmol de chlorure de nickel hexahydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,2737 g) dissoute dans un minimum d'eau bidistillée avec 1 mmol du ligand  $\text{H}_3\text{L}$  dissoute dans l'éthanol absolu, ensuite une solution aqueuse de 1 mmol d'acide aminé (Cys, Pro ou Ser) de pH fixé préalablement à 9 avec quelques gouttes de NaOH est ajoutée.

Les mélanges sont maintenus sous l'agitation magnétique et à température ambiante pendant deux heures de temps.

Après 24 h de repos, les précipités ont été filtrés, lavés avec un mélange eau-éthanol ( $50_v : 50_v$ ) puis séchés dans l'étuve ( $50^\circ\text{C}$ ).

Lors de la complexation, des changements de couleurs ont été observés entre l'ajout du premier ligand ( $\text{H}_3\text{L}$ ) et l'acide aminé, ceci indique la formation des complexes mixtes.

Lorsqu'on a ajouté le ligand  $\text{H}_3\text{L}$ , une couleur marron apparaît mais aucun précipité n'est observé. L'ajout de la proline et la sérine fait apparaître des précipités vert foncé et vert jaunâtre respectivement, tandis que l'ajout de la cystéine fait apparaître un précipité marron.

#### **IV-1-2- Analyse élémentaire et propriétés physiques des complexes de Ni (II)**

##### **a- Analyse élémentaire**

Les données de l'analyse élémentaire des complexes binaires ( $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ ) et ternaires ( $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -AA) synthétisés sont rassemblées dans le tableau **XV** et elles sont cohérentes avec les formules théoriques de chaque composé.

##### **b- Propriétés physiques des complexes**

Tous les complexes synthétisés sont solides et d'une remarquable stabilité à l'air et à température ambiante.

Des tests de solubilité réalisés sur l'ensemble des complexes révèlent qu'ils sont peu solubles dans l'eau, le méthanol et l'éthanol mais ils sont solubles dans la DMF et le DMSO.

Le tableau **XVI** regroupe le rendement et la solubilité des complexes dans des solvants usuels.

La détermination de la conductivité a été réalisée en solution à une concentration de  $10^{-3}$  M pour chaque complexe dans le DMSO à 25°C. Les données conductimétriques ont indiqué que ces chélates sont des non électrolytes [102]. Les points de fusion des complexes formés sont supérieurs à 270°C.

Les propriétés physiques (couleur, température de fusion, conductivité) et analyse élémentaire des complexes de nickel bivalent sont regroupées dans le tableau **XV**.

Complexes	Couleur M (g/mol)	P.F (°C)	% C		% H		% N		% Ni		% H <sub>2</sub> O <sub>hyd</sub>		$\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
			Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	
Ni <sup>2+</sup> -H <sub>3</sub> L (C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni).H <sub>2</sub> O	Vert clair 389,69	273	52,35	52,83	4,36	4,78	7,18	6,98	15,06	14,79	4,62	4,94	35,4
Ni <sup>2+</sup> -H <sub>3</sub> L-Cys (C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> SNi). 4H <sub>2</sub> O	Marron 617,69	>300	43,98	44,25	3,85	4,47	7,70	7,43	10,75	10,41	13,19	12,98	12,2
Ni <sup>2+</sup> -H <sub>3</sub> L-Pro (C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Ni).3/2H <sub>2</sub> O	Vert foncé 495,69	280	53,26	53,78	4,84	4,92	8,47	8,15	11,84	11,97	5,45	5,68	27,8
Ni <sup>2+</sup> -H <sub>3</sub> L-Ser (C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Ni).2H <sub>2</sub> O	Vert jaunâtre 494,69	290	48,51	48,35	4,45	4,47	8,49	8,03	11,86	12,13	7,28	7,56	36,8

**Tableau XV.** Propriétés physiques et analyse élémentaire des complexes de Ni (II)

hyd : hydratation.

**Tableau XVI.** Rendement et solubilité des complexes de Ni (II)

Complexes	Rendement (%)	Solvants				
		DMSO	DMF	H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
(NiL(H <sub>2</sub> O)).H <sub>2</sub> O	65,68	s	s	ps	s	s
[NiL(Cys)].4H <sub>2</sub> O	60,00	s	s	ps	ps	ps
[NiL(Pro)].3/2H <sub>2</sub> O	55,13	s	s	ps	s	s
[NiL(Ser)].2H <sub>2</sub> O	52,50	s	s	ps	s	s

s: soluble

ps: peu soluble

#### IV-2- Caractérisation des complexes

L'infrarouge est une méthode très importante pour l'identification des complexes ainsi que leur structures.

La comparaison des spectres infrarouge des ligands avec ceux des complexes correspondants nous permet l'identification des sites qui interviennent dans la formation des liaisons dans les chélates.

La coordination de l'ion métallique avec le ligand implique l'apparition de nouvelles bandes de vibration sur le spectre IR des complexes et la disparition d'autres bandes.

La spectrométrie RMN du proton nous permet d'identifier les différents groupements dans les complexes donc elle confirme l'étude par spectrométrie IR.

La spectrophotométrie UV- Visible nous renseigne sur l'environnement métallique dans les chélates.

##### IV-2-1- Spectrométrie IR des complexes de nickel (II)

L'examen du tableau **XVII** résume les fréquences des principales vibrations caractéristiques des complexes tirées des spectres (**Fig. 40-43**) et montre des modifications spectrales engendrées sur le spectre du ligand après complexation.

##### a- Complexes binaires

Un déplacement significatif est observé dans la vibration du groupement azométhine (-C=N-) soit de l'ordre de 13 cm<sup>-1</sup> ce qui montre la coordination du ligand à l'ion métallique

par l'atome d'azote [103].

L'apparition d'une bande de vibration autour de  $3536\text{ cm}^{-1}$  peut être assignée à la présence de l'eau d'hydratation [104].

Une autre bande est apparue à  $3421\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de l'eau de coordination ce qui est confirmé par la présence d'une bande à  $868,23\text{ cm}^{-1}$  [103,104].

L'absence de la bande de vibration située sur le spectre du ligand libre à  $3100\text{ cm}^{-1}$  peut être expliqué par la déprotonation des groupements -OH lors de leurs coordinations à l'ion métallique [105,106].

L'examen de la figure 40 permet de constater que la vibration d'élongation C-N a subi un déplacement vers les faibles nombres d'ondes tandis que la liaison C-O a subi un déplacement vers les grandes fréquences, ce qui est en faveur des interactions M-L à travers les atomes d'azote et d'oxygène [107,108].

Le mode de coordination du ligand  $\text{H}_3\text{L}$  est aussi confirmé par l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine  $650\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées aux vibrations des liaisons Ni-O et Ni-N [109,110].

### **b- Complexes ternaires**

Les spectres IR des complexes ternaires des systèmes  $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L}\text{-(Cys, Pro ou Ser)}$  sont représentés respectivement dans les figures 41-43.

Les bandes de vibration des liaisons dans les complexes ternaires ont été identifiées en comparant le spectre IR de chaque complexe aux spectres des ligands libres ( $\text{H}_3\text{L}$ ; AA).

Tous les spectres IR des complexes de nickel (II) montrent des vibrations entre  $3533\text{-}3559\text{ cm}^{-1}$  dues à l'eau d'hydratation.

La disparition de la bande de vibration des liaisons intramoléculaires N...HO sur le spectre IR des complexes indique que la base de Schiff s'est liée à l'ion métallique sous sa forme déprotonée.

Les vibrations des groupements C=N et C-N ont subi des déplacements respectifs de 6 à  $22\text{ cm}^{-1}$  et de 8 à  $14\text{ cm}^{-1}$  vers les faibles énergies sur le spectre IR des complexes, tandis que les vibrations C-O ont subi des déplacements vers les grandes énergies. Ceci suggère que le ligand  $\text{H}_3\text{L}$  s'est lié au métal par les atomes N et O d'une façon pentadentate et sous sa forme déprotonée.

Les figures **41-43** montrent l'apparition de nouvelles bandes de vibration attribuées à la coordination des acides aminés à l'ion métallique.

Il a été rapporté que lorsque le groupement  $-\text{COO}^-$  se lie à un ion métallique les vibrations d'élongation symétriques et asymétriques s'écartent [111,112].

La vibration du groupement  $-\text{NH}_3^+$  reste inchangé sur le spectre des complexes ternaires avec la cystéine et elle est située à  $2996\text{ cm}^{-1}$ . La bande de vibration asymétrique du groupement  $-\text{COO}^-$  se trouvant à  $1582,86\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IR de la cystéine libre s'est déplacée vers les grandes énergies, en revanche sa vibration symétrique étant de  $1404,64\text{ cm}^{-1}$  s'est déplacée vers les faibles énergies.

La bande ( $\bar{\nu}_{\text{SH}}$ ) située initialement à  $2600\text{ cm}^{-1}$  pour la cystéine libre reste inchangée sur le spectre du complexe correspondant.

La bande de vibration de la liaison C-O de la cystéine s'est déplacée vers les faibles énergies.

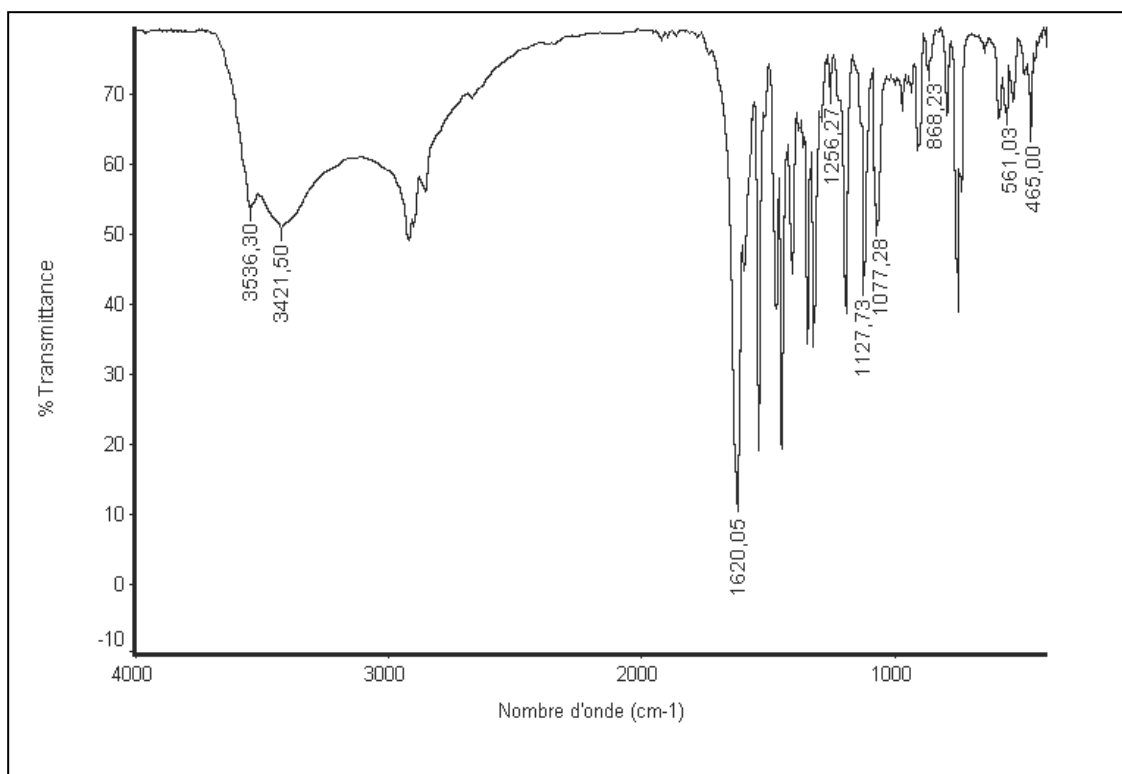
Le spectre IR des complexes  $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L-Pro}$  exhibe une absorption à  $1625,38\text{ cm}^{-1}$  qui est pratiquement inchangée attribuée à la vibration du groupement  $>\text{NH}_2^+$  de la proline.

La bande de vibration asymétrique du groupement  $-\text{COO}^-$  a subi un déplacement de  $4\text{ cm}^{-1}$  vers les grandes énergies tandis que la vibration symétrique a subi un déplacement de  $9\text{ cm}^{-1}$  vers les faibles énergies.

