

50376
1985
207

N° d'ordre : 18

50376
1985
207

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Constantinos METHENITIS

COMPLEXATION PAR DES METAUX DE TRANSITION DE POLYELECTROLYTES A CARACTERE ACIDE, DERIVES D'AMINOACIDES



Soutenue le 8 Octobre 1985 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	Président :	M.	F. PETIT
	Rapporteurs :	Mme	A. GARNIER
		M.	M. VERT
	Examineurs :	Mme	J. MORCELLET
		M.	C. LOUCHEUX
		M.	M. MORCELLET

στους γονείς μου

στον ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ τον αδελφό μου

για τις θυσίες που έκαναν και την

εμπιστοσύνη που μου έδειξαν

A Madame Joëlle MORCELLET-SAUVAGE, Assistante à
l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I,

Et Monsieur Michel MORCELLET, Maître de Conférences à
l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I,

à qui je dois l'essentiel de ma formation
scientifique. Qu'il me soit permis de leur
témoigner toute ma gratitude. Leur compétence,
leurs encouragements et leur extrême bienveil-
lance m'ont permis de surmonter les difficultés
rencontrées.

Qu'ils acceptent mon amitié.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I.

Je tiens à remercier **Monsieur le Professeur Claude LOUCHEUX**, Directeur du Laboratoire, qui a bien voulu m'accueillir, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Monsieur F. PETIT, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, me fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je tiens à lui exprimer mes remerciements respectueux.

Madame A. GARNIER, Professeur à l'Université de PARIS XIII et **Monsieur M. VERT**, Directeur de Recherches au C.N.R.S. (Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen), m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail et participer au Jury. Je tiens à leur exprimer mes vifs remerciements.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail et particulièrement :

Madame M.H. LOUCHEUX-LEFEBVRE, Maître de Recherches au C.N.R.S. (U 124) qui m'a toujours bien accueilli dans son service à l'Institut de Recherches sur le Cancer de LILLE et **Madame M.P. HILDEBRAND**, pour son aide lors des mesures de dichroïsme circulaire.

Monsieur M. WOZNIAK, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE I, qui a mis à ma disposition son système de titration potentiométrique et **Madame A.M. CAZE** pour la réalisation des dosages potentiométriques et les reproductions des schémas.

Monsieur A. CASTELLANO, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, pour avoir effectué les spectres R.P.E.

Madame M. SENA qui a soigneusement réalisé la dactylographie de ce mémoire, **Madame L. SAINLEGER** et **Madame G. THOMAS** qui se sont chargées de son impression, **Monsieur P. LECLERCQ**, pour son aide technique.

Enfin, je suis heureux d'associer en une même pensée mes camarades de Laboratoire qui m'ont permis de travailler dans une ambiance chaleureuse et détendue.

TABLE DES MATIERES

--0000000--

INTRODUCTION

CHAPITRE I

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MONOMERES, MOLECULES MODELES ET POLYMERES.

I - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MONOMERES ET MOLECULES MODELES

A) Synthèse et caractérisation des monomères

- 1) N-Méthacryloyl-L-alanine (NMA)
- 2) N-Méthacryloyl-acide-L-glutamique (NMGLu)
- 3) N-Méthacryloyl-acide-L-aspartique (NMAs)

B) Synthèse et caractérisation des molécules modèles

- 1) N-isobutyroyl-L-alanine (NIBA)
- 2) N-isobutyroyl-L-acide glutamique (NIBAGlu)
- 3) N-isobutyroyl-L-acide aspartique (NIBAs)

II - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMERES

A) Pouvoir rotatoire, I.R., R.M.N.

- 1) Poly-N-méthacryloyl-alanine (PNMA)
- 2) Poly-N-méthacryloyl-acide glutamique (PNMGlu)
- 3) Poly-N-méthacryloyl-acide aspartique (PNMAs)

B) Potentiométrie

- 1) Courbes de titration modifiées
- 2) Courbes de titration HENDERSON-HASSELBACH
- 3) Résultats expérimentaux

III - PARTIE EXPERIMENTALE

- A) Synthèse des monomères
- B) Synthèse des molécules modèles
- C) Synthèse des polymères
- D) Méthodes physico-chimiques
 - 1) Préparation des solutions
 - 2) Infra-rouge
 - 3) Pouvoir rotatoire
 - 4) R.M.N.
 - 5) Titration potentiométrique

Conclusion

Références bibliographiques

CHAPITRE II

ETUDE POTENTIOMETRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE DES MOLECULES MODELES ET DES POLYMERES EN PRESENCE ET EN ABSENCE DE METAL COMPLEXANT (et à force ionique variable)

Introduction

I - ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES MOLECULES MODELES

A) Détermination des constantes d'ionisation et de complexation

- 1) Appareillage
- 2) Exploitation des courbes de dosage

B) Résultats et discussion

- 1) NIBA
- 2) NIBAGlu et NIBAs

C) Conclusion

II - ETUDE POTENTIOMETRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE DES POLYMERES

A) Rappels théoriques

- 1) Titrations potentiométriques
- 2) Conductimétrie
- 3) Electrode spécifique

B) Résultats expérimentaux

- 1) PNMA
 - a) Titrations en absence de cuivre

- b) Titrations en présence de cuivre
- c) Discussion

2) PNMGlU

- a) Titrations en absence de cuivre
- b) Titrations en présence de cuivre
- c) Discussion

3) PNMAs

C) Théorie et méthode de calcul des constantes de complexation

- 1) Equations générales et définitions
- 2) Méthode de BJERRUM
- 3) Modifications de GREGOR et coll.

D) Résultats et discussion

- 1) PNMA
- 2) PNMGlU
- 3) PNMAs

Conclusion

Partie expérimentale

Références bibliographiques

CHAPITRE III

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MOLECULES MODELES ET DES POLYMERES COMPLEXES PAR LE CUIVRE ET LE PALLADIUM

A) RAPPELS THEORIQUES

- 1) Etude théorique des transitions électroniques des chromophores du ligand
- II) Etude théorique des transitions électroniques dans les complexes métalliques
 - a) Transitions électroniques du métal
 - b) Transitions électroniques par transfert de charge
- III) Etude en dichroïsme circulaire
 - a) Rappels théoriques
 - b) L'activité optique des transitions

B) ETUDE DES COMPLEXES AVEC LE CUIVRE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- a) Transitions d-d
- b) Transitions par transfert de charge

RESULTATS ET DISCUSSION

- I_a) NIBA
- I_b) PNMA
- II_a) NIBAGlu
- II_b) PNMGlU

III_a) NIBAs

III_b) PNMA_s

C) ETUDE DES COMPLEXES AVEC LE PALLADIUM

◇ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Transitions d-d

Transfert de charges

◇ RESULTATS ET DISCUSSION

I_a) NIBA

I_b) NIBAGlu

I_c) NIBAs

II) Polymères

a) Spectres d'absorption

b) Spectres dichroïques

PNMA

PNMGlu

PNMA_{sp}

Conclusion

Partie expérimentale

Références bibliographiques

CHAPITRE IV

ETUDE VISCOSIMETRIQUE DES POLYMERES COMPLEXES PAR LE CUIVRE

II - PNMA

II - PNMGl_u

III - PNMA_s

Références bibliographiques

CONCLUSION GENERALE

--0000000--

GLOSSAIRE

--oooOooo--

NMA	N-méthacryloyl-L-alanine
NMGlu	N-méthacryloyl acide-L-glutamique
NMA_s	N-méthacryloyl acide-L-aspartique
NIBA	N-isobutyroyl-L-alanine
NIBAGlu	N-isobutyroyl acide-L-glutamique
NIBA_s	N-isobutyroyl acide-L-aspartique
PNMA	Poly(N-méthacryloyl-L-alanine)
PNMGlu	Poly(N-méthacryloyl acide-L-glutamique)
PNMA_s	Poly(N-méthacryloyl acide-L-aspartique)
K	Constante d'équilibre
K_a	Constante apparente d'équilibre
n	Pente de l'équation de HENDERSON-HASSELBACH
α	Degré de dissociation
n_{H⁺}	Nombre de protons libérés par ion métallique
R	Rapport [ligand]/[métal]
\bar{n}	Nombre moyen de ligands par métal
b_j	Constante d'équilibre de complexation pour un polymère
B_{av}	Constante moyenne de formation pour un polymère
ε	Coefficient d'extinction molaire
Δε	Signal dichroïque
g	Facteur de dissymétrie

INTRODUCTION

Les systèmes complexes polymère synthétique-métal suscitent depuis plusieurs années un intérêt grandissant. L'intérêt potentiel de ces systèmes est très large. Certains complexes polymère-métal présentent par exemple une grande activité catalytique, liée pour une part à la nature polymère du ligand (1-6). Par ailleurs, la stéréosélectivité présentée par ces complexes a permis de les utiliser pour la résolution de mélanges d'isomères optiques (7-8). La formation de complexes polymère-métal trouve également des applications dans le traitement des eaux ou la récupération de certains métaux, en particulier les métaux précieux (9-10).

Dans un autre domaine, les complexes polymère-métal peuvent constituer de bons modèles pour comprendre le fonctionnement de macromolécules naturelles telles que les protéines ou les métallo-enzymes (11-18). Dans une métalloenzyme où le complexe métallique est le site actif, la chaîne macromoléculaire joue un rôle important et peut même contrôler la réactivité du site actif.

Nous avons choisi d'étudier dans ce mémoire des polyélectrolytes synthétiques à caractère acide, dérivés d'acides naturels, optiquement actifs.

Trois polymères différents ont été préparés par greffage de l'alanine, de l'acide glutamique et de l'acide aspartique sur une chaîne méthacrylique. Notre choix a été guidé par les considérations suivantes :

- ces polymères sont hydrosolubles,
- leur structure primaire est connue car le motif de répétition est bien défini,
- de ce fait on peut contrôler le rapport de concentration $[ligand]/[métal]$,

- ils présentent une ou plusieurs fonctions acides complexantes ainsi qu'une fonction amide susceptible de se déprotoner lors de la complexation.

Le cuivre et le palladium ont été choisis pour cette étude car ils sont couramment étudiés, donc bien connus, et ils ont une grande affinité pour les deux types de fonctions portées par nos molécules.

Les molécules modèles de nos polymères ont également été synthétisées et étudiées afin de mettre en évidence l'effet polymère lors de la complexation.

Cet effet peut avoir diverses origines :

- modification de la structure de la sphère de coordination entraînant une différence de réactivité.

Ceci peut provenir :

- d'un effet stérique dépendant de la conformation et de la densité de la chaîne macromoléculaire,
- de l'environnement particulier apporté par le squelette hydrophobe du polymère.

- apparition d'un champ électrostatique important, qui modifie considérablement les interactions ioniques mises en jeu dans la complexation,
- concentration locale importante de sites de coordination due à la fixation des ligands sur une chaîne polymère.

Avant de définir les propriétés de complexes polymère-métal, il est nécessaire de préciser leur structure.

Pour cela, nous avons utilisé les méthodes d'études suivantes :

- la potentiométrie qui fournit les constantes de stabilité des complexes,
- les méthodes spectroscopiques (absorption électronique, dichroïsme circulaire, résonance paramagnétique électronique) qui précisent la nature et la géométrie des complexes,
- la viscosimétrie qui reflète l'effet de la complexation sur la conformation des macromolécules.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--0000000--

- 1) TSUCHIDA, H. NISHIDE
Adv. Polym. Sci. 24, 1 (1977)
- 2) E. TSUCHIDA, K. SHIDEHARA, Y. KURIMURA
J. Polym. Sci. Chem. Ed 13 1457 (1975)
- 3) N. HAGIHARA, K. SONOGASHIRA, S. TAKAHASHI
Adv. Polym. Sci. 41, 149 (1981)
- 4) N.A. PLATE, S.L. DAVYDOVA, E.D. AUENA, V.A. KARGIN
Eur. Polym. J. 6, 1371 (1970)
- 5) K. KIMURA, Y. INAKI, K. TAKEMOTO
Macromol. Chem. 175, 95 (1974)
- 6) K. KIMURA, Y. INAKI, K. TAKEMOTO
Macromol. chem. 175, 83 (1974)
- 7) S.L. DAVYDOVA, N.A. PLATE
Coord. chem. Rev. 16, 195 (1975)
- 8) V.A. DAVANKOV, S.V. ROGHOZIN
J. Chromatogr. 60, 280 (1971) ; 91, 493 (1974)
- 9) K. GECKELER, R. PICLAI, M. MOTTER
Adv. Polym. Sci. 39, 65 (1981)
- 10) H. NISHIDE, E. TSUCHIDA
Makromol. Chem. 177, 2295 (1976)

- 11) "BIOPOLYMERS" par A.G. WALTON, J. BLACKWELL
Ed. B. HORECKER, N.O. KAPLAN, J. MARMUR, A. SCHERAGA -
ACADEMIC PRESS, N.Y. London (1973)
- 12) T. OKUBO, N. ISE
Adv. Polym. Sci. 25, 135 (1977)
- 13) E. CHELLINI, R. SOLARO, G. GALLI, A. LEDWITH
Adv. Polym. Sci. 62, 143 (1984)
- 14) E. TSUCHIDA, K. ABE
Adv. Polym. Sci. 45, 1 (1982)
- 15) B. SARKAR
Chemica Scripta 21, 101 (1983)
- 16) K. TAKEMOTO, Y. INAKI
Adv. Polym. Sci. 41, 1 (1981)
- 17) P. FERRUTI, R. BABUCCI,
Adv. Polym. Sci. 58, 55 (1984)
- 18) W.T. FORD, M. TOMOI
Adv. Polym. Sci. 55, 49 (1984)

--00000000--

CHAPITRE I

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MONOMERES,
MOLECULES MODELES ET POLYMERES.