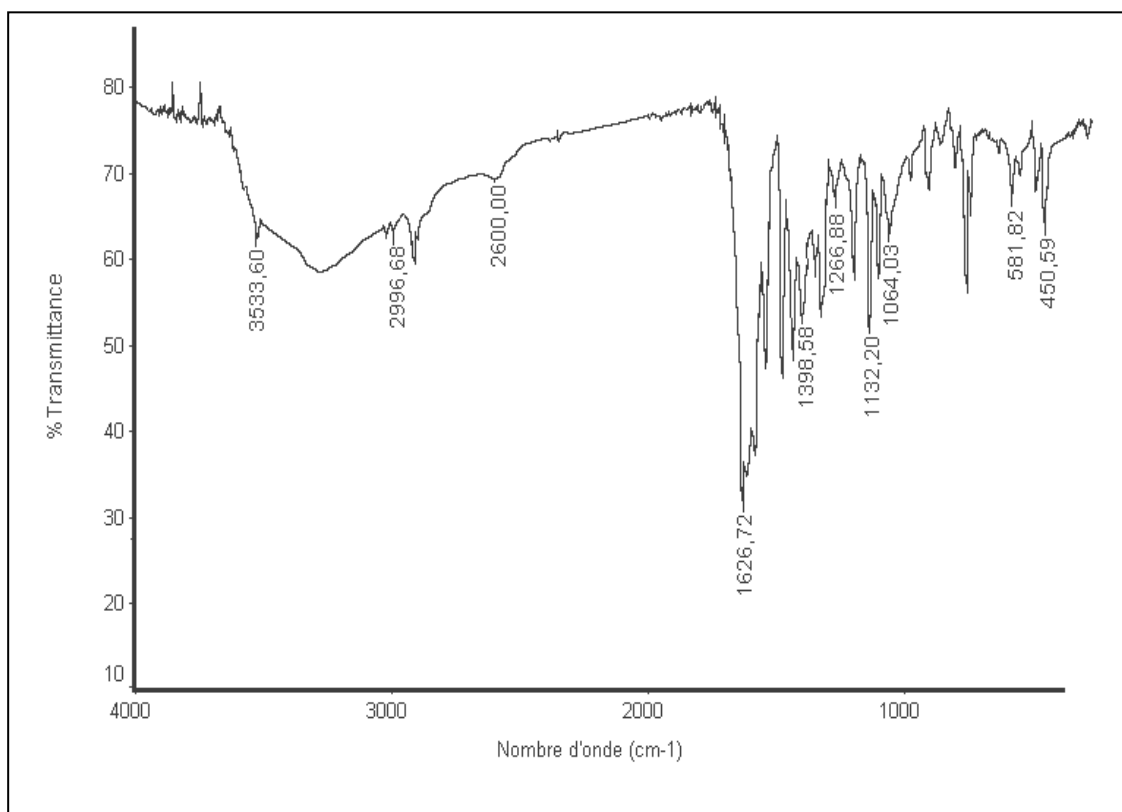
Pour les complexes formés avec la sérine, le spectre IR exhibe une vibration à  $3040\text{ cm}^{-1}$  due au groupement  $-\text{NH}_3^+$  qui reste pratiquement inchangée, ce qui prouve que ce groupement n'est pas engagé dans la complexation. Les élongations du groupement  $-\text{COO}^-$  se sont trouvées déplacées vers les grandes énergies pour les vibrations asymétriques et vers les faibles énergies pour les vibrations symétriques.

Le mode de coordination du ligand  $\text{H}_3\text{L}$  en présence des acides aminés avec l'ion métallique Ni (II) est confirmé par l'apparition dans la région des faibles énergies ( $610 - 450\text{ cm}^{-1}$ ) de nouvelles bandes attribuées à des liaisons Ni-O et Ni-N.

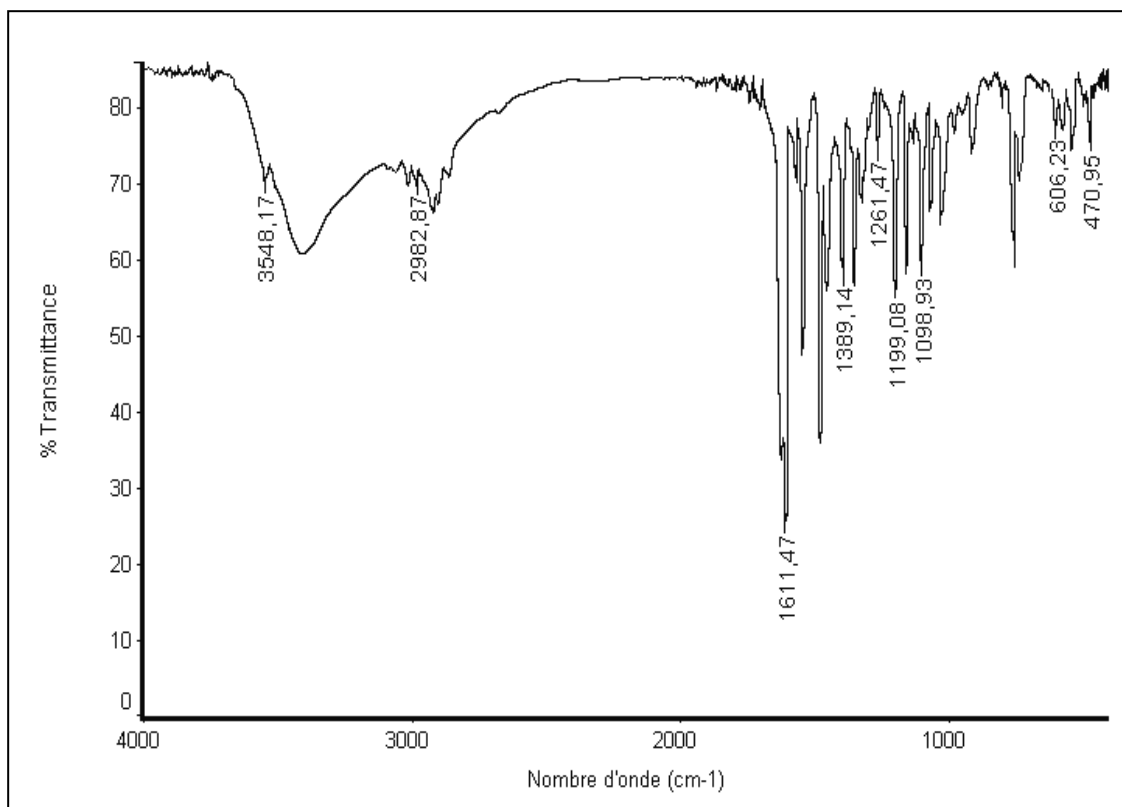
Les résultats obtenus par la spectrométrie IR ont montré que le ligand  $\text{H}_3\text{L}$  s'est lié au métal par les oxygènes des groupements  $-\text{OH}$  ainsi que par les azotes des groupements imines tandis que les acides aminés se sont liés d'une manière monodentate par les groupements carboxyliques.



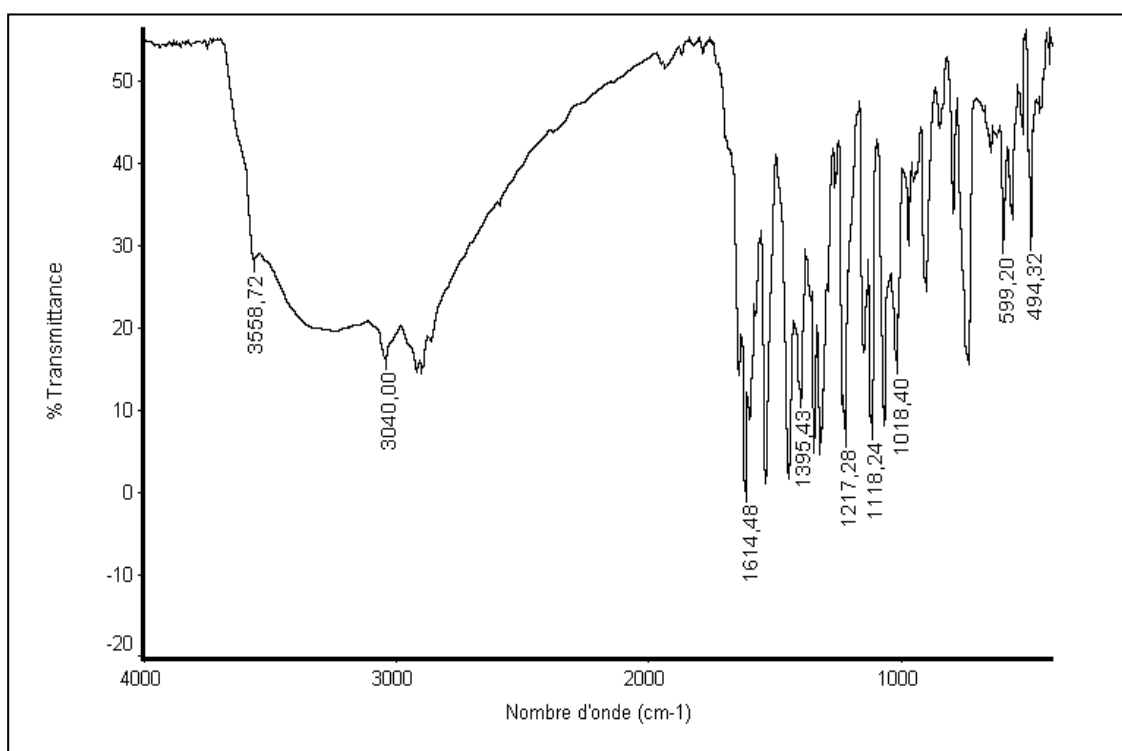
**Fig. 40.** Spectre IR des complexes binaires  $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



**Fig. 41.** Spectre IR des complexes ternaires  $[\text{NiL}(\text{Cys})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



**Fig. 42.** Spectre IR des complexes ternaires  $[\text{NiL}(\text{Pro})] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ .



**Fig. 43.** Spectre IR des complexes ternaires  $[\text{NiL}(\text{Ser})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Tableau XVII :** Principales bandes IR en  $\text{cm}^{-1}$  des complexes de Ni (II)

Complexes Attributions	$\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L}$	$\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L-Cys}$	$\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L-Pro}$	$\text{Ni}^{2+}\text{-H}_3\text{L-Ser}$
$\bar{\nu}(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O hyd}}$	3536,30 (e)	3533,60 (e)	3548,17 (e)	3558,72 (e)
$\bar{\nu}(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O coord}}$	3421,50 (l)	-	-	-
$\delta(\text{H}_2\text{O})_{\text{coord}}$	868,23 (f)	-	-	-
$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$	1620,05 (i)	1626,72 (i)	1611,47 (i)	1614,48 (i)
$\bar{\nu}(\text{C-N})^b$	1256,27 (f)	1266,88 (f)	1261,46 (f)	1264,65 (f)
$\bar{\nu}(\text{C-N})^a$	-	1193,68 (m)	-	1217,28 (i)
$\bar{\nu}(\text{C-O})^a$	-	-	1031,82 (f)	1018,40 (f)
$\bar{\nu}(\text{C-O})_1^b$	1077,28 (i)	1064,03 (f)	1070,03 (m)	1072,00 (i)
$\bar{\nu}(\text{C-O})_2^b$	1127,73 (i)	1131,70 (m)	1098,93 (m)	1118,24 (i)
$\bar{\nu}(\text{NH}_3^+)$	-	2996,68 (f)	-	3040,00 (f)
$\delta(\text{NH}_3^+)$	-	-	-	1640,00 (e)
$\bar{\nu}(\text{NH}_2^+)$	-	-	2982,87 (e)	-
$\delta(\text{NH}_2^+)$	-	-	1625,38 (e)	-
$\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asy}}$	-	1581,03 (e)	1565,14 (f)	1600,50 (e)
$\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sy}}$	-	1398,58 (m)	1389,14 (m)	1395,43 (m)
$\bar{\nu}(\text{SH})$	-	2600,00 (e)	-	-
$\bar{\nu}(\text{Ni-N})$	465,00 (f)	450,59 (m)	470,95 (m)	494,32 (m)
$\bar{\nu}(\text{Ni-O})$	536,78 (f)	490,12 (f)	547,40 (f)	521,60 (f)
	561,03 (f)	545,45 (e)	575,69 (f)	560,00 (f)
	594,02 (m)	581,82 (f)	606,23 (f)	599,20 (m)

e: épaulement

i : intense

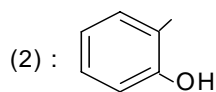
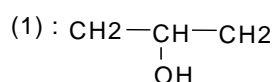
l: large

m : moyenne

f: faible

a : acide aminé

b : base de Schiff



#### **IV-2-2- Spectrométrie RMN du proton des complexes de nickel (II)**

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton des complexes de nickel bivalent en solution dans le DMSO deutéré, ont permis l'identification du ligand H<sub>3</sub>L et l'acide aminé (Cys, Pro et Ser) dans les complexes, mais la mauvaise résolution ne nous permet pas de déterminer d'une manière rigoureuse les déplacements chimiques des différents types de protons dans la molécule des ligands liés au métal.

##### **a- Complexes binaires**

Le signal localisé à 2,5 ppm est assigné à la résonance du solvant DMSO.

Un signal large est observé dans la figure **44** situé entre 2,67-3,12 ppm est attribué à la résonance magnétique du proton de H<sub>2</sub>O de coordination [113].

L'eau d'hydratation identifiée par l'infrarouge dans les complexes binaires est caractérisée par un pic centré à 3,4 ppm [75].

Dans le domaine allant de 3,8 à 5,6 ppm apparaissent deux signaux correspondant aux résonances des protons des groupements -N-CH<sub>2</sub> et -CH-O avec des déplacements significatifs par rapport aux mêmes protons du ligand libre.

Le ligand H<sub>3</sub>L est clairement identifié dans les complexes binaires par l'apparition d'un massif entre 6,9 et 7,80 ppm correspondant à la résonance magnétique du proton des deux noyaux aromatiques.

La résonance magnétique du proton du groupement CH=N située entre 8,4 - 8,6 ppm sur le spectre RMN-<sup>1</sup>H du ligand est déplacée pour se situer entre 8,45 - 8,85 ppm, ceci montre que l'azote de la fonction imine est lié à l'ion central Ni(II).

La disparition des pics de OH sur le spectre RMN-<sup>1</sup>H montre la déprotonation du ligand H<sub>3</sub>L lors de sa complexation avec le nickel. Ceci est en parfaite conformité avec les résultats obtenus lors de l'interprétation du spectre IR.

##### **b- Complexes ternaires**

Les spectres RMN-<sup>1</sup>H (**Fig. 45- 47**) des complexes ternaires étudiés par comparaison avec ceux des ligands correspondants permet de confirmer la coordination de la base de Schiff et les acides aminés (Cys, Pro ou Ser) au métal central.

Un signal apparaît aux environs de 2,5 ppm dans l'ensemble des spectres des complexes est

assigné au solvant solubilisant (DMSO).

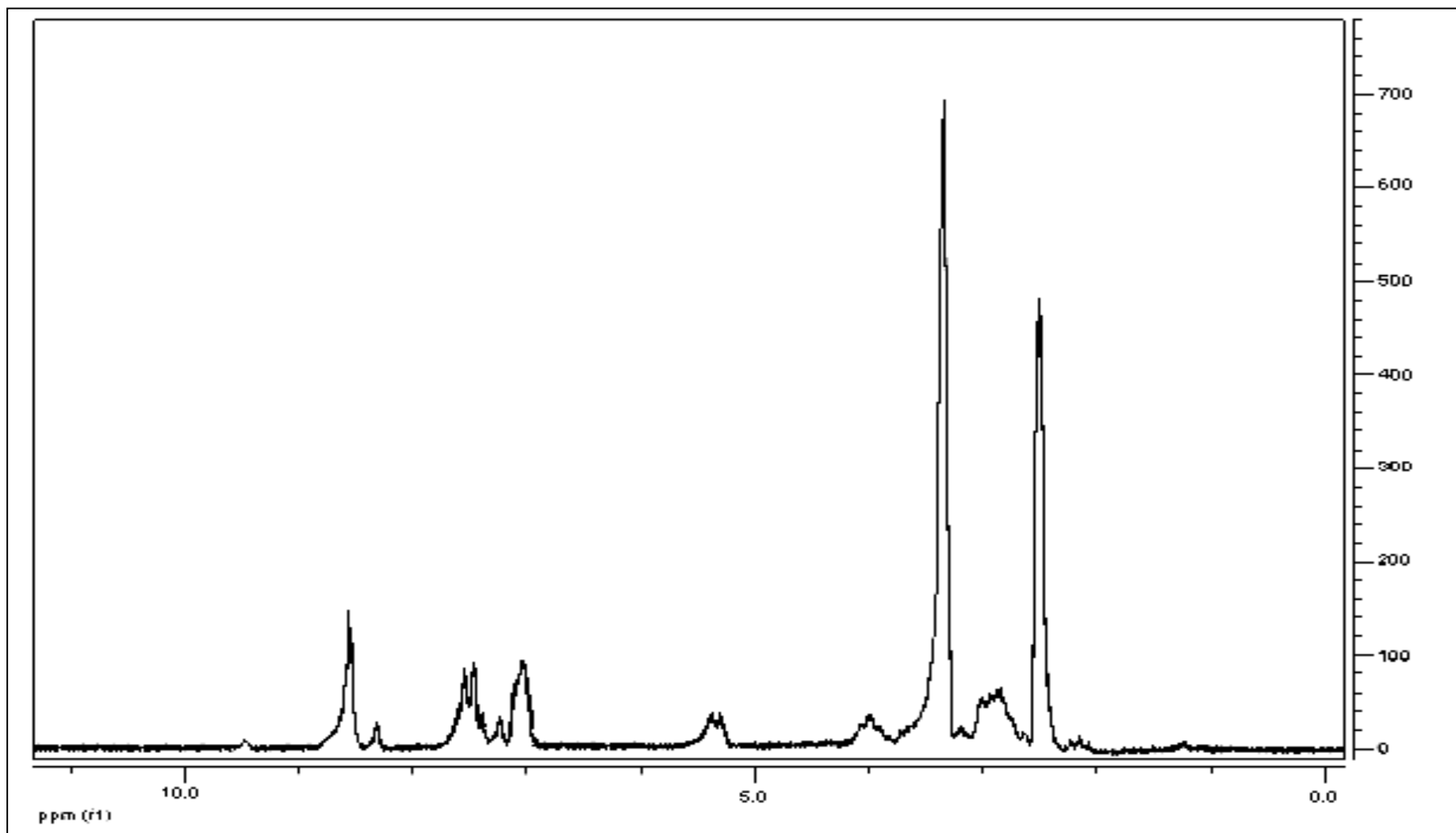
Sur les spectres des complexes ternaires on note la présence d'un signal situé à 3,4 ppm pour les complexes  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Cys (Pro) et à 3,5 ppm pour le complexe  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -Ser émis par les protons de la molécule d'eau d'hydratation [114].

Les signaux correspondant aux protons des groupements N- $\text{CH}_2$  et CH- O se sont déplacés vers la région des champs faibles dans les complexes ternaires. Ces déplacements indiquent que le ligand  $\text{H}_3\text{L}$  s'est lié à l'ion nickel (II) par les atomes N et O.

Pour chaque complexe, on a observé un massif localisé dans le domaine 6,83 et 8,10 ppm s'est également déplacé vers la région des champs faibles.

Le signal situé initialement entre 8,5 et 8,6 ppm sur le spectre du ligand  $\text{H}_3\text{L}$  a subi un déplacement vers la région 8,7–9,23 ppm. Ce déplacement est important par rapport à celui des complexes binaires ce qui peut être expliqué par la sensibilité des déplacements chimiques  $\delta$  à l'effet stérique.

Nous retrouvons également sur les spectres RMN-  $^1\text{H}$  des complexes ternaires les signaux caractéristiques des protons des acides aminés. Les signaux dus aux protons  $\text{H}_\alpha$  des acides aminés (Cys et Ser) sont confondus avec la raie de résonance du groupement CH- O du ligand  $\text{H}_3\text{L}$ , même observation pour les protons  $\text{H}_\beta$  de la sérine tandis que la résonance des protons  $\text{H}_\gamma$  et  $\text{H}_\delta$  de la proline est pratiquement stabilisée à 1,7 et 2,4 ppm respectivement.



**Fig. 44.** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du complexe [NiL(H<sub>2</sub>O)]. H<sub>2</sub>O dans le DMSO.

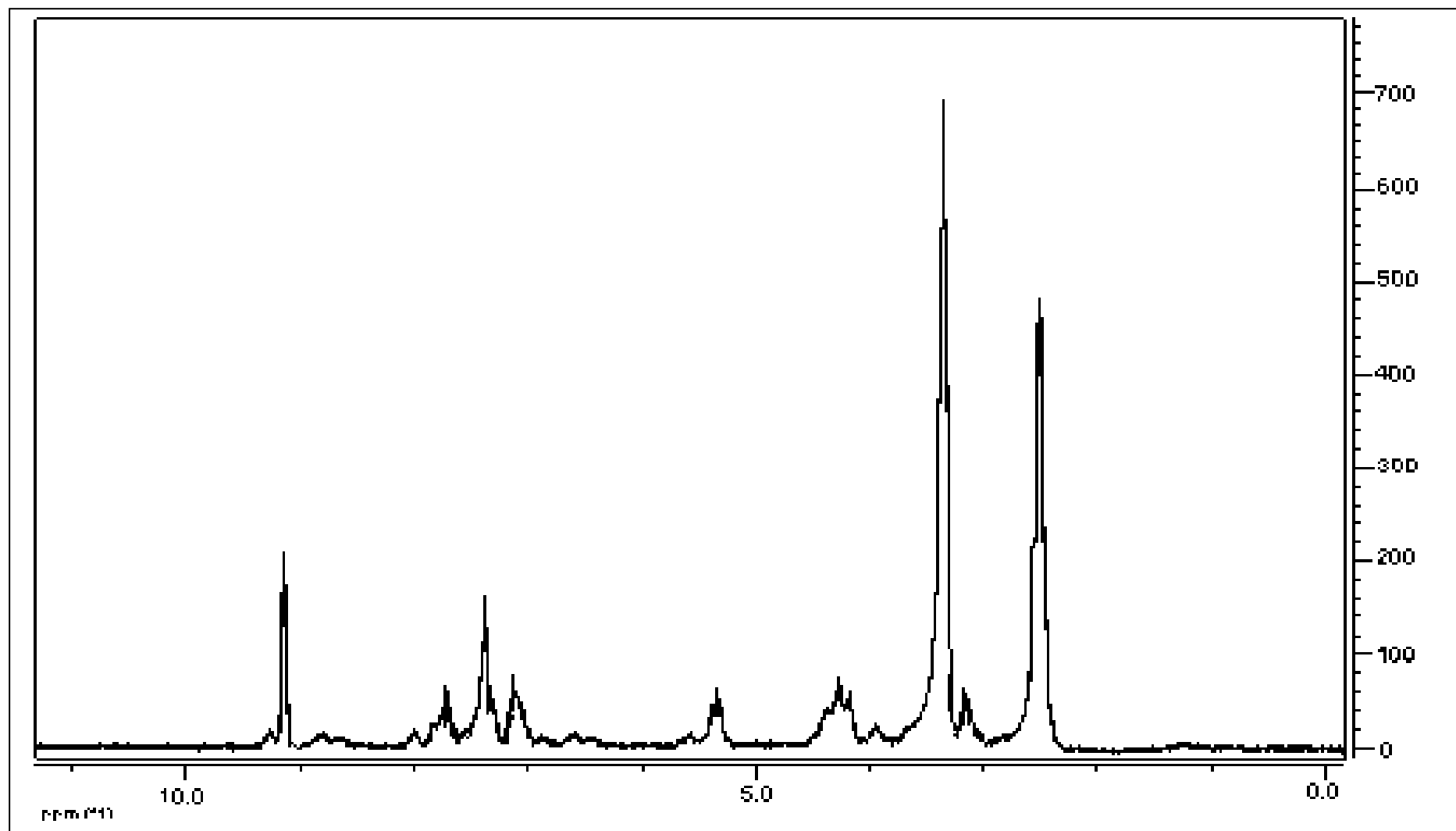


Fig. 45. Spectre RMN-<sup>1</sup>H du complexe [NiL(Cys)]. 4H<sub>2</sub>O dans le DMSO.

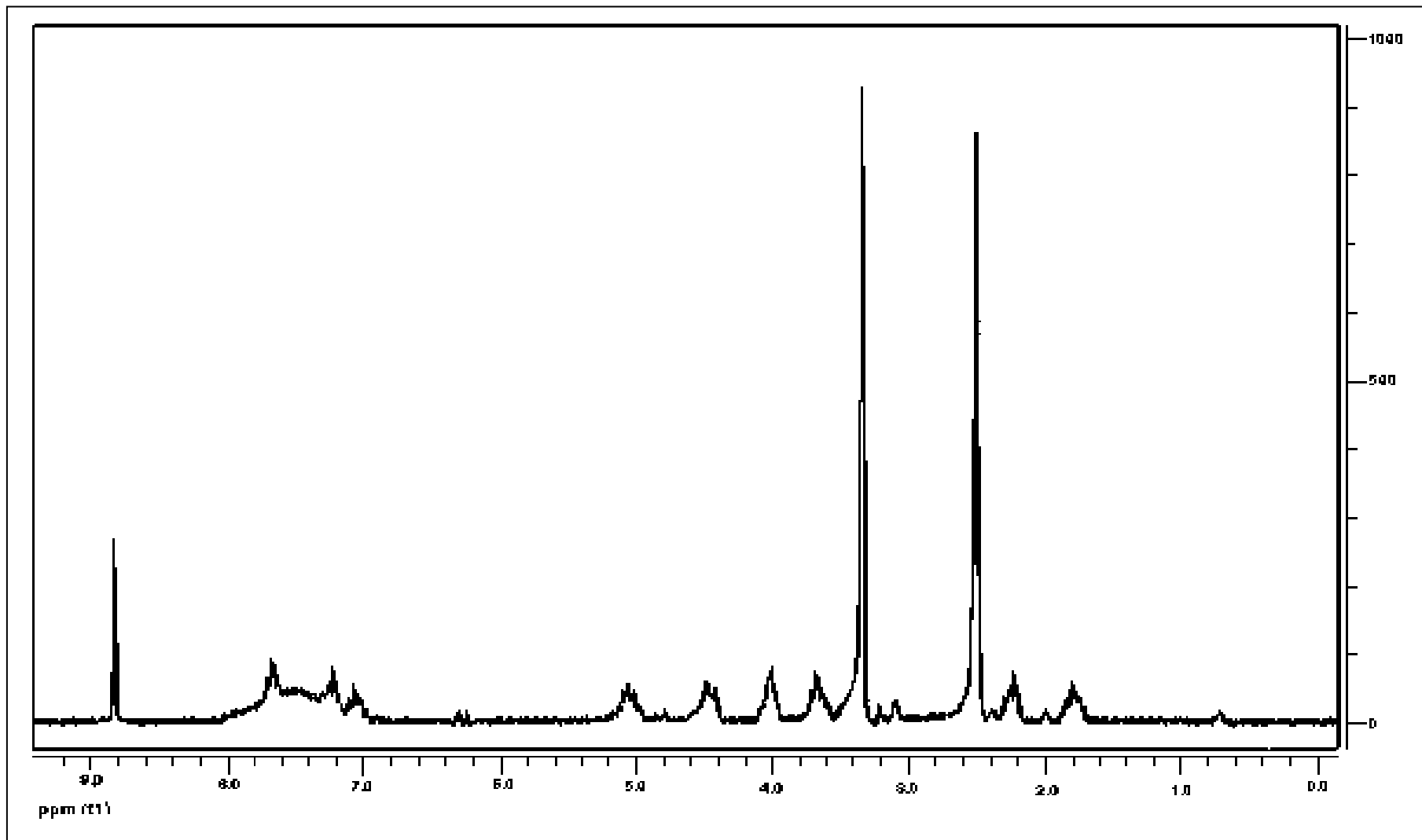


Fig. 46. Spectre RMN-<sup>1</sup>H du complexe [NiL(Pro)]. 3/2H<sub>2</sub>O dans le DMSO.