Le but de cette synthèse est d'obtenir une série d'homopolymères optiquement actifs, dont l'unité de répétition contienne un acide aminé naturel. La synthèse doit être menée de façon à ce que l'on obtienne des homopolymères bien définis chimiquement et non racémisés.

Deux méthodes différentes peuvent être utilisées :

- a) la première consiste à modifier les fonctions chimiques portées par un polymère déjà formé : couplage en milieu basique de l'acide-amino avec le poly(chlorure de méthacrylate),
- b) la seconde consiste à préparer un monomère portant les fonctions chimiques désirées et à le polymériser ensuite : couplage de l'acide-amino avec le chlorure de méthacrylate puis polymérisation.

Les avantages de la seconde méthode sont les suivants :

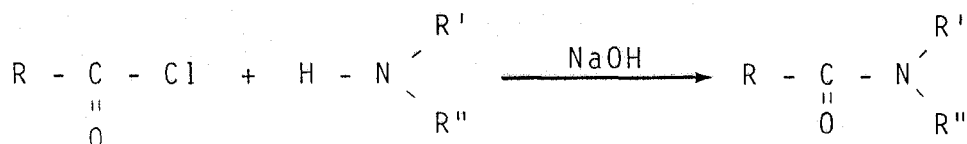
- le monomère modifié peut être très bien purifié et la polymérisation conduira à un homopolymère de composition connue.
- on peut s'assurer que la polymérisation ne s'accompagne pas d'une racémisation en comparant le pouvoir rotatoire du monomère et du polymère.

Compte tenu de ces avantages, nous avons choisi de préparer trois monomères contenant chacun un acide-amino naturel différent, de caractère acide. Les homopolymères correspondants ont ensuite été synthétisés.

Afin de pouvoir distinguer parmi les propriétés de nos polymères celles qui proviennent de la nature chimique des unités de répétition, de celles qui proviennent du caractère polymère ("effet polymère"), nous avons également synthétisé et étudié les petites molécules modèles des unités de répétition.

I - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MONOMÈRES ET MOLECULES MODELES

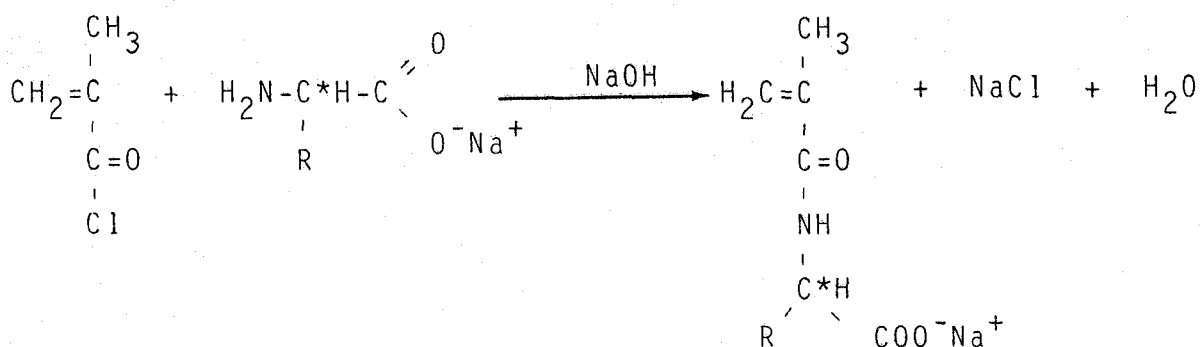
La réaction d'un halogénure d'acide organique sur une amine primaire ou secondaire (réaction de SCHOTTEN-BAUMANN) est utilisée pour la création d'une fonction amide.



Cette réaction a été mise à profit pour la synthèse des monomères et des petites molécules modèles.

A - SYNTHÈSE et CARACTÉRISATION des MONOMÈRES

La réaction de synthèse du monomère consiste à faire réagir le chlorure de méthacroyle sur le sel de sodium de l'acide α -aminé (1-3).



Les amino-acides choisis sont les suivants :

- L-alanine (R : $-\text{CH}_3$)
- acide L-glutamique (R : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$)
- acide L-aspartique (R : $-\text{CH}_2-\text{COOH}$)

1 - N-METHACRYLOYL-L-ALANINE (NMA)

La méthacryloyl-L-alanine a été préparée par l'action du chlorure de méthacroyle sur le sel de sodium de la L-alanine (méthode de KULKARNI-MORAWETZ (1)) en présence de soude à 0°C.

Les caractéristiques de NMA sont rassemblées ci-dessous :

Solubilité : eau, alcools, dioxanne
Point de fusion : $P_F = 130^\circ\text{C}$
Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{589}^{20^\circ\text{C}} = -36,8^\circ$ dans l'eau

I.R.
 (Fig 1) (3)(4)(5)

:	:	:
:	Amide I	1620 cm^{-1}
:	Amide II	1530 cm^{-1}
:	Fonction acide	1730 cm^{-1}
:	Vibration NH	3380 cm^{-1}
:	:	:



R.M.N.	Position du pic en ppm/TSP	N° hydrogène
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \text{ (2)} \\ \diagdown \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}^*\text{H} \text{ (3)} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \\ \text{(4)} \end{array}$	1,5	(4) doublet
	1,96	(2) singulet
	4,5	(3) quadruplet
	5,7	(1)(1') 2 doublets

2 - N-METHACRYLOYL ACIDE-L-GLUTAMIQUE (NMGLu)

Le N-méthacryloyl acide-L-glutamique a été préparé par réaction du chlorure de méthacroyle et du sel de sodium de l'acide glutamique en suivant le mode opératoire employé pour la synthèse du monomère NMA.

Les caractéristiques du NMGLu sont les suivantes :

Solubilité : eau, alcools, dioxanne
Point de fusion : $P_F = 120^\circ-130^\circ\text{C}$
Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{589}^{20^\circ\text{C}} = -25,82$ dans l'eau

I.R. (Fig 2)	:	:	:	
	:	Amide I	1640 cm ⁻¹	:
	:	Amide II	1540 cm ⁻¹	:
	:	Fonction acide	1720 cm ⁻¹	:
	:	Vibration NH	3360 cm ⁻¹	:

R.M.N.	Position du pic en ppm/TSP	N° hydrogène
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \text{ (2)} \\ \quad \\ \text{(1)(1')} \backslash \text{C} = \text{C} \\ / \quad \\ \text{H} \quad \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH} \text{ (3)} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (4)} \backslash \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (5)} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	5,72	(1)(1') 2 doublets
	1,95	(2) singulet
	4,93	(3) triplet
	2,68	(4) quadruplet
	2,16	(5) triplet



3 - N-METHACRYLOYL ACIDE-L-ASPARTIQUE (NMAs)

Le N-méthacryloyl acide-L-aspartique a été synthétisé par action du chlorure de méthacroyle sur le sel de sodium de l'acide aspartique dans l'eau en présence de soude à -15°C (1), (6).

Solubilité : eau, alcools, dioxanne

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{589}^{20^\circ\text{C}} = +1,1^\circ$ dans le méthanol.

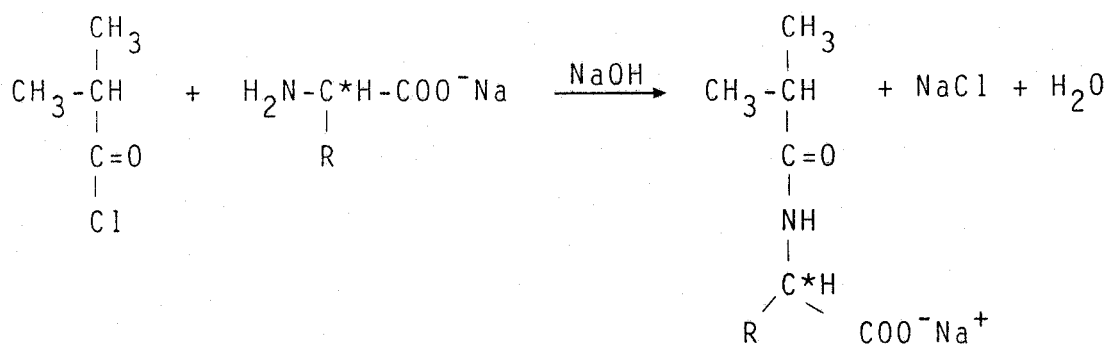
I.R. (Fig 3)	:	:	:	
	:	Amide I	1630 cm ⁻¹	:
	:	Amide II	1540 cm ⁻¹	:
	:	Fonction acide	1725 cm ⁻¹	:
	:	Vibration NH	3400 cm ⁻¹	:

R.M.N.	Position du pic en ppm/TSP	N° hydrogène
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \text{ (2)} \\ \diagdown \quad \\ \text{(1)(1')} \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \\ \text{H} \quad \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH} \text{ (3)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \text{ (4)} \quad \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	5,25	(1)(1') 2 doublets
	1,92	(2) singulet
	4,3	(3) triplet
	2,62	(4) doublet

B - SYNTHÈSE DES MOLECULES MODELES

Les molécules modèles ont été préparées par réaction du chlorure d'isobutyroyle et de l'acide aminé correspondant en suivant la méthode employée pour la synthèse des monomères NMA, NMAs et NMGLu.

Le schéma réactionnel est le suivant :



R = -CH₃ pour la N-isobutyroyle -L-alanine (NIBA)

-CH₂-CH₂-COOH pour le N-isobutyroyle acide-L-glutamique (NIBGLu)

-CH₂-COOH pour le N-isobutyroyle acide-L-aspartique (NIBAs).

1 - N-isobutyroyle -L-alanine (NIBA)

La NIBA a été caractérisée par :

Solubilité : eau, alcools

Point de fusion : $P_F = 154^\circ\text{C}$

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{589}^{20^\circ\text{C}} = -59,02^\circ$ dans l'eau

I.R.
(Fig 1)

:	:	:
:	Amide I	1635 cm^{-1}
:	Amide II	1525 cm^{-1}
:	Fonction acide	1715 cm^{-1}
:	Vibration NH	3300 cm^{-1}
:	:	:

R.M.N.

	Position du pic en ppm/TSP	N° hydrogène
CH ₃ (1)		
(1') CH ₃ -CH (2)	1,10	(1)(1') doublet
 C=O	1,43	(4) doublet
 NH		
 CH (3)	2,6	(2) septuplet
CH ₃ \ / COOH	4,43	(3) quadruplet
(4)		

2 - N-isobutyroyl acide-L-glutamique (NIBAGlu)

Le NIBAGlu a été caractérisé par :

Solubilité : eau, alcools

Point de fusion : $P_F = 121^\circ\text{C}$

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{589}^{20^\circ\text{C}} = -23,38$ dans l'eau

I. R.
(fig 2)

:	:	:
:	Amide I	1640 cm^{-1}
:	Amide II	1540 cm^{-1}
:	Fonction acide	1725 cm^{-1}
:	Vibration NH	3340 cm^{-1}
:	:	:

R.M.N.	Position du pic en ppm/TSP	N° hydrogène
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \\ \text{(1')} \text{ CH}_3 - \text{CH} \text{ (2)} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH} \text{ (3)} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \text{ (4)} \quad \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (5)} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	1,10	(1)(1') doublets
	2,5	(2) septuplet
	2,06	(4) quadruplet
	2,75	(5) triplet
	4,40	(3) triplet

3 - N-isobutyroyl acide-L-aspartique (NIBAs)

Le NIBAs a été caractérisé par :

Solubilité : eau, alcools
Point de fusion : $P_F = 137^\circ\text{C}$
Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{589}^{20^\circ\text{C}} = -10,1^\circ$

I. R.	Amide I	1620 cm^{-1}
(fig 3)	Amide II	1540 cm^{-1}
	Fonction acide	1715 cm^{-1}
	Vibration NH	3360 cm^{-1}

R.M.N.	Position du pic en ppm/TSP	N° hydrogène
CH ₃ (1')		
(1) CH ₃ -CH (2)	1,46	(1)(1') doublet
C=O	2,60	(2) septuplet
NH		
CH (4)	3,00	(3) doublet
CH ₂ (3) COOH		
COOH	4,83	(4) triplet

II - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMERES

Les monomères ont été polymérisés par voie radicalaire en solution à 65°C, sous vide et en utilisant l'azo-2-2' bisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur. Le solvant utilisé a été le dioxanne.