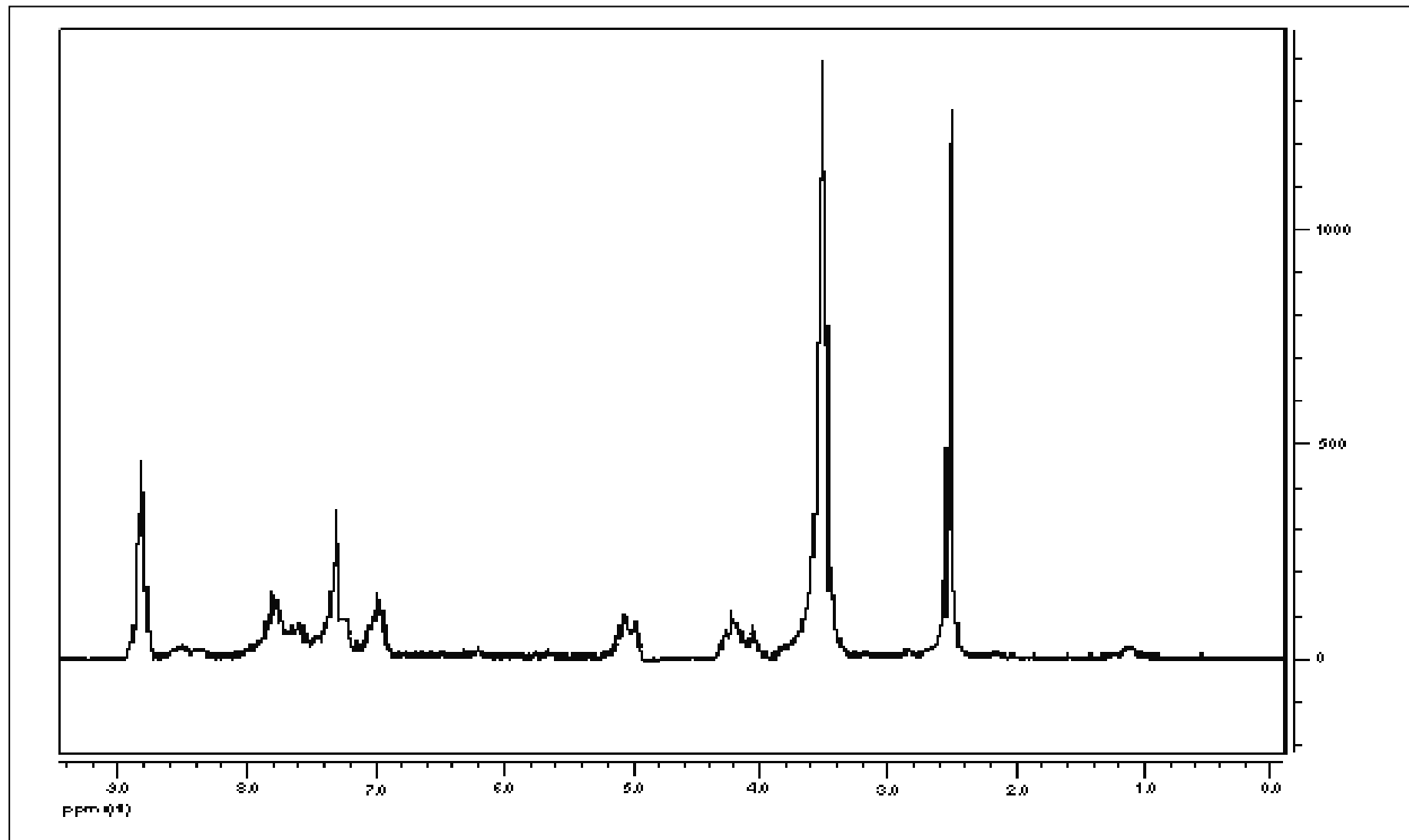


Fig. 47. Spectre RMN-<sup>1</sup>H du complexe [NiL(Ser)]. 2H<sub>2</sub>O dans le DMSO.

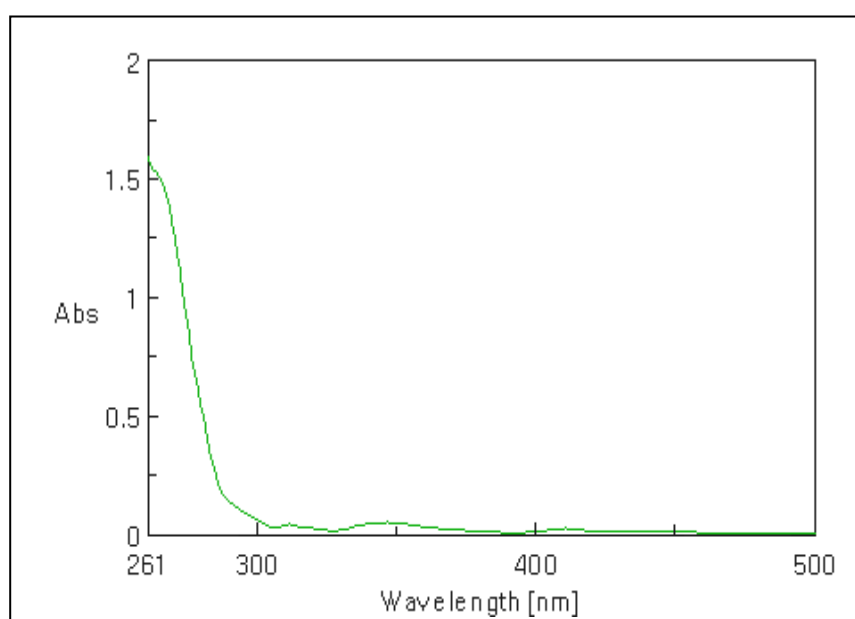
### IV-2-3- Spectrophotométrie d'absorption électronique des complexes de nickel (II)

Les spectres UV–Visibles (**Fig. 48-50**) des complexes de nickel (II) en solution pour différentes concentrations et à différentes gammes spectrales sont obtenus dans le DMSO.

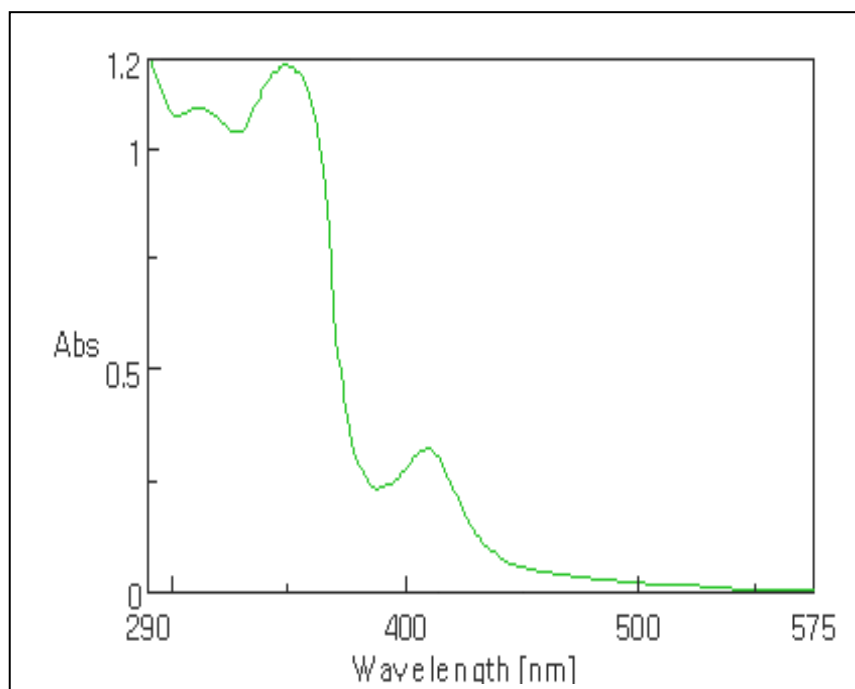
#### a- Complexes binaires

Le spectre électronique des complexes de nickel (II) avec la base de Schiff seule montre trois bandes d'absorption dans le domaine de l'ultra violet. L'absorption située à  $37725,88 \text{ cm}^{-1}$  (265,07 nm) qui est de forte intensité est suivie d'une bande à  $32426,47 \text{ cm}^{-1}$  (308,39 nm) correspondent aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  [115] tandis que la bande localisée à  $28844,21 \text{ cm}^{-1}$  (346,69 nm) est attribuée à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  du groupement  $-\text{C}=\text{N}-$  [116].

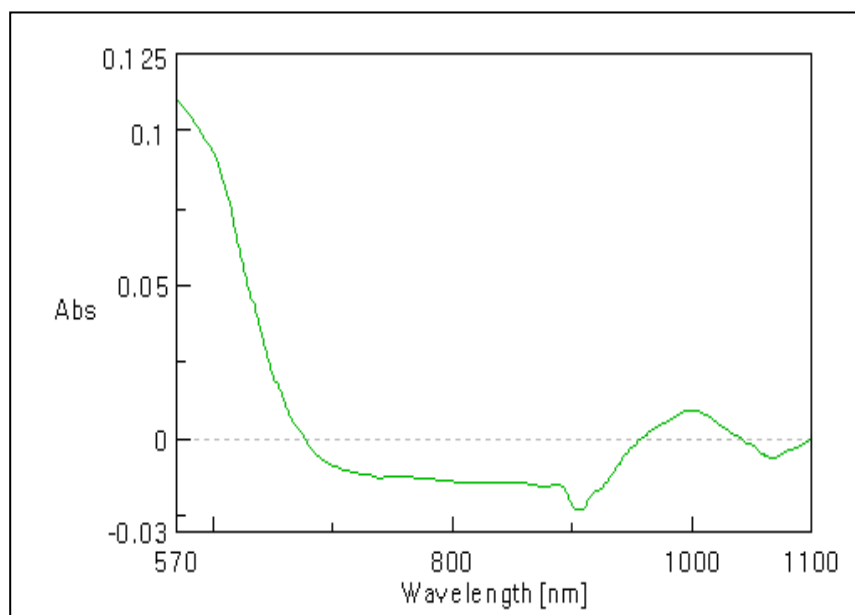
Dans le domaine du visible et le proche infrarouge les spectres électroniques d'absorption (**Fig. 49, 50**) ont fait apparaître trois bandes d'absorption pour les complexes binaires. La première absorption est observée à  $24418,83 \text{ cm}^{-1}$  (409,52 nm) correspond à la transition  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})(\nu_3)$ , les deux autres bandes sont localisées à  $16609,64 \text{ cm}^{-1}$  (602,06 nm) et  $1001,85 \text{ cm}^{-1}$  (1001,85 nm) sont attribuées respectivement aux transitions  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})(\nu_2)$  et  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})(\nu_1)$ . Ceci indique une géométrie octaédrique autour du nickel (II) [117, 118].



**Fig.48.** Spectre UV-Visible du complexe  $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})]$ .  $\text{H}_2\text{O}$  dans le DMSO (Cuve = 1 cm;  $C = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ).



**Fig. 49.** Spectre UV-Visible du complexe [NiL(H<sub>2</sub>O)]. H<sub>2</sub>O dans le DMSO (Cuve = 2 cm; C = 5.10<sup>-4</sup> M).



**Fig. 50.** Spectre UV-Visible du complexe [NiL(H<sub>2</sub>O)]. H<sub>2</sub>O dans le DMSO (Cuve = 1 cm; C = 2.10<sup>-3</sup> M).

### b- Complexes ternaires

En notant que l'allure des spectres électroniques des complexes mixtes est la même que dans les complexes binaires, ceci peut être dû aux environnements de l'ion métallique qui se rapprochent.

Les bandes qui apparaissent entre  $37594 \text{ cm}^{-1}$  et  $36563,7 \text{ cm}^{-1}$  (266 nm, 273,5 nm) et entre  $32258 \text{ cm}^{-1}$  et  $31715,8 \text{ cm}^{-1}$  (310 nm, 315,3 nm) sont dues aux transitions intraligand  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les bandes qui sont observées entre  $29027,58 \text{ cm}^{-1}$  et  $28571,43 \text{ cm}^{-1}$  ( $344,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $350 \text{ cm}^{-1}$ ) sont dues aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  impliquant l'élévation d'un électron du doublet non liant de l'atome d'azote vers l'orbitale  $\pi$  non liante associée au groupement azométhine [116]. Ceci confirme l'existence du ligand autour du métal.