Les homopolymères ainsi obtenus sont caractérisés par :

- mesure du pouvoir rotatoire,
- spectroscopie I.R.
- R.M.N. du proton,
- potentiométrie.

A - POUVOIR ROTATOIRE, I.R., R.M.N.

Les mesures du pouvoir rotatoire des trois polymères et la comparaison avec celles des monomères correspondants nous permettent de voir que la polymérisation ne s'accompagne pas d'une racémisation.

L'examen des spectres I.R. et plus particulièrement la zone entre 1300-1800 cm⁻¹, relative à la zone de vibrations des groupes acides et amides et la zone vers 3300 cm⁻¹ relative à la vibration NH de la fonction amide ainsi que les spectres R.M.N. du proton, nous donnent des renseignements sur la nature du motif de répétition du polymère.

1 - Poly-N-méthacryloyl-L-alanine (PNMA)

Le PNMA est le polymère obtenu par polymérisation de la NMA.

Il est soluble dans l'eau et les alcools.

Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_{589}^{20^{\circ}\text{C}} = -40,00^{\circ}$ dans l'eau.

Dans les spectres I.R. (Fig 1), on retrouve les bandes caractéristiques des fonctions amides et acides :

	:	:	:
	:	Amide I	: 1630 cm ⁻¹
	:	Amide II	: 1520 cm ⁻¹
I. R.	:	Fonction acide	: 1720 cm ⁻¹
(fig 1)	:	Vibration NH	: 3360 cm ⁻¹
	:	:	:

Les caractéristiques du spectre R.M.N. sont présentées dans le tableau suivant :

R.M.N.	Position du pic en ppm/TSP	N° hydrogène
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \\ \text{(2) } -(\text{CH}_2 - \text{C}-)_n \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH} \text{ (3)} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \text{ (4)} \quad \text{COOH} \end{array}$	1,071	(1) singulet
	1,78	(2) massif
	4,33	(3) massif
	1,42	(4) doublet

2 - Poly-N-méthacryloyl acide-L-glutamique (PNMGlu)

Le PNMGLu obtenu par polymérisation du monomère NMGLu est soluble dans l'eau et les alcools.

Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_{589}^{20^{\circ}\text{C}} = -20,87^{\circ}$ dans l'eau.

Le spectre I.R. donne les bandes caractéristiques (fig 2) :

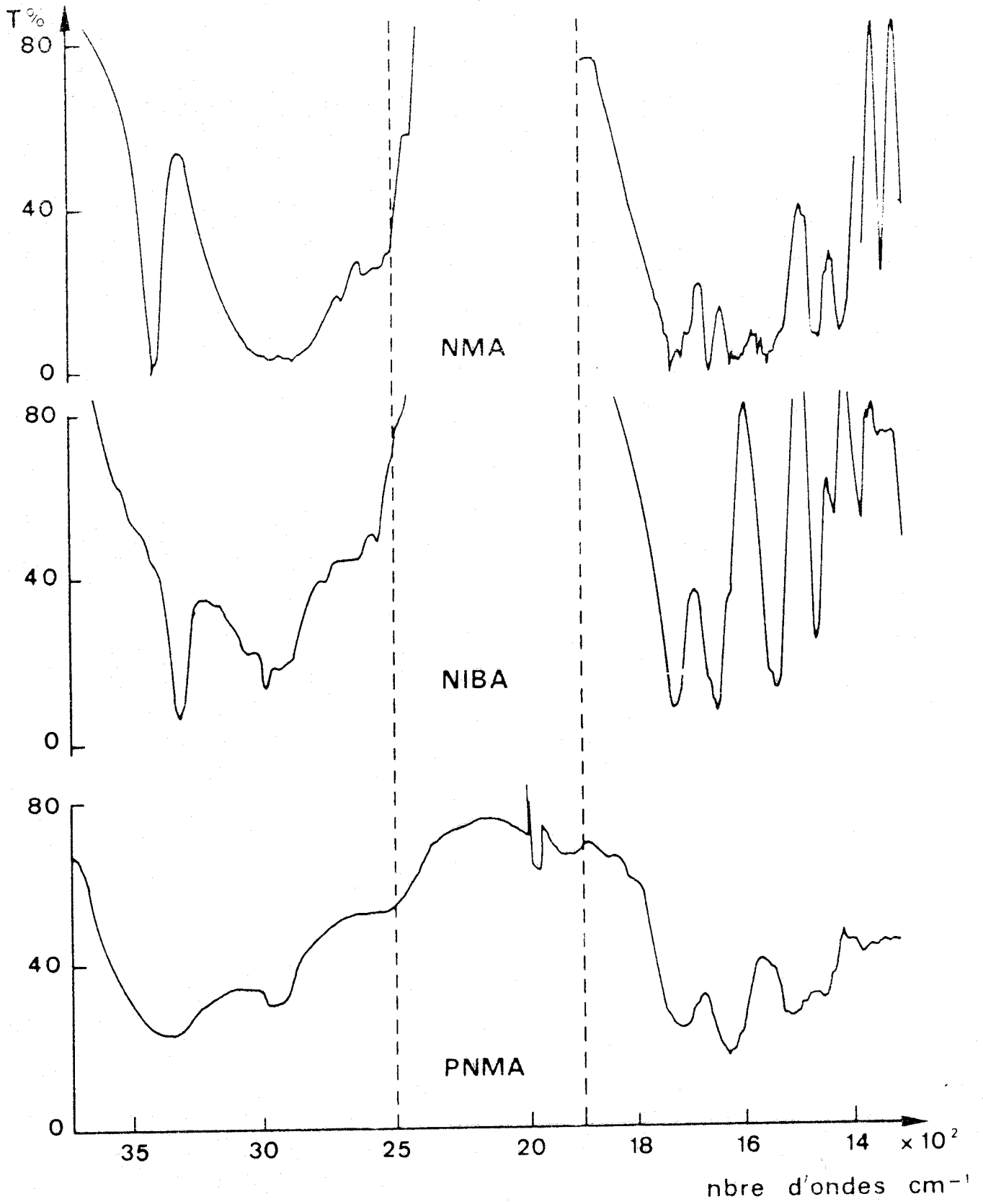


Figure 1
Spectres I.R. du système L- alanine.

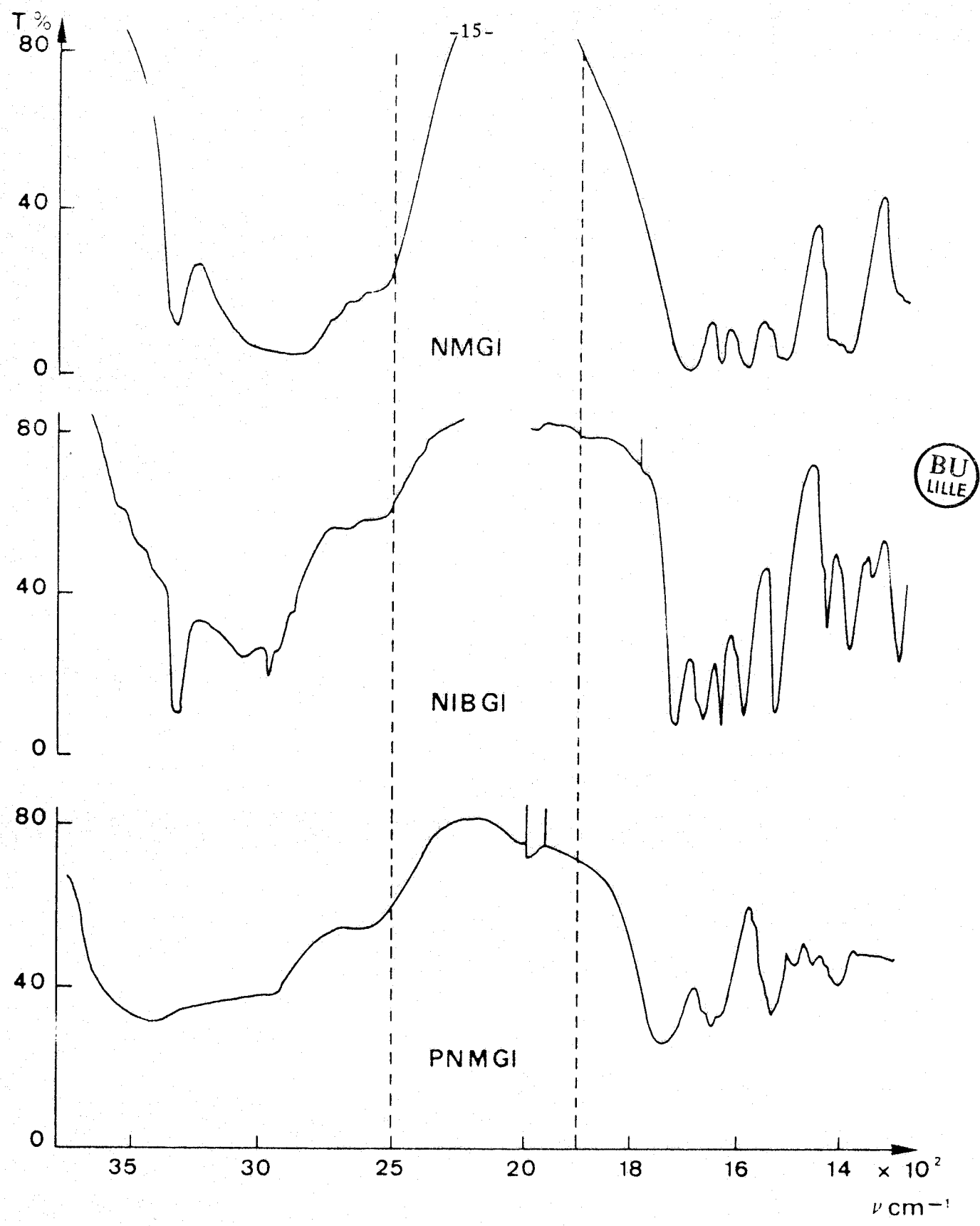


Figure 2
Spectres I.R. du système L-acide glutamique.

	:	:	:
	:	:	:
	:	:	:
I. R.	:	:	:
(fig 2)	:	:	:
	:	:	:
	:	:	:

Les caractéristiques de la R.M.N. du proton sont les suivantes :

R.M.N.	Position du pic en ppm/TSP	N° hydrogène
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \\ \text{(2) } -(\text{CH}_2 - \text{C}-)_n \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH} \text{ (3)} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \text{ (4)} \quad \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ (5)} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	1,071	(1) singulet
	1,77	(2) massif
	4,35	(3) massif
	2,12	(4) massif
	2,5	(5) massif

3 - Poly-N-méthacryloyl acide-L-aspartique (PNMAs)

Le PNMAs est soluble dans les alcools et l'eau (en milieu basique).

Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_{589}^{20^\circ\text{C}} = +4,1^\circ$ dans le méthanol.