Les spectres électroniques d'absorption des complexes ternaires ont montré trois bandes d'absorption dans la région du visible et le proche infrarouge. Elles sont dues aux transitions d-d.

Les absorptions de forte intensité apparues dans la région  $24539,88\text{-}24096,39 \text{ cm}^{-1}$  (407,5-415 nm) sont assignées aux transitions  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P) (v_3)$  [119].

Un épaulement est observé entre  $16792,6\text{-}16393,44 \text{ cm}^{-1}$  (595,5-610 nm) est attribué à la transition  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F) (v_2)$  et les bandes situées entre  $10101\text{-}9960,16 \text{ cm}^{-1}$  (990-1004 nm) sont affectées aux transitions  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F) (v_1)$  [23,120].

La présence des trois bandes d-d sur les spectres électroniques des complexes binaires et ternaires ont permis la détermination du paramètre du champ cristallin  $10\Delta q$  et du paramètre de Racah B [121]. Le calcul de ces paramètres a été fait en utilisant le diagramme de Tanabié Sugano et les valeurs des énergies  $v_1$ ,  $v_2$  et  $v_3$  correspondant aux absorptions de chaque complexe.

En prenant la valeur du paramètre B de l'ion libre  $\text{Ni}^{2+}$  égale à  $1080 \text{ cm}^{-1}$  [117], il est possible de calculer le paramètre néphelauxétique  $\beta$  défini par le rapport suivant :

$$\beta = B_{\text{complexe}} / B_{\text{ion libre}}$$

Les bandes d'absorption électroniques des complexes et les valeurs des paramètres du champ cristallin  $10 \Delta q$ , B et  $\beta$  sont données dans le tableau **XVIII**.

**Tableau XVIII.** Transitions électroniques et paramètres du champ cristallin des complexes de nickel (II)

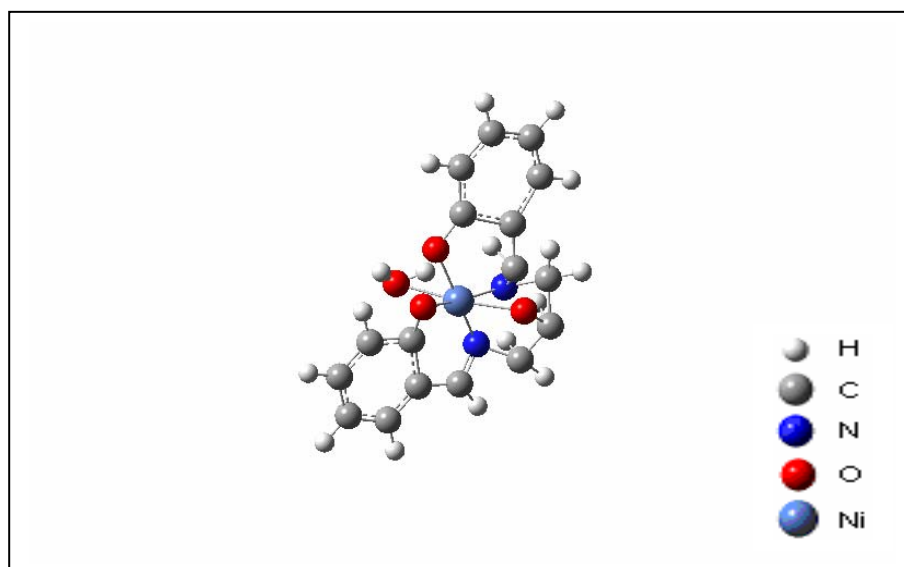
Complexes	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) ( $\lambda$ (nm))	$\epsilon$ (M.cm <sup>-1</sup> )	Transition électronique	$\bar{\nu}_3/\bar{\nu}_1$	10 $\Delta q$	B	$\beta$
[NiL(H <sub>2</sub> O)] . H <sub>2</sub> O	37725,9 (265,07)	47062	$\pi \rightarrow \pi^*$	2,446	9771,63	651,4	0,603
	32426,5 (308,39)	1092	$\pi \rightarrow \pi^*$				
	28844,2 (346,69)	1182	$n \rightarrow \pi^*$				
	24418,8 (409,52)	319	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$				
	16609,6 (602,06)	46	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$				
	9981,5 (1001,8)	5	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$				
[NiL(Cys)]. 4H <sub>2</sub> O	36569,8 (273,45)	38250	$\pi \rightarrow \pi^*$	2,394	9951,62	622,0	0,576
	31755,1 (314,91)	1351	$\pi \rightarrow \pi^*$				
	28746,4 (347,87)	1451	$n \rightarrow \pi^*$				
	24180,3 (413,56)	415	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$				
	16746,5 (597,14)	58	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$				
	10101,0 (990,00)	3,5	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$				
[NiL(Pro)]. 3/2H <sub>2</sub> O	37376,2 (267,55)	53500	$\pi \rightarrow \pi^*$	2,462	9785,12	652,3	0,604
	32198,9 (310,57)	1290	$\pi \rightarrow \pi^*$				
	28988,0 (344,97)	1374	$n \rightarrow \pi^*$				
	24529,6 (407,67)	358	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$				
	16783,0 (595,84)	74	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$				
	9963,9 (1003,62)	6,5	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$				
[NiL(Ser)]. 2H <sub>2</sub> O	37516,4 (266,55)	51469	$\pi \rightarrow \pi^*$	2,398	9909,51	619,3	0,573
	31723,9 (315,22)	1155	$\pi \rightarrow \pi^*$				
	28612,3 (349,50)	1267	$n \rightarrow \pi^*$				
	24097,5 (414,98)	322	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$				
	16396,4 (609,89)	54	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$				
	10050,2 (995,00)	3,5	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$				

La comparaison des valeurs de 10 $\Delta q$  des complexes binaires à celles des ternaires montre que les acides aminés provoquent un champ cristallin plus fort que celui exercé par l'eau.

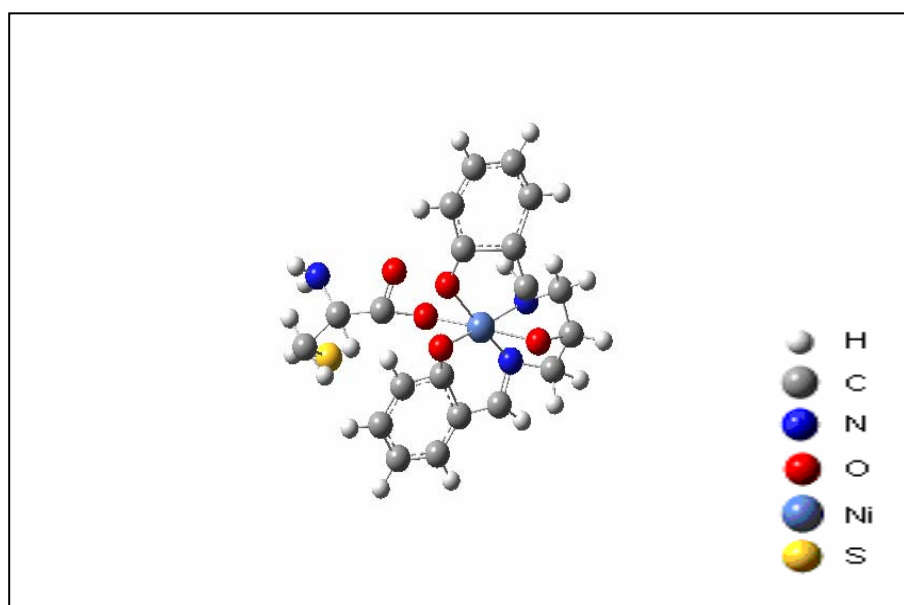
Les résultats du tableau XVIII montrent que la cystéine provoque un champ cristallin plus fort

que celui provoqué par la proline et la sérine.

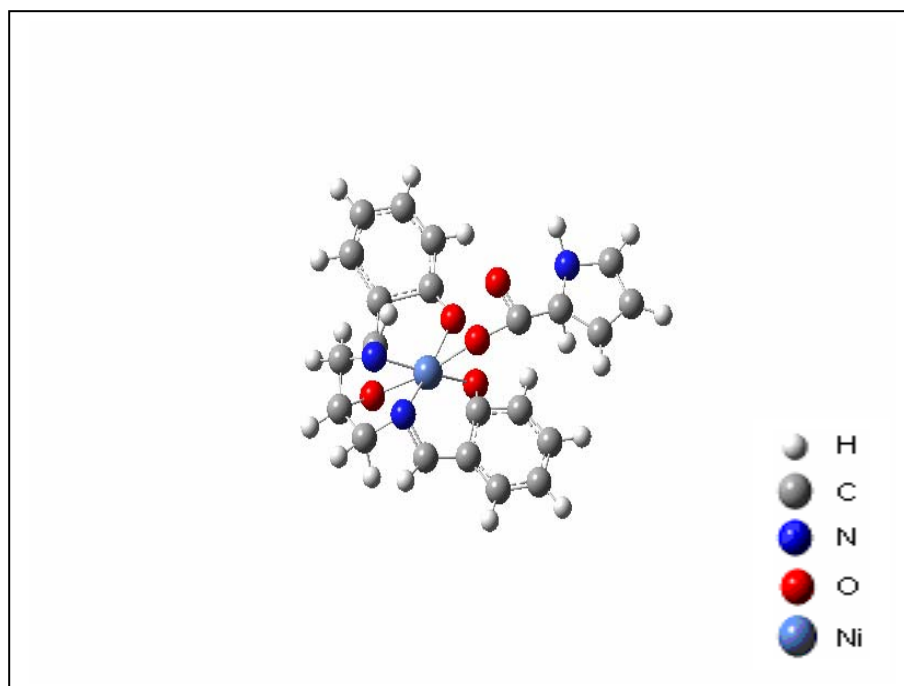
L'ensemble des données analytiques et les résultats spectrométriques révèlent que les complexes de nickel (II) présentent une géométrie octaédrique, où la base de Schiff occupe cinq sites de coordination tandis que la sixième position est occupée par la molécule d'eau dans les complexes binaires et par l'acide aminé dans les complexes ternaires. Les schémas structuraux (**Fig. 51- 54**) suivants sont proposés pour les complexes de nickel (II).



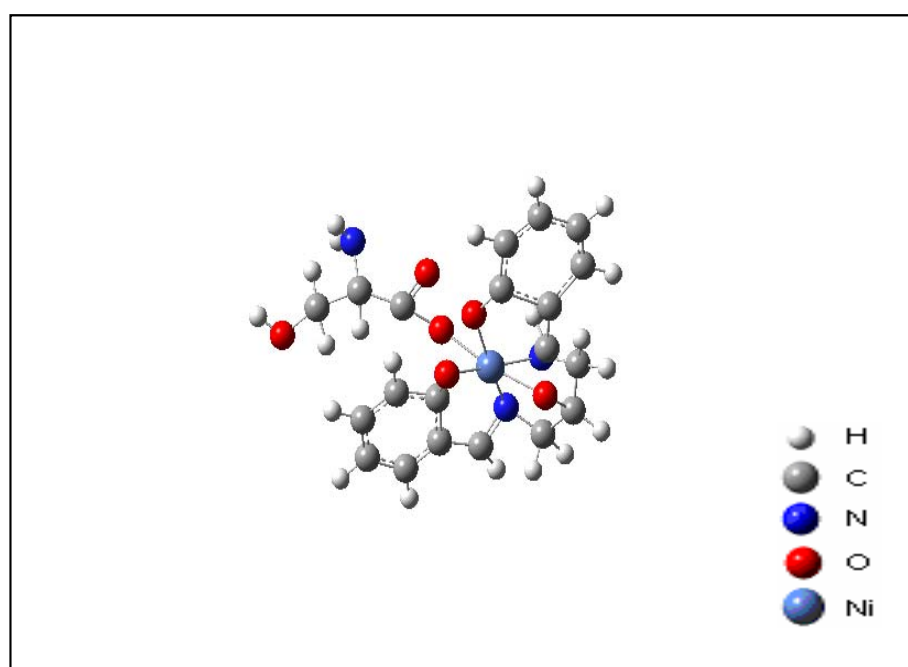
**Fig. 51.** Structure proposée pour le complexe  $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .



**Fig. 52.** Structure proposée pour le complexe  $[\text{NiL}(\text{Cys})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



**Fig. 53.** Structure proposée pour le complexe [NiL(Pro)]. 3/2H<sub>2</sub>O.



**Fig. 54.** Structure proposée pour le complexe [NiL(Ser)]. 2H<sub>2</sub>O.

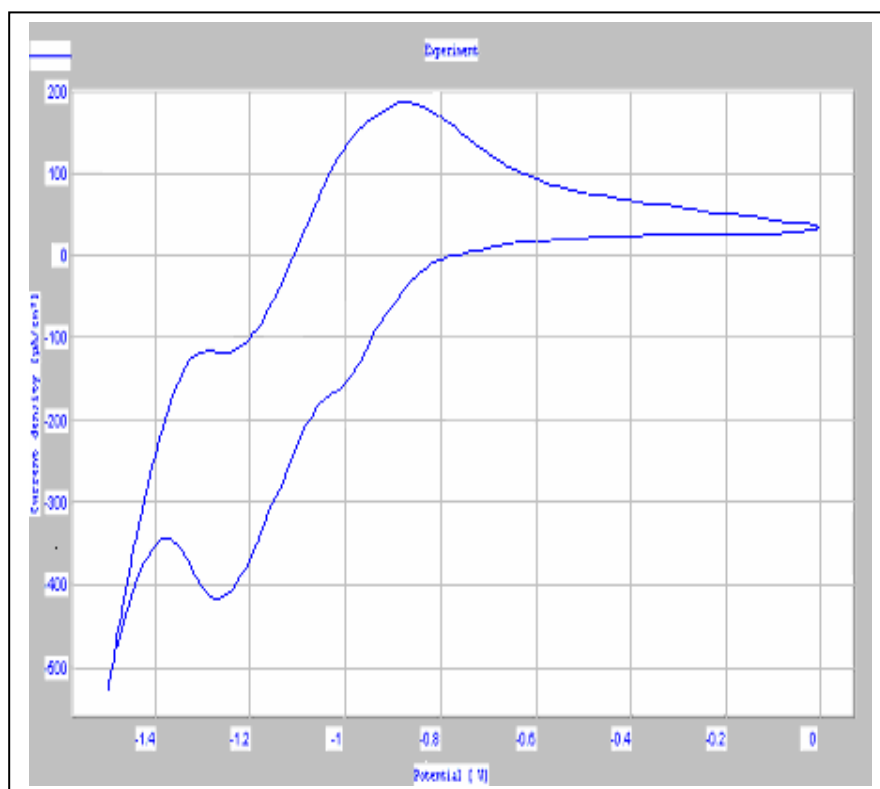
### IV-3- Comportement électrochimique des complexes de nickel (II)

Le comportement électrochimique des complexes de nickel (II) en solution dans le DMSO en présence de tetrabutylammonium perchlorate comme électrolyte support a été étudié par voltamétrie cyclique dans le domaine de potentiel compris entre +1 et -2 V/ECS.

Les résultats électrochimiques obtenus pour la réduction des complexes de nickel (II) à une vitesse de balayage égale à 10 mV/s sont donnés dans le tableau **XIX**.

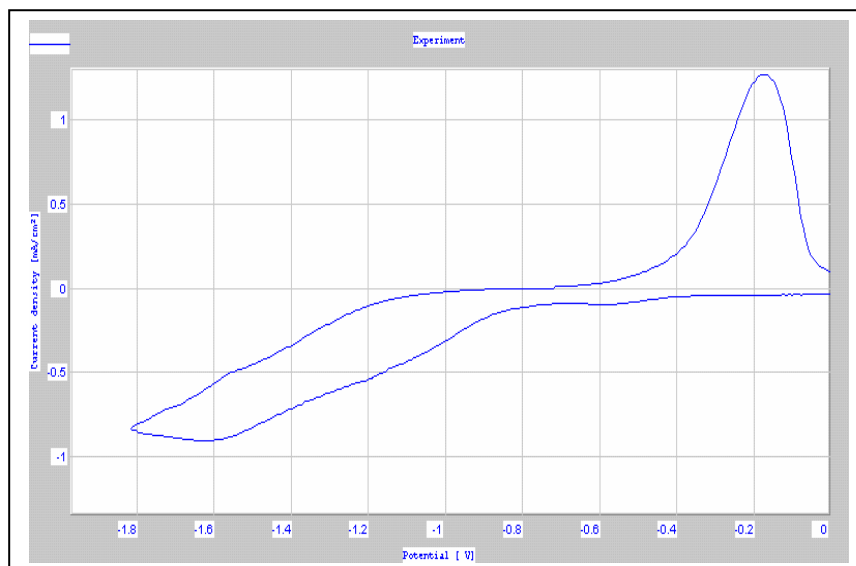
#### a- Comportement électrochimique du ligand H<sub>3</sub>L et de NiCl<sub>2</sub>

L'étude du comportement électrochimique du ligand H<sub>3</sub>L à une concentration de 10<sup>-3</sup> M dans le DMSO a été réalisée en utilisant une électrode de platine dans un domaine de potentiel allant de 0 à -1,5 V/ESC. Le voltamogramme obtenu (**Fig. 55**) montre deux processus cathodiques.



**Fig. 55.** Voltamogramme cyclique du ligand H<sub>3</sub>L dans le DMSO (0,1 M TBAP);  $v = 10$  mV/s.

Le voltamogramme cyclique de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**Fig. 56**) montre le début d'une vague cathodique à la limite du domaine des potentiels cathodiques utilisés et son pic anodique associé a été observé à  $E_{\text{pa}} = -0,183 \text{ V}$ .



**Fig. 56.** Voltamogramme cyclique de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans le DMSO (0,1 M TBAP);  $v = 10 \text{ mV/s}$ .

### b- comportement électrochimique des complexes binaires

On observe sur le voltamogramme représenté dans la figure **57** un système de trois processus redox I, II et III.

Le système redox I correspond à une oxydation tandis que, les deux autres systèmes (II et III) correspondent à deux réductions.

En comparant le voltamogramme cyclique du complexe avec ceux du ligand  $\text{H}_3\text{L}$  et de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , les pics cathodiques situés à  $E_{\text{pc}} = -1,64 \text{ V}$  et  $E_{\text{pc}} = -1,09 \text{ V}$  peuvent être assignés respectivement à la réduction du Ni (II) en Ni (I) et à une réduction au sein du ligand.

La figure **57** présente dans le domaine des potentiels positifs un processus électrochimique irréversible attribué à l'oxydation du centre métallique.

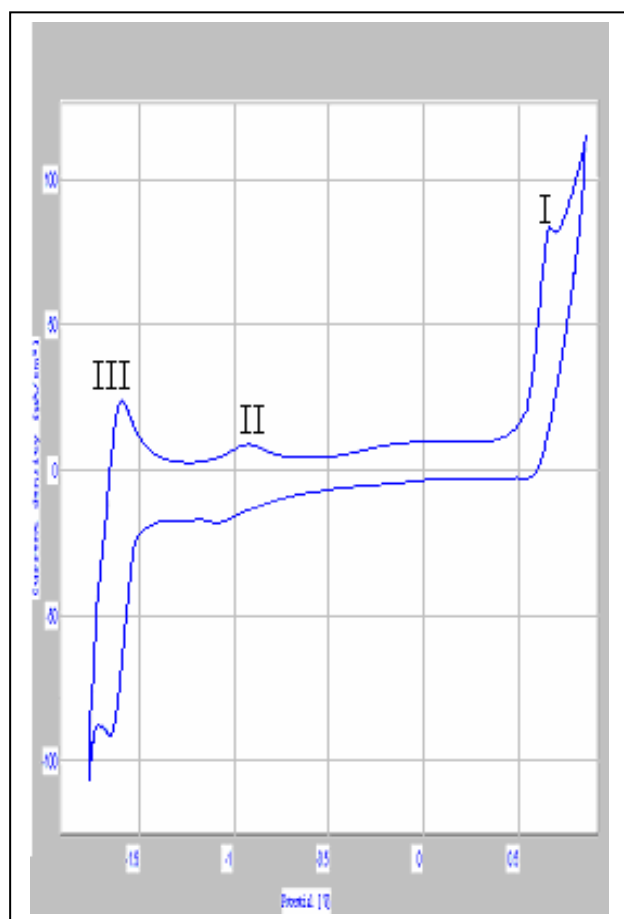
### c- comportement électrochimique des complexes ternaires

La réponse par voltamétrie cyclique (**Fig. 58-59**) des solutions des complexes mixtes

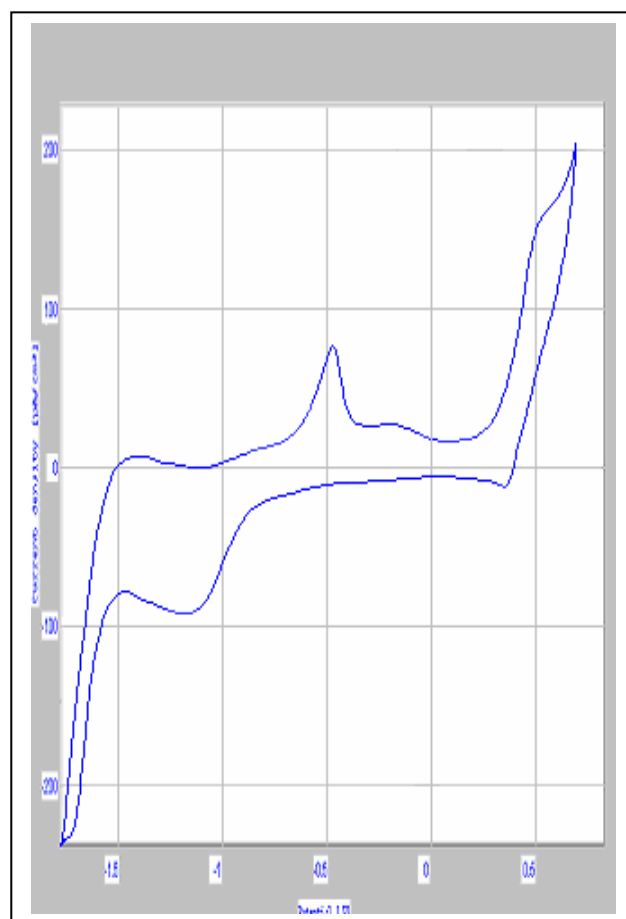
$\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_3\text{L}$ -(Cys, Pro ou Ser) dans le DMSO est constituée dans le domaine des potentiels négatifs de deux processus de réduction en plus d'une troisième réduction observée dans les complexes avec la cystéine.

Dans tous les complexes, le processus de réduction observé à la limite du domaine des potentiels négatifs est assigné à la réduction du nickel. Sur le balayage cathodique, le pic est intense par contre sur le balayage inverse la vague anodique est d'une faible intensité, ceci indique qu'une réaction chimique a lieu après l'oxydation des complexes [122,123].

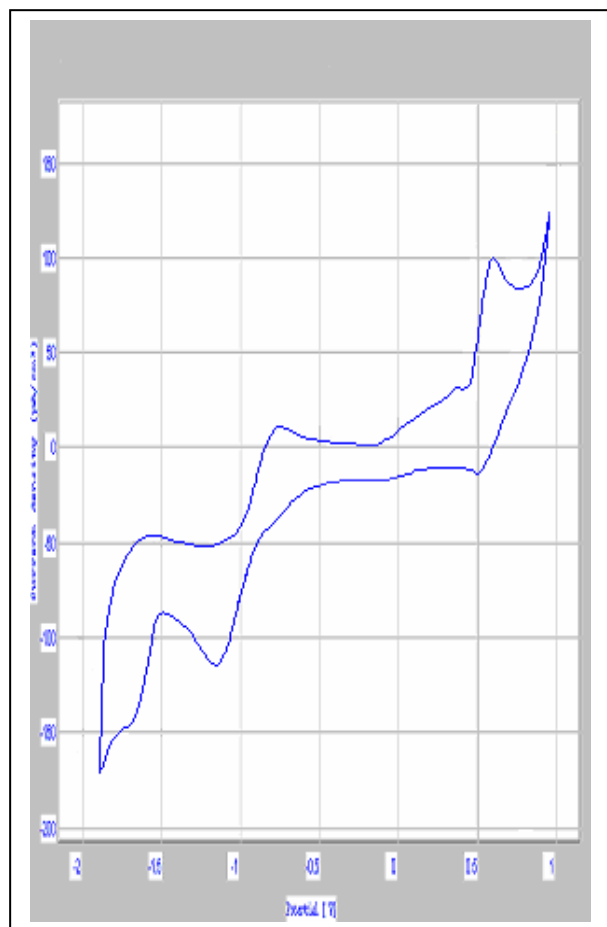
Le processus de réduction situé entre  $-1,13$  V et  $-1,18$  V est attribué à un transfert d'électron au sein du ligand.



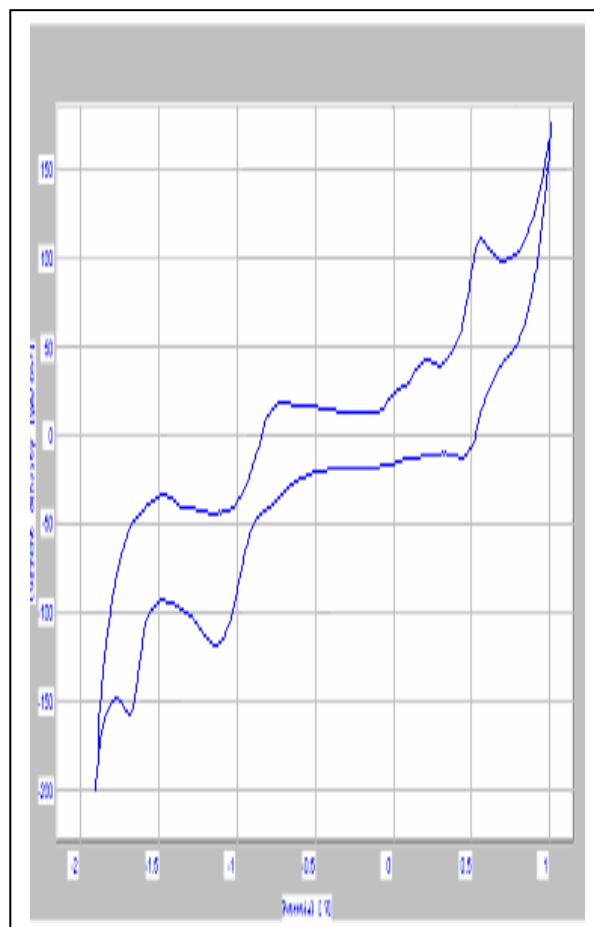
**Fig. 57.** Voltamogramme cyclique du complexe  $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans le DMSO (0,1 M TBAP);  $v = 10$  mV/s.



**Fig. 58.** Voltamogramme cyclique du complexe  $[\text{NiL}(\text{Cys})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans le DMSO (0,1M TBAP);  $v = 10$  mV/s.

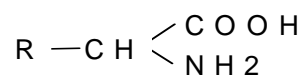


**Fig. 59.** Voltamogramme cyclique du complexe  $[\text{NiL}(\text{Pro})] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  dans le DMSO (0,1 M TBAP);  $v = 10 \text{ mV/s}$ .



**Fig. 60.** Voltamogramme cyclique du complexe  $[\text{NiL}(\text{Ser})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans le DMSO (0,1M TBAP);  $v = 10 \text{ mV/s}$ .

Le tableau **XIX** montre que la valeur attribuée à la réduction du couple Ni (II / I) dans les complexes est sensible à l'effet électronique du groupement R du l'acide aminé



L'ajout des ligands secondaires rend la réduction du métal central plus difficile, elle s'effectue vers les potentiels les plus négatifs, ceci est probablement dû à une forte stabilité des complexes ternaires par rapport aux complexes binaires.

**Tableau XIX.** Résultats électrochimiques de la réduction du ligand H<sub>3</sub>L, de NiCl<sub>2</sub> et des complexes de nickel (II) avec 0,1 M TBAP dans le DMSO.

Composés	E <sub>pc</sub> (V)	E <sub>pa</sub> (V)	ΔE (mV)	i <sub>pa</sub> / i <sub>pc</sub>
H <sub>3</sub> L	-1	-0,88	120	—
	-1,26	-1,28	20	—
NiCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	-1,62	-0,17	1450	—
[NiL(H <sub>2</sub> O)]. 2H <sub>2</sub> O	-1,09	-0,80	440	0,56
	-1,64	-1,57	230	0,27
[NiL(Cys)]. 4H <sub>2</sub> O	—	-0,19	—	—
	-1,18	-0,48	700	0,85
	-1,74	-1,40	340	0,03
[NiL(Pro)]. 3/2H <sub>2</sub> O	-1,13	-0,75	380	0,10
	-1,68	-1,54	140	0,32
[NiL(Ser)]. 2H <sub>2</sub> O	-1,15	-0,71	440	0,15
	-1,72	-1,49	230	0,20

C = 10<sup>-3</sup> M; v = 10 mV/s; E<sub>pc</sub> et E<sub>pa</sub> sont respectivement les pics des potentiels cathodique et anodique; ΔE = E<sub>pa</sub> - E<sub>pc</sub>.

La densité électronique autour du nickel augmente en passant de la proline, sérine à la cystéine, ceci accroît la difficulté de réduire le métal central [124,125].

Il ressort des résultats du tableau **XIX** que pour les systèmes redox, le rapport du courant des pics anodiques à celui des pics cathodiques se range entre 0,03 et 0,85; ces valeurs sont significatives de l'irréversibilité des systèmes.

Les valeurs de ΔE sont élevées ce qui peut être expliqué par l'irréversibilité des systèmes de réduction.

Les valeurs des potentiels du processus d'oxydation des complexes du nickel bivalent sont portées dans le tableau **XI**.

**Tableau XX.** Résultats électrochimiques de l'oxydation des complexes de nickel (II) avec 0,1 M TBAP dans le DMSO.

Composés	$E_{pc}$ (V)	$E_{pa}$ (V)	$\Delta E$ (mV)
[NiL(H <sub>2</sub> O)]. H <sub>2</sub> O	0,55	0,66	110
[NiL(Cys)]. 4H <sub>2</sub> O	0,36	0,53	170
[NiL(Pro)]. 3/2H <sub>2</sub> O	—	0,37	—
	0,50	0,60	100
[NiL(Ser)]. 2H <sub>2</sub> O	—	0,21	—
	0,45	0,56	110

$C = 10^{-3}$  M;  $v = 10$  mV/s;  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$  sont respectivement les pics des potentiels cathodique et anodique;  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ .

Les résultats électrochimiques sur l'oxydation des complexes sont en accord avec les résultats spectrophotométriques. Dans les complexes, la force du champ du ligand augmente en allant de la proline, sérine à la cystéine ceci facilite l'oxydation du métal.

## Conclusion

Les complexes binaires et ternaires du nickel bivalent ont été isolés à l'état solide par des réactions de précipitation et leur caractérisation a été effectuée par les méthodes analytiques, spectrométriques conventionnelles et électrochimiques.

La spectrométrie IR nous a montré que la base de Schiff s'est liée d'une manière pentadentate par les atomes N et O sous sa forme déprotonée et que les acides aminés (Cys, Pro et Ser) se sont liés à l'atome central de manière monodentate par le groupement carboxylique.

La résonance magnétique nucléaire a montré la présence des ligands dans les complexes et ce par l'apparition des signaux caractérisant la base de Schiff et les acides aminés. Elle a confirmé les résultats de l'IR.

Les spectres électroniques d'absorption ont permis de conclure que dans tous les complexes synthétisés, l'ion central a une coordinence six et une géométrie octaédrique.

L'étude par voltamétrie cyclique a montré que le couple Ni(II) / Ni(I) manifeste une sensibilité à la nature du ligand secondaire. La vague de réduction de l'ion central s'est déplacée vers les potentiels négatifs en passant de la proline à la cystéine.

Le rapport  $i_{pa} / i_{pc}$  calculé pour le couple Ni(II) / Ni(I) est bien en dessous de l'unité, cette valeur peut s'expliquer par le fait qu'au niveau de l'électrode une réaction chimique est couplée à la réaction électrochimique.

# **CONCLUSION GENERALE**

L'étude en solution de nouveaux complexes binaires et ternaires du nickel (II) avec la base de Schiff pentadentate comme ligand primaire, la cystéine (la proline ou la sérine) comme ligand secondaires a été effectuée par potentiométrie à température et force ionique constantes.

Cinq constantes de protonation ont été déterminées pour le ligand  $H_3L$  avec la méthode d'Irving et Rossotti. Ces constantes sont ensuite affinées par le programme Sirko.

Le logiciel Sirko nous a permis le calcul des constantes de stabilité des complexes binaires et ternaires.

Les espèces formées en solution pour le système  $Ni^{2+}$ -AA sont des monomères de type  $ML$  et  $ML_2$  et leurs constantes de stabilité sont en accord avec ceux rapportées dans la littérature alors que pour le système  $Ni^{2+}$ - $H_3L$ , on a quatre espèces qui se sont formées  $[M(L)]^-$ ,  $[M(HL)]$ ,  $[M(H_2L)]^+$  et  $[M(H_3L)]^{2+}$ .

Les complexes formés avec la cystéine sont plus stables que ceux formés avec la sérine et la proline.

Dans le cas des complexes ternaires, les espèces formées sont de type  $[M(HL)AA]^-$  et  $[M(L)AA]^{2-}$ . On a déduit que les complexes formés avec la cystéine sont plus stables que ceux formés avec la sérine et la proline.

L'évolution de la stabilité relative des complexes ternaire par rapport à celles de binaires correspondants a été effectuée par le calcul de la constante  $\Delta \log K$  et il a été montré que les complexes ternaires sont plus stables par rapport aux binaires et que leur formation est favorable.

La complexation du nickel bivalent par le ligand  $H_3L$  et les acides aminés, synthétisés et caractérisés par analyse élémentaire, spectrométrie IR, UV-Visible et RMN- $^1H$ , a conduit à la formation des monomères de composition 1:1 pour les complexes binaires et de 1 :1 :1 pour les complexes ternaires. Tous les complexes sont de remarquable stabilité à l'air et sont solubles dans les solvants usuels.

La formule générale des complexes synthétisés étant de  $[NiL(H_2O)].H_2O$  pour les complexes binaires et de  $[NiL(AA)].xH_2O$  pour les complexes ternaires.

L'étude des spectres IR de ces complexes a montré que la base de Schiff se lie au métal central sous sa forme déprotonée et d'une manière pentadentate par les atomes d'azote des groupements imines et par les atomes d'oxygènes des groupements hydroxyles.

La résonance magnétique nucléaire du proton a confirmé les résultats de la spectrométrie IR et ce par la disparition du signal qui a caractérisé les protons des groupements –OH et l'apparition des signaux caractéristique de l'acide aminé dans les complexes ternaires.

Les spectres électroniques d'absorption ont permis de conclure que dans tous les complexes l'ion central a une coordinence six. Les valeurs des paramètres de champ cristallin ( $10\Delta q$ , B et  $\beta$ ) indiquent un caractère covalent pour les liaisons métal-ligand et montrent que la cystéine exerce un champ plus fort que la proline et la sérine.

L'ensemble des résultats des caractérisations a permis de proposer une structure octaédrique pour tous les complexes de nickel bivalent. La base de Schiff forme un arrangement de type  $N_2O_3$  autour de l'ion central et la sixième position est occupée par la molécule d'eau dans les complexes binaires et par l'acide aminé dans les complexes ternaires.

L'étude du comportement électrochimique par la voltamétrie cyclique des complexes a conduit aux résultats suivants :

- Le transfert électronique au sein du métal est irréversible.
- Le processus électrochimique est compliqué par des réactions chimiques.
- Le potentiel de réduction du couple Ni(II) / N(I) dans les complexes est sensible à l'effet électronique et stérique des ligands secondaires (acides aminés). Dans le processus de réduction, la réduction du nickel est plus difficile en allant de la proline à la cystéine.

# **BIBLIOGRAPHIE**

- [1]. D. R. Williams, *Chem. Rev.*, **72**, 3, 203 (1972).
- [2]. H. Siegel, D. B. Mc. Cormick, *Accounts, Chem. Res.*, **3**, 2001 (1970).
- [3]. D. R. Williams, "The metal of life", Van Norstrand, London, (1971).
- [4]. P. M. Harrison, R. J. Hoare, *Mertalnin, Biochem.*, (1980).
- [5]. N. Goswani, D. M. Eichlorn, *Inorganica Chemica Acta.*, **303**, 271-276 (2000).
- [6]. S. Zolezzi, E. Spodine and A. Decrinti, *Polyhedron*, **21**, 55-59 (2002).
- [7]. D. J. Berger, J. R. Telford, *Inorganica Chemica Acta.*, **341**, 132-134 (2002).
- [8]. J. J. Frastoda Silva and R. J. P Williams, "The Biological Chemistry of ts, The Inorganic Chemistry of Life", Clarendon Press, Oxford, (1993).
- [9]. A. L. Nivorozhkin, H. Toft Lund, P. L. Jorgensen and L. E. Niorozhkim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1215 (1996).
- [10]. C. J. Burrows, J. G. Mulki, G. T. Poulter and S. E. Rokita, *Acta. Chem. Scand.*, **50**, 337 (1996).
- [11]. S. Djebbar-Sid, O. BenAli-Baitich and J. P. Deloume, *Polyhedron*, **16**, 2175, (1997).
- [12]. P. Bhattacharya, J. Parr and A. T. Ross, *J. Chem. Soc. Dalton*, 3149 (1998).
- [13]. L. He. S. H. Gou and Q. F. Shi, *J. Chem. Crystallogr.*, **29**, 207, (1999).
- [14]. J. C. Wu, N. Tang, W.S. Liu, M.Y. Tan and A.S. C. Chan, *Chin. Chem., Lett.*, **21**, 775 (2001).
- [15]. N. Raman, S. Ravichandran and C. Thangarajo, *J. Chem. Sci.*, Vol. 116, No.4, pp. 215-219 (2004).
- [16]. T. Jeeworth, H. L. K. Wah, M. G. Bhowon, D. Ghoorhoo and K. Baboorman, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **30**, 1023, (2000).
- [17]. C. Jayabala Krishnam and K. Natarajan, *Syth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, **31**, 983, (2001).
- [18]. N. Dhamaraj, P. Viswanalhamurthi and K. Natarajan, *Transition Met., Chem.*, **26**, 105 (2001).
- [19]. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, M. Khan and G. Bouet, *Synth. React. Met- Org. Chem.*, **27**, 1219 (1997).
- [20]. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich and J. P. Deloume, *Transition Met. Chem.*, **23**, 443 (1998).
- [21]. N. Tidiani-Rahmouni, S. Djebbar-Sid, N. Chenah and O. Benali-Baitich, *Synth. React.*