Le spectre I.R. présente les bandes caractéristiques suivantes (fig 3) :

	:	:	:
	:	:	:
	:	:	:
I. R.	:	:	:
(fig 2)	:	:	:
	:	:	:
	:	:	:

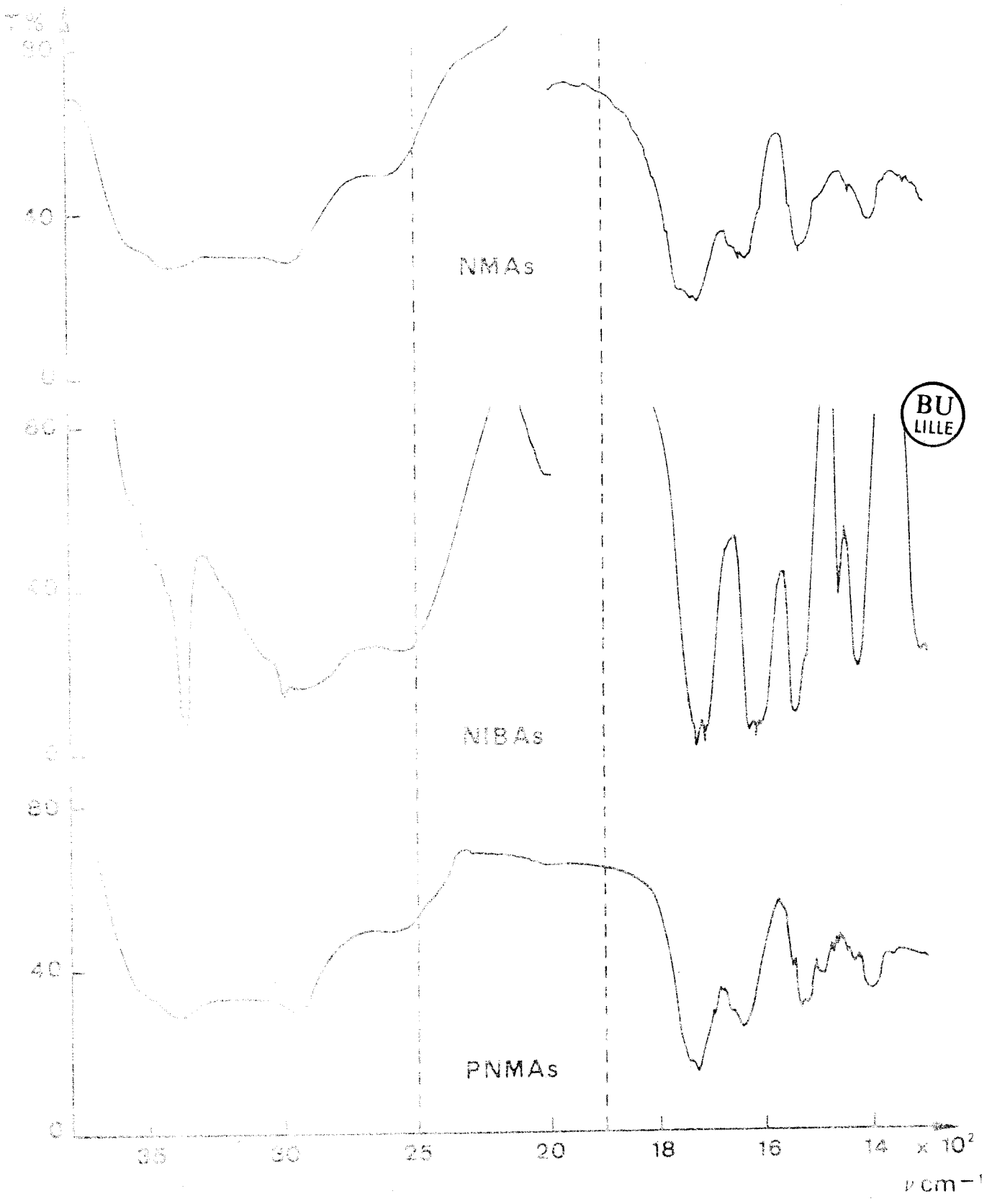


Figure 3
Spectres I.R. du système L-acide aspartique.

Les caractéristiques du spectre R.M.N. du proton sont données dans le tableau suivant :

R. M. N.	Position du pic en ppm/TSP	N° hydrogène
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \\ \text{(2) } -(\text{CH}_2 - \text{C}-) \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH} \text{ (3)} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \text{ (4)} \quad \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>1</p> <p>1,62</p> <p>4,26</p> <p>2,62</p>	<p>(1) singulet</p> <p>(2) massif</p> <p>(3) massif</p> <p>(4) large bande</p>

B - POTENTIOMETRIE

Le comportement des polymères en solution dépend de la balance entre :

- des forces répulsives dues aux charges électriques de même signe sur le polymère ; ces interactions appelées "interactions à longues distances" entraînent une extension de la chaîne (3), (7),

- des forces cohésives, non électrostatiques qui sont des "interactions à courte distance" ; ce sont des forces de VAN DER WAALS.

Dans le cas où les forces répulsives prédominent, le polymère adopte une structure étendue, état "a". Quand les interactions à courte distance prédominent, le polymère adopte une conformation compacte, état "b". De nombreuses études ont montré qu'un tel passage de l'état "a" à l'état "b" est possible.

La méthode potentiométrique permet de suivre les variations du pH de solution d'acide en fonction du degré d'ionisation α des fonctions -COOH.

Pour un monoacide faible en solution aqueuse peu concentrée, le pH peut être représenté par la relation de HENDERSON-HASSELBACH :

$$\text{pH} = \text{pK}_o + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

où $\text{pK}_o = -\log K_o$

$$K_o = \frac{[-\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[-\text{COOH}]} \text{ est la constante d'ionisation.}$$

Pour un polyacide, les groupes acides sont au voisinage les uns des autres par l'enchaînement macromoléculaire. L'ionisation du $i^{\text{ème}}$ groupement acide est accompagnée d'un travail électrostatique dû au potentiel électrostatique ψ produit par les $(i-1)$ charges électrostatiques déjà présentes. ψ dépend donc du degré d'ionisation α . Il dépend également de la force ionique, I , et de la distance entre les charges donc de la forme du polymère en solution.

La constante de dissociation apparente K_a , à une température T , peut s'exprimer par :

$$K_a = K_o \exp\left(\frac{-e\psi}{kT}\right) \quad k = \text{constante de BOLTZMANN}$$

$$\text{d'où} \quad \text{pH} = \text{pK}_o + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} + B\psi$$

$$\text{avec} \quad B = \frac{0,434 \cdot e\psi}{kT}$$

La quantité $e\psi$ représente le travail supplémentaire nécessaire pour soustraire le $i^{\text{ème}}$ proton du champ électrostatique local du polyion, il est

équivalent à $\frac{\delta G_{el}}{\delta v}$ qui représente la variation d'énergie libre électrostatique

G_{el} de la molécule par charge portée par la molécule.

L'équation peut s'écrire :

$$\text{pH} = \text{pK}_o + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \frac{0,434}{RT} \frac{\delta G_{el}}{\delta v}$$

Ces équations permettent le calcul de pK_a à partir des données expérimentales (8, 9, 10).

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \text{pK}_o + B\psi = \text{pK}_o + \frac{0,434}{RT} \frac{\delta G_{el}}{\delta v}$$

pK_a n'est plus ici une constante et varie avec ψ , avec le degré d'ionisation α et avec la forme de la macromolécule.

1 - Courbes de titrations modifiées (2), (5), (8)

Elles représentent les variations de pK_a en fonction de α . Il y a deux types de courbes :

- pK_a augmente de façon monotone quand α croît. Ceci se produit quand le polyacide ne change pas de conformation. C'est le cas de la courbe 4a,

- pK_a ne varie plus de façon monotone avec α . C'est le cas de la courbe 4b où le polyacide présente une transition conformationnelle, donc une structure particulière à bas pH.

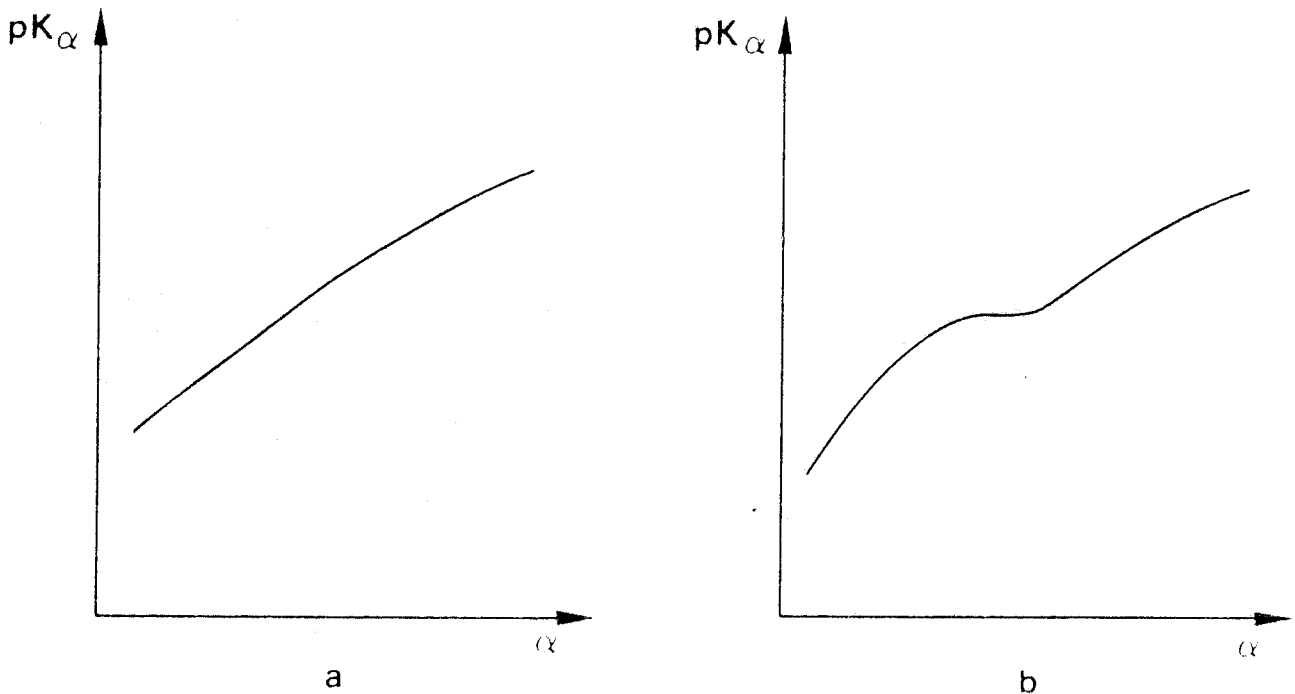


Figure 4

2 - Courbes de titration HENDERSON-HASSELBACH (2), (5)

Les courbes de HENDERSON-HASSELBACH (courbes H-H) expriment la variation du pH en fonction de $\log \frac{1-\alpha}{\alpha}$.

Dans un domaine de α autour de 0,5 de nombreux polyélectrolytes obéissent à l'équation semi-empirique :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\frac{1}{2}} - n \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

$\text{p}K_{\frac{1}{2}}$ et n sont deux paramètres qui dépendent fortement de la force ionique de la solution et augmentent quand l'intensité des forces de répulsion augmentent. Très souvent cette relation n'est pas vérifiée pour des valeurs de α au-dessous de 0,15 (α est mal déterminé dans cette région).

Dans le cas des polyélectrolytes subissant une transition conformationnelle, on obtient deux parties linéaires dans les courbes H-H correspondant à un domaine de α où l'une des 2 conformations est prédominante (fig 5a), sinon, on obtient une ligne droite (fig 5b).

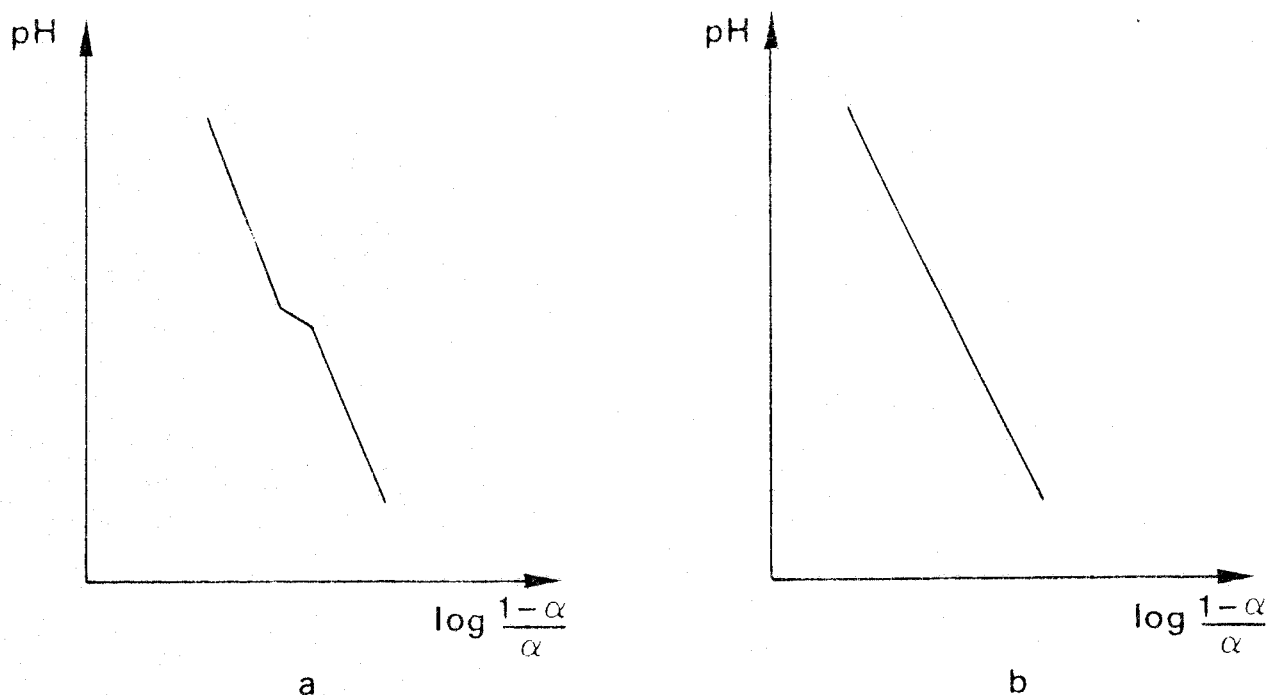


Figure 5

3 - Résultats expérimentaux

Dans ce cadre, une étude potentiométrique des trois polymères PNMA, PNMGluc et PNMAc en solution aqueuse a été faite pour voir si les polymères adoptent une structure particulière dans l'eau.

Pour les trois polymères étudiés, l'augmentation monotone de $\text{p}K_a$ en fonction de α (fig 6) et la linéarité de courbes H-H (fig7) prouvent que ces trois polymères ont un comportement "normal" de polyélectrolyte. Aucune transition conformationnelle n'est observée.

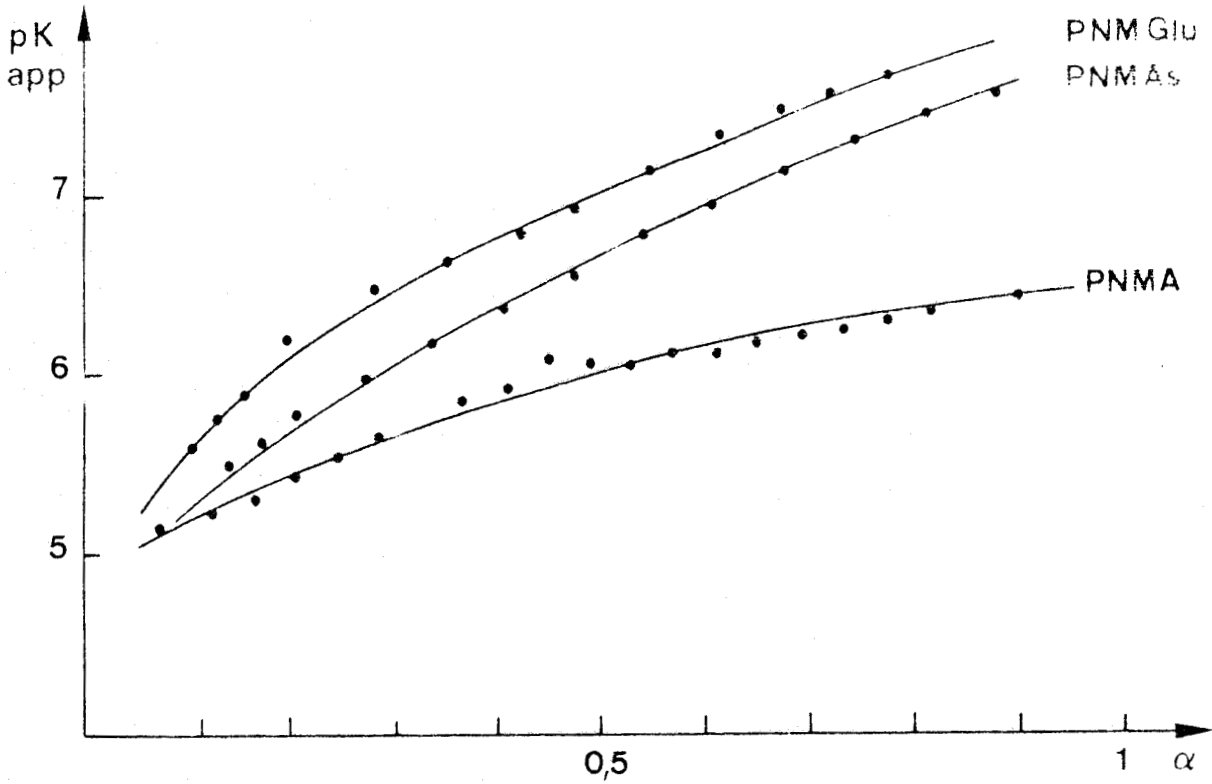


Figure 6

Variation de pK_a en fonction du degré d'ionisation pour PNMA, PNMGlU, PNMA s. (titrations sans sel)

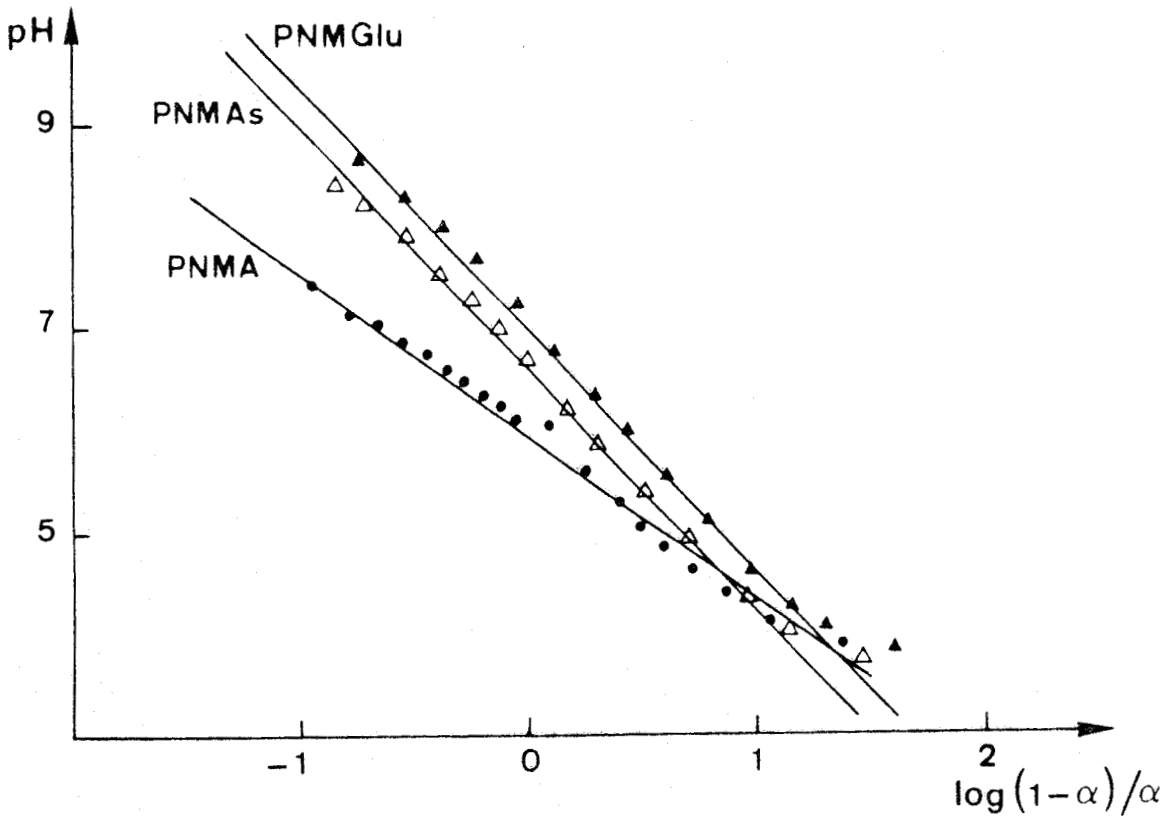


Figure 7

Représentation de l'équation d'HENDERSON-HASSELBACH modifiée appliquée à PNMA, PNMGlU, PNMA s - (titrations sans sel)

Les dosages potentiométriques nous ont montré, par ailleurs, que les polymères renferment de l'eau d'hydratation.

PNMA	: 15%
PNMGlu	: 17%
PNMAs	: 16%

Nous avons tenu compte de cette correction pour déterminer précisément les concentrations des solutions de polymères.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

A - SYNTHÈSE DES MONOMÈRES

NMA : 1/6 mole (11,125 g) de L-alanine est transformée en sel de Na par addition de 1/8 mole NaOH (25 ml NaOH 5N). La solution du sel de la L-alanine est refroidie dans la glace.

Ensuite, 1/8 mole (13,06 g) de chlorure de méthacrylate et 1/8 mole NaOH (25 ml NaOH 5N) sont ajoutées goutte-à-goutte et simultanément sous agitation mécanique pendant 1 heure.

Après la fin de l'addition, la solution est laissée sous agitation pendant encore 1 heure.

Le sel de sodium de la NMA est acidifié par HCl 6N jusqu'à pH \sim 1,5. Le produit formé, NMA, est extrait par l'acétate d'éthyle, avec cinq portions de 50 ml. Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄ (24 heures sous agitation).

Après filtration, la solution a été concentrée jusqu'à l'apparition des premiers cristaux du monomère et ensuite refroidie.

Le monomère est recueilli et purifié par recristallisation dans l'acétate d'éthyle.

NMGlu : le sel de sodium de l'acide-L-glutamique est obtenu par addition de 1/8 mole d'acide-L-glutamique à 1/4 mole de NaOH (50 ml NaOH 5N).

Le mode opératoire utilisé est celui précédemment décrit pour la NMA.

N M A s : le sel de Na de l'acide L-aspartique est obtenu par l'addition de 1/8 mole d'acide L-aspartique à 1/4 mole de NaOH (50 ml NaOH 5N).

Ensuite, la solution a été refroidie jusqu'à -10°C . La température a été gardée constante pendant l'addition du chlorure de méthacroyle. Le mode opératoire utilisé est celui pour la NMA et NMGlU.

B - SYNTHÈSE DES MOLECULES MODELES

N I B A : 1/8 mole de chlorure d'isobutyroyle (13,3g) et 1/8 mole de soude (25 ml NaOH 5N) sont ajoutés à une solution de sel de sodium de la L-alanine (1/8 mole de L-alanine + 25 ml NaOH 5N) en suivant le mode opératoire employé pour la synthèse du monomère NMA.

N I B A G l u, N I B A s : 1/8 mole de chlorure d'isobutyroyle et 1/8 mole de L-aminoacide + 1/4 mole de NaOH) : acide-L-glutamique pour NIBAGlu et acide-L-aspartique pour NIBAs.

Le mode opératoire est le même que celui du monomère NMA.

C - SYNTHÈSE DES POLYMERES

Pour les trois polymères PNMA, PNMGlU, PNMA_s, on a utilisé le même mode opératoire.

Une ampoule préscellée contenant :

4 g du monomère,
25 ml de dioxanne,
20 mg d'AIBN,

a été dégazée plusieurs fois par refroidissement dans l'azote liquide et réchauffage successifs, jusqu'à 10^{-5} Torr.

La polymérisation a été effectuée sous vide à 65°C pendant 4 heures. Ensuite, le contenu de l'ampoule a été ajouté dans un volume de 100 ml d'eau.

La solution aqueuse a été introduite dans une membrane à dialyse et elle a été dialysée plusieurs fois contre l'eau pendant 3 jours. La membrane à dialyse utilisée a une semi-perméabilité telle qu'elle arrête toutes les molécules dont la masse moléculaire est supérieure à 6000-8000. De cette

manière, le monomère résiduel et le dioxanneont été éliminés.

Ensuite, la solution du polymère a été lyophilisée pendant 4 jours.

D - METHODES PHYSICOCHEMIQUES

1 - Préparation des solutions aqueuses de polymères

Les PNMA et PNMGlu sont solubles dans l'eau. Au contraire, le PNMA n'est pas soluble directement dans l'eau ; il est donc d'abord dissout dans un excès de NaOH pour neutraliser toutes les fonctions acides carboxyliques. La solution est ensuite percolée sur une résine échangeuse de cations (Amberlite I.R. 120, forme acide).

La concentration exacte de la solution est déterminée par dosage potentiométrique des fonctions acides.

Les monomères et les molécules modèles sont directement solubles dans l'eau.

2 - Infra-rouge

Les spectres I.R. ont été effectués à partir de pastilles de KBr avec un spectrophotomètre BECKMANN IR 18.

3 - Pouvoir rotatoire

Les mesures du pouvoir rotatoire ont été effectuées sur des solutions aqueuses sauf pour NMAset PNMA (méthanol), avec un polarimètre MC 141 PERKIN ELMER et une cuve de 5 cm de trajet optique.

Les concentrations utilisées sont de l'ordre de 1,5 g/l.

4 - R.M.N.

Les concentrations des solutions utilisées pour les spectres R.M.N. sont de l'ordre de 10^{-1} m/l.

Le sel de sodium de l'acide triméthylsilylpropionique ($C_6H_9D_4NaO_2Si$) a été pris comme référence pour le solvant D_2O .

Ces spectres R.M.N. du proton ont été effectués avec un BRUCKER WP 80 à transformée de FOURIER.

5 - Titrations potentiométriques

Les dosages des groupes acides par pH-métrie ont été faits avec NaOH 0,05N à température constante 25°C sous atmosphère d'azote et sous agitation constante.

La concentration des solutions des homopolymères est exprimée en nombre de moles de motifs par litre ; elle est de l'ordre de 4.10^{-3} mole de motifs/l.

Les titrations potentiométriques ont été faites avec un pH-mètre radiometer pHM 64 équipé d'une électrode combinée GK 2401 C.

CONCLUSION

Par couplage de trois acides α aminés différents avec le chlorure de méthacroyle, nous avons synthétisé trois monomères renfermant chacun une fonction amide et une (NMA) ou deux (NMGlu, NMAs) fonctions acides.