- Inorg. Met.-Org. Chem., **29**, 979 (1999).
- [22]. X. Do. Thanh, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baïtich, G. Pehu, M. A. Khan and G. Bouet, *Anticancer Res.* , **20**, 4639 (2000).
- [23]. H. Hamrit, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baïtich, M. A. Khan and G. Bouet, *Synth. React. Inog. Met.-Org. Chem.*, **30**, 1835 (2000).
- [24]. H. Hall, C. B. Lackey, T. D. Kistler, R. W. Durham, E. Jouad, M. A. Khan, X. Do Than, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baïtich and G. Bouet, *Die pharmazie*, **55**, 937 (2000).
- [25]. X. Do. Thanh, S. Djebbar-Sid, S. Ducheme, O. Benali-Baïtich, M. A. Khan and G. Bouet *Biolog, Ryt, Res.*, **32**, 423 (2001).
- [26]. S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baïtich and J. P. Deloume, *J. Mol. Struct.* 569, 221 (2001).
- [27]. A. Adkis, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baïtich, A. Kadri, M. A. Khan and G. Bouet, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 33, 35 (2003).
- [28]. S. Belaid, S. Djebbar, O. Benali-Baïtich, S. Ghalem, M. Khan and G. Bouet, *Asi. J. Chem.* , **17**, 811(2005).
- [29]. S. Belaid, S. Djebbar, O. Benali-Baïtich, M. Khan and G. Bouet, *C. R. Chimie*, **10**, 568 (2007).
- [30]. G. L. Bichorn, *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam (1973).
- [31]. A. Albourine, M. Petit-Ramel, G. Thomas-David and J. J. Vallon, *Can. J. Chem.* ,**67**, 959 (1989).
- [32]. M. T. El-Haty, A. H. Amrallah, R. A. Mahmoud and A. A. Ibrahim, *Talanta*, **42**, 1711 (1995).
- [33]. D. D. Perrin and R. P. Agarwal, "Multimetal – Multiligand Equilibria : A model for biological systems", **2**, 167(1973).
- [34]. H. Sigel in M. T. Beck, *Proc. 3rd symp. Coord. Chem.*, **1**, 191 (1970).
- [35]. H. Sigel and D. B. Accoounts *Chem. Res.*, **3**, 201 (1970).
- [36]. H. Sigel, "Structural Aspects of Mixed Ligand Complex Formation in Solution", **2**, 63, (1973).
- [37]. T. Nowak, A. S. Mildvan and G. L. Kenyon, "Biochemistry", **12**, 1690 (1973).
- [38]. Merck, "Méthodes d'analyse complexométriques par les Titriplex", Darmstadt.
- [39]. Vogel's, "Textbook of Qutitative Inorganic Analysis", Longman Inc, New York (1978).
- [40]. A. I. Vogel, "Textbook of Qutitative Inorganic Analysis", Longmans, London (1961).

- [41]. Y. C. Wu, K. W. Pratt, and W. F. Koch, *J. Solution Chem.* , 18, 515, 1989.
- [42]. J. Inczedy, “Analytical Application of Complex Equilibria”, J. Willey, New York (1976).
- [43]. M. Wozniak, *Talanta*, 25, 643 (1978).
- [44]. W. Mickler, A. Monner, H. Hefele, E. Ludwig and E. Uhlemann, *Electrochimica acta*, **42**, 421 (1997).
- [45]. S. Ghalem, Thèse Doctorat d’Etat Es-Sciences, Chimie Organique Appliquée, Telemcen.
- [46]. G. Douheret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1415 (1967).
- [47]. V. I. Vetrogon, N. G. Lukyanenko, M. J. Schwing-Weill and F. Arnaud-Neu, *Talanta*, **41**, 2105 (1994).
- [48]. P. Gans, A. Sabatini and A. Vacca, *Talanta*, **21**, 53 (1974).
- [49]. P. Gans, A. Sabatini and A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995 (1985).
- [50]. J. Besson et J. Guitton, “Manipulations électroniques”, Masson et Cie Editeurs, Paris (1972).
- [51]. A. J. Bard et L. R. Faulkner, “Electrochimie : Principe, méthodes et applications”, Masson (1983).
- [52]. M. L’Her et J. Courtot- Coupez, *Bull. Soc. Chim. France*, 1631 (1970).
- [53]. G. N. Lewis, *Proc. Am. Acad*, **13**, 59 (1907).
- [54]. K. K. Narang and V. P. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26**, 194 (1996).
- [55]. Veli T. Kasumov, Seniz Özalp-Yaman and Es ref Tas, *Spectrochimica Acta Part A*, **62**, 716- 720 (2005).
- [56]. F. A. Anderson and K. A. Jensen, *J. Mol. Struct.*, **60**, 169 (1980).
- [57]. G. A. Lawrance, M. Maeder, M. A. O. Leary, B. W. Skelton and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **44**, 1230 (1996).
- [58]. B. S. Garg, Deo Nandan Kumar, *Spectrochimica Acta Part A*, **59**, 229-234 (2003).
- [59]. H. Kara, Y. Elerman and A. Elmali, *Z. Naturforsch.* **58b**, 955-958 (2003).
- [60]. G. Gros and J.P. Laurent, *Inorg. Chem. Acta*, 142, 115 (1988).
- [61]. Jozef Csaszar, *Acta Chimica Hungarica*, 128, 2, 255 (1991).
- [62]. Xiao-Min Zhang, Xiao- Zeng You and Xin Wang, *Polyhedron*, **15**, 11, 1793 (1996).
- [63]. L. Luaces, M. R. Bermejo, J. A. Garcia-Vazquez, J. Romero and A. Sousa, *Polydron*, **15**, 3720 (1996).
- [64]. Si-Wei Zhang Liao, Zong Hui Jiang-Lin Wang, *Synt. React. Inorg. Met. – Org. Chem.*,

- 26**, 1109 (1996).
- [65]. N. S. Biradar and V. H. Kulkarni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3781 (1971).
- [66]. Xiang Shi Tan and Wen Xia Tang, *Polyhedron*, **15**, 2089 (1996).
- [67]. L. J. Bellamy, “The Infrared Spectra of Complex Molecules”, 3<sup>rd</sup> Edi., Wiley, New York, p. 226 (1975).
- [68]. A. Adkis, O. BenAli-Baïtich, M. A. Khan and G. Bouet, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **30** (10), 1849-1858 (2000).
- [69]. P. A. M. Williams and E. J. Baram, *Transition Met. Chem.*, **22**, 589 (1997).
- [70]. M. Hirohaka, F. Kai and P. Long He, *J. Coord. Chem.*, **31**, 240 (1994).
- [71]. N. Tidjani- Rahmouni, S. Djebbar-Sid, H. Hamrit and O. BenAli-Baïtich, *J. Soc. Alger. Chim.*, 11 (1), 121-130 (2001).
- [72]. B. Erk, A. Dilmac, Y. Baran and A. Balaban, *Synth. React. Inorg. Met. –Org. Chem.*, **30**, 1932 (2000).
- [73]. X. Jin Victor, D. Ranford John, *Inorganica Chimica Acta*, 304, 38-44 (2000).
- [74]. Z. Travnicek, R. Pastorek, Z. Sindelar and J. Kamenicek, *Polyhedron*, **15**, 2979 (1996).
- [75]. A. Terbouche, Thèse magister , USTHB (2004).
- [76]. V. I. Vetrogen, N. G. Lukyanenko, M. J. Schwing –Weil and F. Arnaud –Neu, *Talanta*, **41**, 2105 (1994).
- [77]. K. Khan, G. Bouet, R. Tanveer and R. Ahmed, *J. Inorg. Biochem.*, **75**, 79 (1999).
- [78]. H. M. Irving at Rossotti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2904 (1954).
- [79]. R. Osterberg, *Acta Chemica Scandia Vica*, **19**, 1445 (1965).
- [80]. J. Inezedy, “Analytical Application of Complex Equilibria”, Ed. J. Wiely, New York, (1976).
- [81]. A. L. R. Merce, B. Szpoganiez, R. C. Dutra, M. A. Khan, X. Do Thanh and G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.*, **71**, 88 (1998).
- [82]. A. L. R. Merce, B. Szpoganiez, M. A. Khan, X. Do Thanh and G. Bouet, *Inorg. Biochem.*, **73**, 168 (1999).
- [83]. R. N. Patel, Nripenda Singh, R. P. Shrivastava, K. K. Shukla and P. K. Singh, *Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, Vol. 114, No. 2, pp. 115-124 (2002).
- [84]. I. Y. Choi, Y. I. Kim, S. N. Choi and M. H. Hyun, *J. Korean Chem. Soc.* **37**, 105 (1993).
- [85]. T. Kiss, C. Simon and Z. Vachter, *J. Coord. Chem.*, **16**, 225 (1987).

- [86]. M. Saladini, D. Iacopino and L. Menabue, *J. Inorg. Biochem.*, **78**, 355 (2000).
- [87]. B. Kurzak, A. Kamecka, K. Kuzak, J. Jezierska and P. Kafarski, *Polyhedron*, **19**, 2083 (2000).
- [88]. J. H. Ritsma and F. Jellinek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **91**, 923 (1972).
- [89]. S. K. Srivastava, E. V. Raju and H. B. Mathur, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 253 (1973).
- [90]. D. D. Perrin and I. G. Sayce, *J. Chem. Soc. (A)*, 53 (1968).
- [91]. I. Sovago, A. Gergely, B. Harman and T. Kiss, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1629 (1979).
- [92]. E. V. Raju and H. B. Mathur, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2181 (1968).
- [93]. A. Gergely, I. Sovago, I. Nagypal and R. Kiraly, *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 435 (1972).
- [94]. L. D. Pettit and J. L. M. Swash, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2416 (1976).
- [95]. P. Souchay, N. Israily and P. Gouzezh, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, **12**, 3917 (1966).
- [96]. S. G. Park, Y. J. Kim, S. N. Choi and Y. I. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **22**, 779 (2001).
- [97]. B. Kurzak, D. Koczewska and J. Jezieska, *Polyhedron*, **17**, 1831-1841 (1998).
- [98]. H. Sigel, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **14**, 394 (1975).
- [99]. P. S. Reddy, D.D. Manwel and A. V. Chandra Pal, *J. Indian. Chemc.*, **72**, 805 (1995).
- [100]. E. Farkas, E. A. Enyedy, G. Micera and E. Garriba, *Polyhedron*, **19**, 1727 (2000).
- [101]. Y. Allegretti, E. G. Ferre, A. C. Gonzalez Baro, P. A. M. Williams, *Polyhedron*, **19**, 2613 (2000).
- [102]. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [103]. B. S. Garg, Deo Nandan Kumar, *Spectrochimica Acta Part A*, **59**, 229-234 (2003).
- [104]. N. Rahmouni-Tidjani, Thèse de magister, USTHB (1997).
- [105]. Mehmet Sönmez, *Turk J. Chem.*, **25**, 181-185 (2001).
- [106]. N. Raman, S. Ravichandran and C. Thangaraja, *J. Chem. Sci.*, Vol. 116, No. 4, pp. 215-219 (2004).
- [107]. M. Tanaka, M. Kitaoka, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2469 (1976).
- [108]. K. Nakarmoto, “ Infrared and Ramn Spectra of Inorganic and Coordination Compownds ”, Wiley, New York (1978).
- [109]. G. C. Percy, D. A. Thornton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* , **34**, 3357 (1972).
- [110]. R. Kesharwani and P. Singh, *J. Indian. Chem.* , **72**, 804 (1995).
- [111]. L. J. Bellamy, “ The Infrared Spectra of Complex Molecules ”, 2<sup>nd</sup> edition, J. Wiley, New York (1964).

- [112]. W. L. Kwick and K. P. Ang, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 303 (1978).
- [113]. S. Aomaroui, Thèse de Magister, U. S. T. H. B. (2003).
- [114]. H. Messaoudi, Thèse de Magister, U. S. T. H. B.
- [115]. K. Nakamoto, “Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, Wiley, New York, (1970).
- [116]. B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 627 (1968).
- [117]. P. Srinivasan, I. Sougandi, R. Venkatesan and P. Sambasiva Rao, *Pro. Indian Acad. Sci.* **115**, 2, 91 (2003).
- [118]. Krystyna Kurdziel, Tadeusz Glowiak, *Polyhedron*, **19**, 2183 (2000).
- [119]. Mohammad Shakir, Ajax K. Mohamed and Omar S. Nasman, *Polyhedron*, **15**, 20, 3487 (1996).
- [120]. R. L. Prasad and R. Bala, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **17** (7), 709 (1987).
- [121]. A. B. P. Lever, “Inorganic electronic Spectroscopy”, Elsevier, 2<sup>nd</sup> edition, volume 33, (1984).
- [122]. K. G. Ragunathan and P. K. Bharadwaj, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2420 (1992).
- [123]. F. Hio, R. L. Webb, C. Kelly, M. L. Mino, B. Woodworth and E. L. Blinn, *Inorg. Chim. Acta*, **234**, 8 (1995).
- [124]. J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado and G. Mena, *Coord. Chem. Rev.*, **67**, 119 (1992).
- [125]. A. J. Elliott, G. A. Lawrance and G. Wei, *Polyhedron*, **12**, 851 (1993).