Après polymérisation radicalaire, ils donnent des polymères (PNMA, PNMGlu, PNMAAs) optiquement actifs.

Nous avons également synthétisé par couplage de l'acide aminé avec le chlorure d'isobutyroyle, les trois molécules modèles (NIBA, NIBAGlu, NIBAs) qui représentent l'unité de répétition du polymère correspondant.

Les trois polymères et les trois molécules modèles ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse (I.R., pouvoir rotatoire, R.M.N., potentiométrie) de façon à bien définir leur composition chimique. Ils peuvent maintenant faire l'objet d'études physico-chimiques axées sur leur comportement en présence de différents métaux de transition (Cu(II), Pd(II)).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--0000000--

- 1) R.K. KULKARNI, H. MORAWETZ
J. Polym. Sci., 54, 491 (1961)
- 2) J. MORCELLET-SAUVAGE, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX
Makromol. Chem. 182, 949 (1981)
- 3) J. MORCELLET-SAUVAGE
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1982)
- 4) L.J. BELLAMY
"THE INFRA-RED SPECTRA OF COMPLEX MOLECULES"
METHUEN & Co LTD, London, 1966
- 5) W.B. GRATZER
"ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF POLYPEPTIDES" in *Biological Macromolecules series*, Volume 1, ed. G.D. FASMAN, DEKKER INC, New York (1967).
- 6) B. BEZA, L. ZERVAS
J. Am. Chem. Soc, 83, 719 (1961)
- 7) E. TSUCHIDA, K. ABE
Adv. Polym. Sci. 45, (1982)
- 8) V. CRESCENZI
Adv. Polym. Sci. 5, 358 (1968)
- 9) B.H. ZIMM et S.A. RICE dans "THEORY OF HELIX-COIL TRANSITIONS IN BIOPOLYMERS" Ed. D. POLAND, H.A. SCHERAGA, Academic Press N.Y. London (1970) ; B.H. ZIMM, S.A. RICE Mol. Phys. 3, 391 (1960)
- 10) S.A. RICE, M. NAGASAWA dans "POLYELECTROLYTE SOLUTIONS" Academic Press N.Y. London (1961) Chap 7.

--0000000--

CHAPITRE II

**ETUDE POTENTIOMETRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE
DES MOLECULES MODELES ET DES POLYMERES
EN PRESENCE ET EN ABSENCE DE METAL COMPLEXANT
(et à force ionique variable)**

Différentes techniques physico-chimiques peuvent être utilisées pour fournir des renseignements sur la structure des complexes et la définition des sites complexants du coordinat. Il est nécessaire, aussi, de mettre en évidence les changements dans la nature des différents complexes formés en solution aqueuse et de déterminer leur formule globale.

Pour acquérir les données expérimentales nécessaires, nous avons choisi d'utiliser les méthodes suivantes :

a) La potentiométrie

- La complexation s'accompagne généralement de la libération de protons due au remplacement d'hydrogène du ligand par les ions métalliques.

- Cette méthode nous permet de déterminer les constantes de formations des complexes en solution et donne donc une information quantitative sur la liaison métal-ligand.

b) La conductimétrie

Les modifications dans la nature des complexes liées à l'évolution du pH, s'accompagnent généralement de changement de conductivité (complexes chargés ou non chargés).

c) Les mesures avec une électrode spécifique au cuivre

L'électrode spécifique permet de déterminer la concentration de métal libre en solution. Ces mesures complètent les informations fournies par la potentiométrie et mettent en évidence l'affinité plus ou moins forte du métal pour le ligand.

La première partie de ce chapitre est l'étude de molécules modèles en absence et en présence des ions Cu(II). Nous avons déterminé leurs pK d'ionisation ainsi que les constantes de formation des complexes.

La seconde partie est consacrée à l'étude des polymères pour lesquels nous avons déterminé les constantes apparentes d'ionisation et les constantes de formation de complexes. Nous avons particulièrement étudié le rôle de la force ionique et de la concentration en polymère.

Le comportement des systèmes que nous avons étudiés a été comparé à celui de systèmes décrits dans la littérature.

I - ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES MOLECULES MODELES

A - DETERMINATION DES CONSTANTES D'IONISATION ET DES CONSTANTES DE COMPLEXATION DES MOLECULES MODELES

Chacune des molécules modèles a été dosée par la soude, en milieu de force ionique constante (NaClO_4 0,1 M), afin de déterminer les constantes d'ionisation des fonctions acides.

Ces mêmes dosages ont ensuite été effectués en présence d'un sel de cuivre, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, à différents rapports R (ligand/métal) afin de déterminer les constantes de formation des différents complexes.

1 - Appareillage

Les courbes de dosages pH métriques, c'est-à-dire l'ensemble des données : pH, Volume de soude, ont été obtenues à l'aide d'une chaîne de titration entièrement automatique. Celle-ci est constituée :

- d'un pH mètre Radiometer pH M 64,
- d'une burette automatique Tacussel équipée d'une seringue micrométrique Gilmont,
- d'une électrode combinée Schott N 65,
- d'un récipient de mesure thermostaté à 25° C.

La régulation de température est assurée par une circulation d'eau autour du récipient de mesure. De plus, l'ensemble de la chaîne de mesure est placée dans une enceinte thermostatée. Dans ces conditions, la stabilité du pH est assurée au millième.

Les mesures sont effectuées en atmosphère inerte (courant d'azote).

- d'un calculateur Hewlett-Packard HP 9825. Le calculateur effectue la saisie de données et contrôle l'addition de réactif de dosage.

2 - Exploitation des courbes de dosage

Les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide des programmes d'affinement multiparamétrique MUPROT et MUCOMP mis au point par G. NOVOGROCKI, J. CANONNE et M. WOZNIAK à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. (1,2)

MUPROT permet la détermination des constantes de protonation. Outre l'affinement de ces constantes, il permet de tenir compte de la présence du carbonate apporté par l'agent titrant.

Il affine également :

- la concentration totale du protolyte,
- la concentration des impuretés autres que le carbonate,
- les caractéristiques de la chaîne de mesure : décalage d'origine, pente des électrodes, etc...
- le produit ionique de l'eau.

Le programme MUCOMP (2), basé sur les mêmes principes, permet d'affiner simultanément les constantes d'ionisation (protonation) et les constantes de formation de complexes. Il permet également de travailler simultanément sur plusieurs courbes de dosage expérimentales.

B - RESULTATS ET DISCUSSION

1 - NIBA

La molécule modèle analogue à PNMA est un simple monoacide.

La réaction d'ionisation est la suivante :



Nous avons trouvé pour cet équilibre un pK de $3,57 \pm 0,02$, valeur voisine de celles obtenues pour la N-tosyl-alanine (pK = $3,39 \pm 0,01$ (3)) et le N-acétylglycinate (pK = 3,4 (4)).

Sur la fig 8 sont représentées les courbes de titrations de NIBA en présence de NaClO_4 0,1 M et en présence de différentes concentrations en Cu(II).

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

a) Les courbes en présence de Cu(II) sont très peu modifiées aux pH acides.

b) Après pH = 6.5 commence la précipitation de l'hydroxyde de cuivre, effet qui nous montre que les complexes formés sont instables.

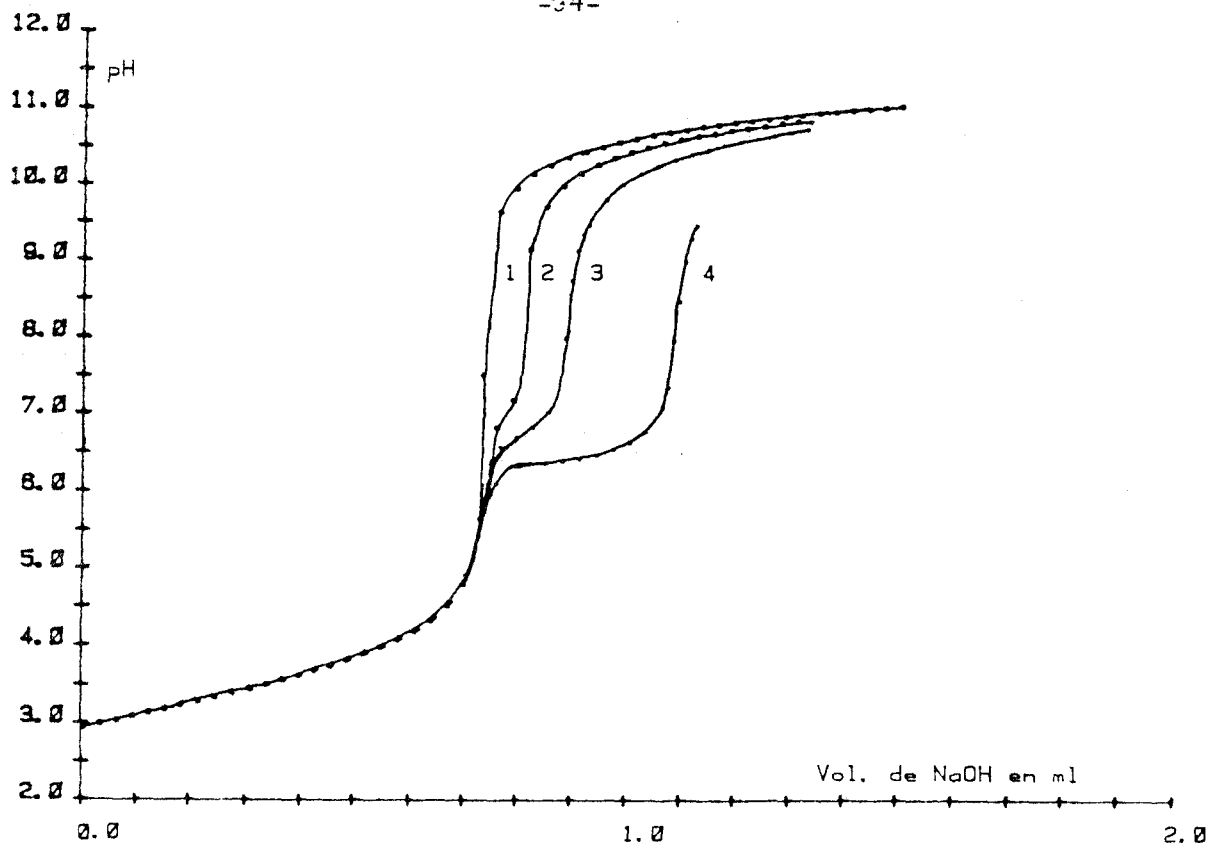


Figure 8

Courbes de titration de NIBA en absence ou en présence de Cu(II), milieu NaClO_4 0,1 M, $[\text{NIBA}] = 3,64 \times 10^{-3}$ m/l ; $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$ (1) sans Cu

(2) = 4×10^{-4} m/l

(3) = 8×10^{-4} m/l

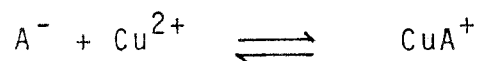
(4) = 1×10^{-3} m/l

Nous avons également tracé les courbes $\text{pH} = f[\log \frac{1-\alpha}{\alpha}]$ pour NIBA en présence et en absence de Cu(II), figure 9.

La présence de Cu(II) dans la solution déplace légèrement la courbe qui reste cependant linéaire même en présence de Cu(II). Ceci indique que la complexation est très faible.

Le comportement de NIBA en présence de Cu(II) est semblable à celui de l'acide acétique qui forme un complexe entre une fonction carboxylate et un Cu(II).

L'interaction de NIBA avec Cu(II) peut être la suivante :



avec $k = \frac{[\text{CuA}]}{[\text{Cu}][\text{A}]} = \text{constante de complexation.}$

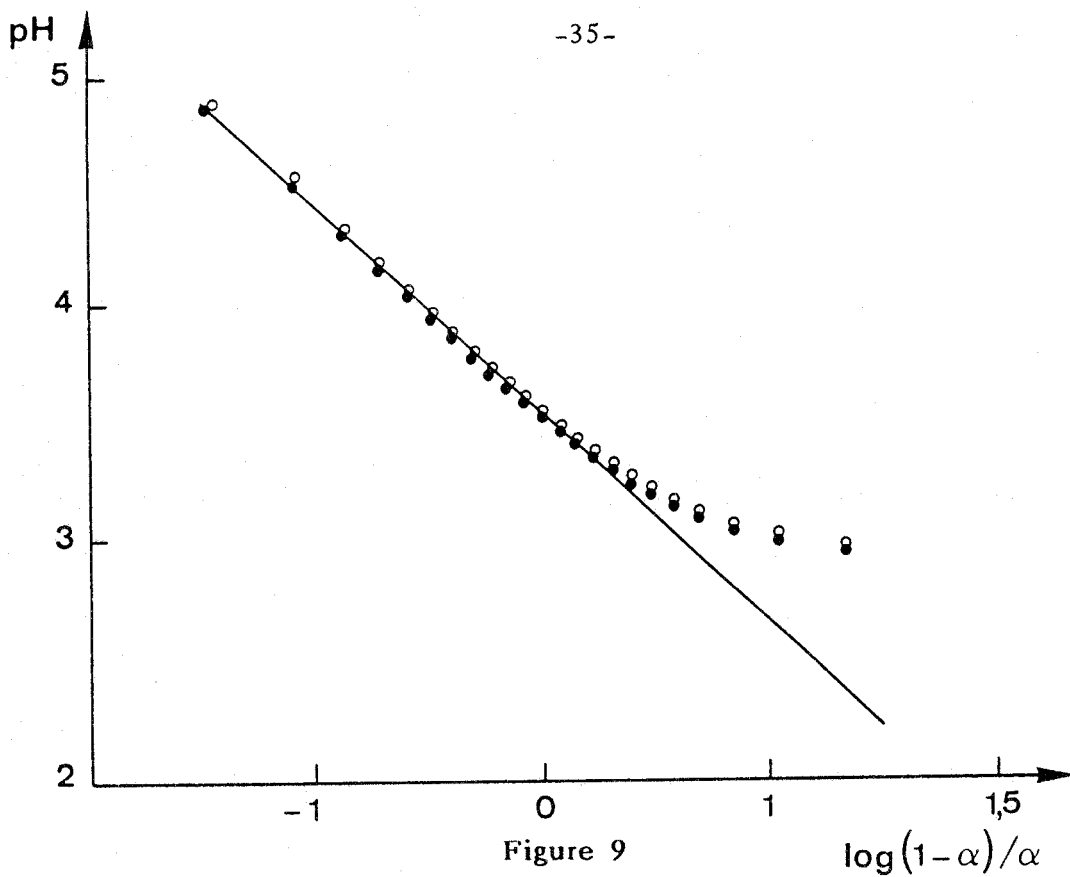


Figure 9
 Courbes de HENDERSON-HASSELBACH pour NIBA + Cu(II)
 milieu NaClO_4 0,1 M ; $[\text{NIBA}] = 3,64 \cdot 10^{-3}$ m/l ; $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$:
 o sans cuivre
 • $1 \cdot 10^{-3}$ m/l

Sur la figure 10 est représentée la courbe $\text{pH} = f(\% \text{ Cu(II) libre})$ pour le système NIBA : Cu, $R = 4$. La fraction de Cu(II) libre a été déterminée à l'aide d'une électrode spécifique.

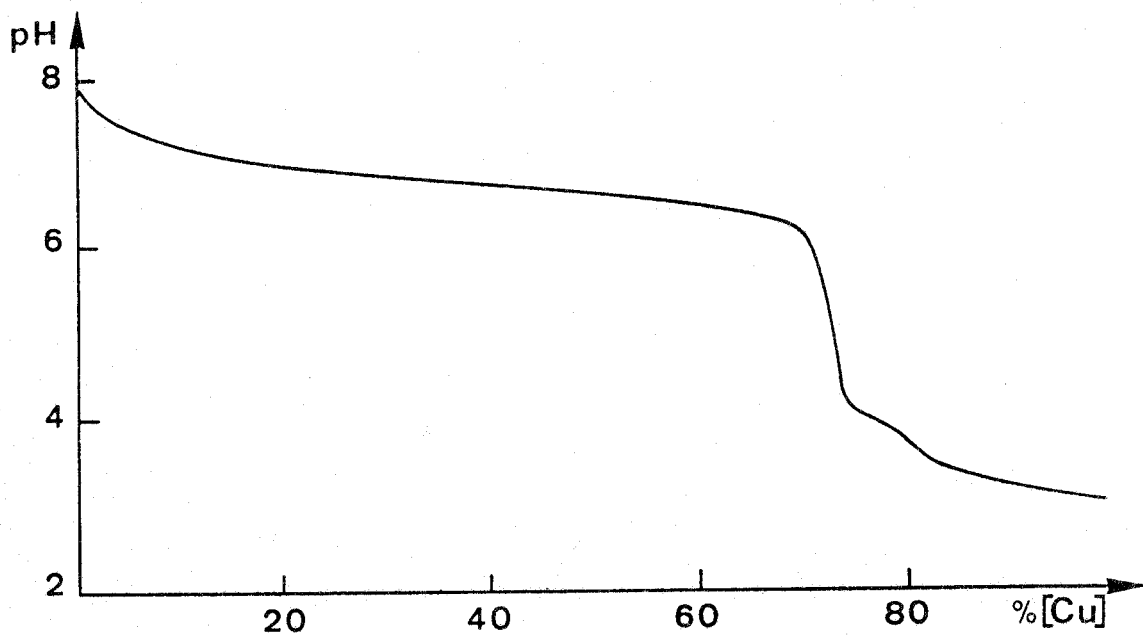


Figure 10
 Variation de la fraction de Cuivre libre en fonction du pH pour le système NIBA-Cu(II), $R=4$. $[\text{NIBA}] = 4,02 \cdot 10^{-3}$ m/l

- a) dans KNO_3 0,1 M Réf 5
 b) dans H_2O Réf 6

Les valeurs obtenues pour NIBAGlu et NIBAs sont plus élevées que pour leurs homologues, l'acide glutamique (Glu) et l'acide aspartique (Asp). Ce caractère d'acide plus faible est dû au remplacement de la fonction NH_2 par une chaîne non ionisable.

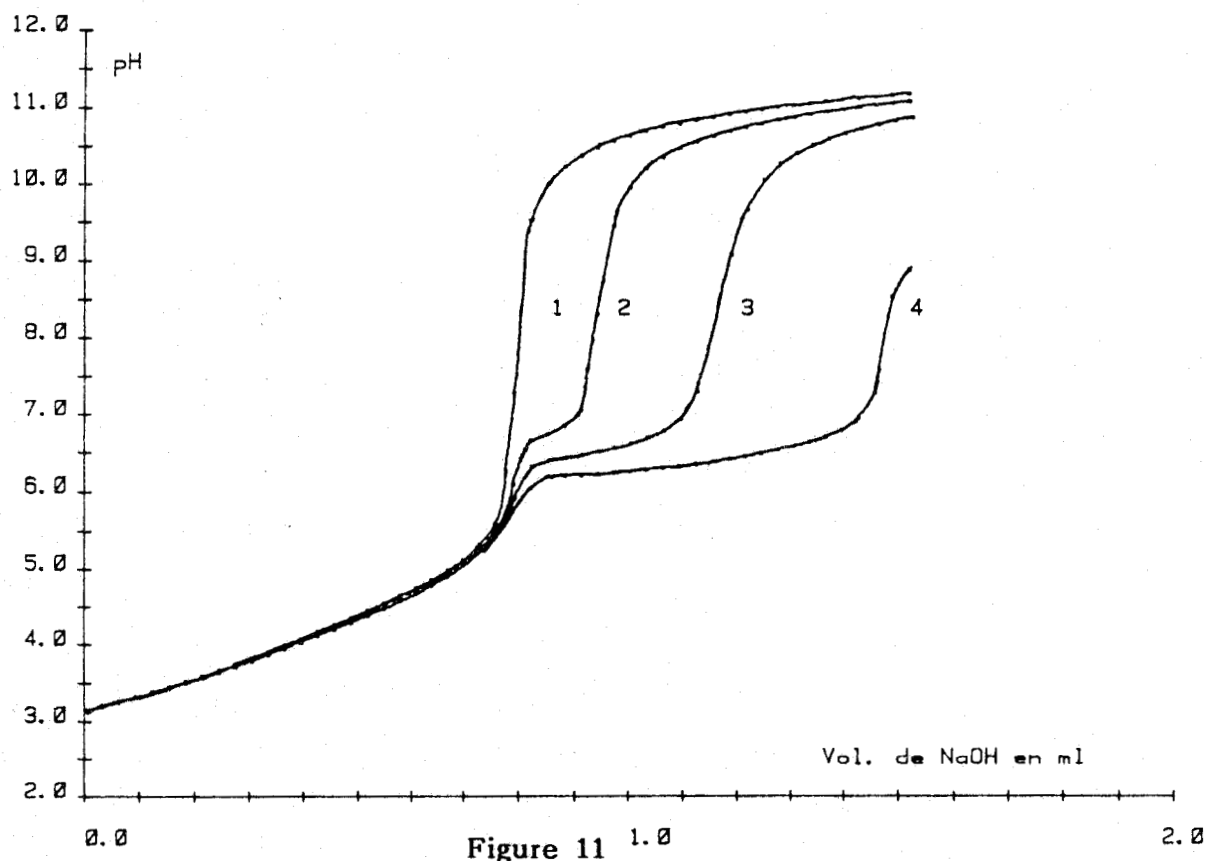


Figure 11
 Courbes de titration de NIBAGlu
 en absence ou en présence de Cu(II)
 Milieu NaClO_4 0,1 M - $[\text{NIBAGlu}] : 1,98 \times 10^{-3}$ m/l
 $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$: (1) sans Cu(II)
 (2) 4×10^{-4} m/l
 (3) 8×10^{-4} m/l
 (4) 1×10^{-3} m/l

Les figures 11 et 12 présentent les courbes de titration de NIBAGlu et NIBAs en absence ou en présence de Cu(II), en milieu NaClO_4 0,1 M. Comme dans le cas de NIBA, on constate que l'abaissement de pH observé en début de titration est très faible, indiquant une faible interaction ligand-métal. Au delà de pH 6, on observe dans les deux cas la précipitation de l'hydroxyde de cuivre.

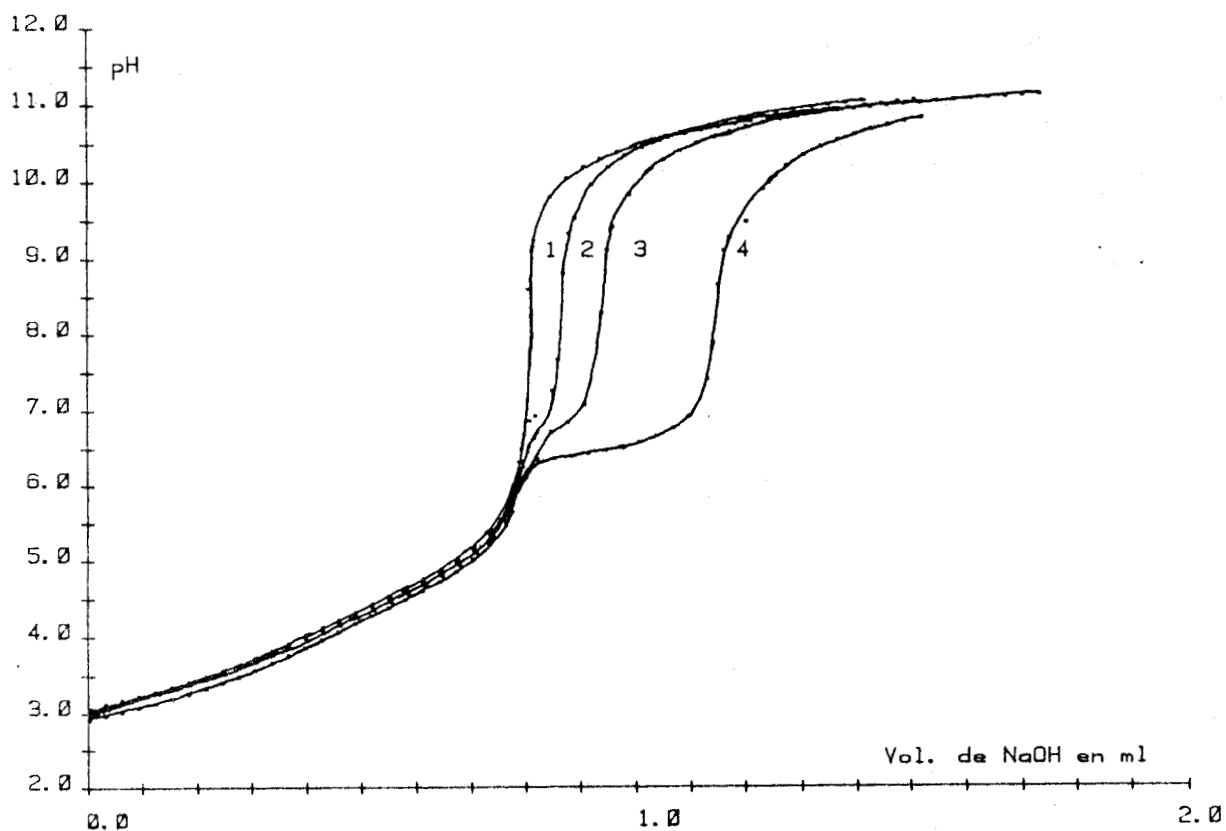


Figure 12

Courbes de titration de NIBAs

en absence ou en présence de Cu(II)

Milieu NaClO_4 0,1 M - $[\text{NIBAs}] : 1,99 \times 10^{-3}$ m/l

$[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$: (1) sans cuivre

(2) 4×10^{-4} m/l

(3) 8×10^{-4} m/l

(4) 1×10^{-3} m/l

La figure 13 montre également que les courbes de HENDERSON-HASSELBACH sont peu modifiées.

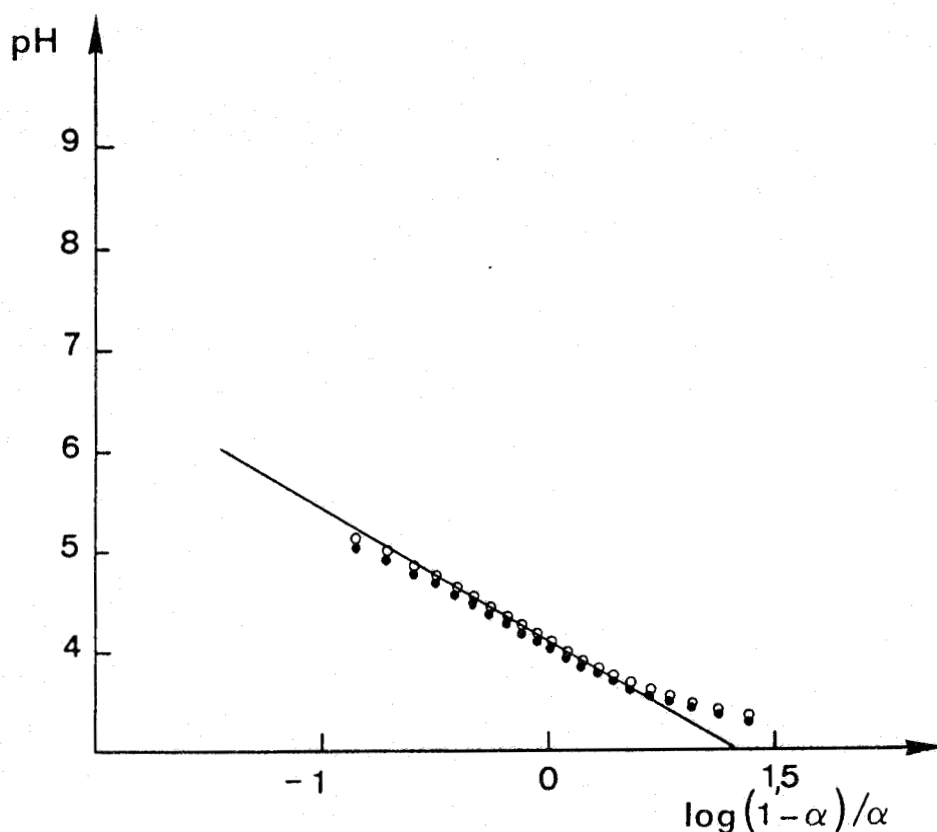


Figure 13

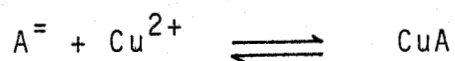
Courbes de HENDERSON-HASSELBACH pour NIBAGlu
en présence ou en absence de Cu(II)

Milieu NaClO_4 0,1 M - [NIBAGlu] : $1,98 \times 10^{-3}$ m/l

[$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$] : 1×10^{-3} m/l •
sans cuivre ○

L'interaction du ligand avec le métal semble cependant un peu plus forte que dans le cas de NIBA, en raison certainement de la présence de deux fonctions acides.

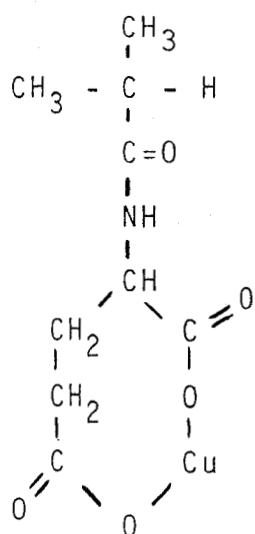
La réaction de formation du complexe est la suivante :



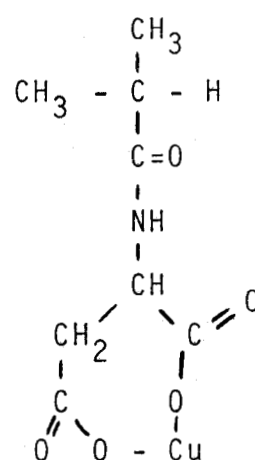
K = constante de formation du complexe

$$K = \frac{[\text{CuA}]}{[\text{Cu}] [\text{A}^-]}$$

Les complexes proposés pour les deux molécules modèles sont :



NIBAGlu : Cu



NIBAs : Cu

Le tableau suivant présente les valeurs de log K et K pour NIBAGlu, NIBAs et NIBA.

	log K	K
NIBAGlu	2,3 ($\pm 0,1$)	200 (± 20)
NIBAs	1,8	75 (± 30)
NIBA	1,0	10 (± 10)

Les complexes NIBAGlu : Cu et NIBAs : Cu sont nettement plus stables que le complexe NIBA : Cu en raison de la formation de chélates à 7 ou 8 chaînons. De plus, le complexe avec NIBAGlu (8 chaînons) semble plus stable que celui avec NIBAs (7 chaînons).

C - CONCLUSION

Les complexes de cuivre formés avec NIBA, NIBAs et NIBAGlu ont des

constantes de formation faibles. Nous verrons dans la deuxième partie de ce chapitre que l'accumulation de sites complexants pour les polymères correspondants conduit à des constantes de formation beaucoup plus élevées et permet de plus la formation de complexes impliquant la déprotonation de l'amide de la chaîne latérale.

II - ETUDE POTENTIOMETRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE DES POLYMERES

A - RAPPELS THEORIQUES

1 - Titrations potentiométriques

Les résultats expérimentaux d'une titration acide-base pour la plupart des polyacides (7-9) peuvent être exprimés par l'équation de HENDERSON-HASSELBACH :

$$\text{pH} = \text{pK}_a - n \log [(1-\alpha)/\alpha]$$

où α : degré de neutralisation

K_a : constante apparente d'ionisation (K_a est déterminée pour $\alpha = 0,5$)

n : une constante qui est la pente de la courbe H-H : $\text{pH} = f(\log[(1-\alpha)/\alpha])$, et qui représente la déviation du système par rapport au cas idéal ($n=1$).

Pour un même polymère :

- K_a et n sont indépendants du degré de polymérisation (au dessus d'un certain minimum),

- K_a augmente quand la force ionique augmente,

- n , qui sera 1 pour un simple monoacide (par ex. acide acétique) augmente quand la dilution augmente et diminue quand la force ionique augmente.

Dans cette partie, nous avons étudié les titrations de nos polyacides sous différentes conditions de concentration en polymère, de force ionique et de concentration en Cu(II). Les titrations sont effectuées par des solutions de NaOH à 25° C, sous atmosphère d'azote et avec agitation constante.

2 - Conductimétrie

La résistance (ou conductance $1/R$) d'une solution est fonction du nombre et de la nature des ions présents.

Un titrage conductimétrique n'est possible que si la conductibilité varie. Il faut :

- que le nombre total des ions varie,
- ou que des ions de mobilité donnée soient remplacés par des ions de mobilité différente.

Sur la courbe de titrage, une variation de la conductance est marqué par un changement de pente.

Cette méthode est applicable aux réactions acide-base, précipitations, formations de complexes... La condition nécessaire étant la mise en jeu d'ions dans la réaction.

Dans le cas de la formation de complexes, cette méthode nous permet de suivre l'apparition ou la disparition des espèces chargées ou non chargées en suivant les changements de pente de la courbe de titrage.

3 - Electrode spécifique

Les électrodes à élément sensible cristallin sont destinées à mesurer l'activité des ions libres en solution.

Si on plonge une électrode spécifique dans une solution contenant des ions "X" auxquels l'électrode est sensible, il s'établit à sa surface active un potentiel proportionnel au logarithme de l'activité des ions libres. L'activité des ions et le potentiel sont reliés par la loi de NERNST :

$$E = E'_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log \gamma [X]$$

E : potentiel mesuré à l'électrode

E'_0 : potentiel dit "de standardisation" contenant les potentiels "constants" de la chaîne de mesure

$2,303 \frac{RT}{nF}$: facteur de NERNST

[X] : concentration des ions libres en solution

γ : coefficient d'activité qui dépend de la force ionique de la solution.

Dans ces conditions, le tracé des courbes d'étalonnage $E_{(mV)} = f(\log[X])$ donnera une droite, sous réserve que le coefficient d'activité γ demeure inchangé pour toutes les concentrations considérées.

Ce résultat sera obtenu en ajustant la force ionique du milieu à une valeur constante, par addition d'un électrolyte-support en quantité suffisante.

Pour la détermination de la concentration, on mesure le potentiel de l'échantillon. De ce potentiel on déduit, par lecture directe sur la courbe d'étalonnage, la valeur de la concentration $[X]$ de l'ion libre dans la solution.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - PNMA

a) Titration en absence de Cu(II)

Nous avons effectué des titrations de PNMA à différentes concentrations de polymère - en absence et en présence de sel.

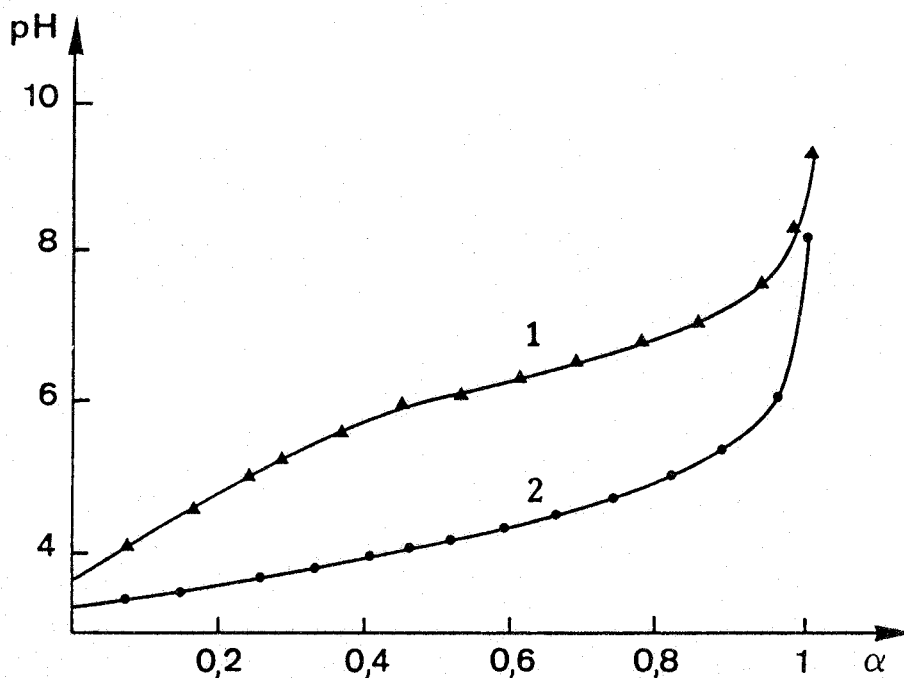


Figure 14

Courbes de titration de PNMA

$[PNMA] : 3,32 \times 10^{-3}$ m/l - 1, $I=0$; 2, $I=0,4$.

Les courbes de titration $\text{pH} = f(\alpha)$ en présence et en absence de sel sont représentées sur la figure 14. Elles montrent que le sel contribue à diminuer le pH, c'est-à-dire rend plus facile la déprotonation. Cet effet de sel atteint une limite à des concentrations en sel très élevées (8).

Les valeurs de pKa, Ka, et n sont reportées dans le tableau I.

	pKa	Ka	n
$C_1 : 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$	6,009	$9,8 \cdot 10^{-7}$	1,896
$C_2 : 4,05 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$	5,762	$1,73 \cdot 10^{-6}$	1,887
$C_3 : 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$	5,735	$1,85 \cdot 10^{-6}$	1,817
$C_4 : 5,89 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$	5,658	$2,2 \cdot 10^{-6}$	1,745
$C_2 (0,1 \text{ KNO}_3)$	4,435	$3,67 \cdot 10^{-5}$	1,487
$C_5 : 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$			
$(0,1 \text{ NaClO}_4)$	4,163	$6,85 \cdot 10^{-5}$	1,395
$C_1 (0,4 \text{ KCl})$	4,224	$5,97 \cdot 10^{-5}$	1,281

Tableau I

Les valeurs obtenues vérifient que :

- Ka augmente avec la force ionique : cela s'explique par une diminution du champ électrostatique créé par les ions carboxylates,
- n augmente quand la concentration en polymère diminue,
- n diminue quand la concentration en sel augmente.

b) Titrations en présence de Cu(II)

◇ pH métrie

L'addition d'un sel de Cu(II) dans les solutions de PNMA entraîne une diminution de pH beaucoup plus importante que celle provoquée par l'addition d'un électrolyte neutre (8,10) (figure 15).

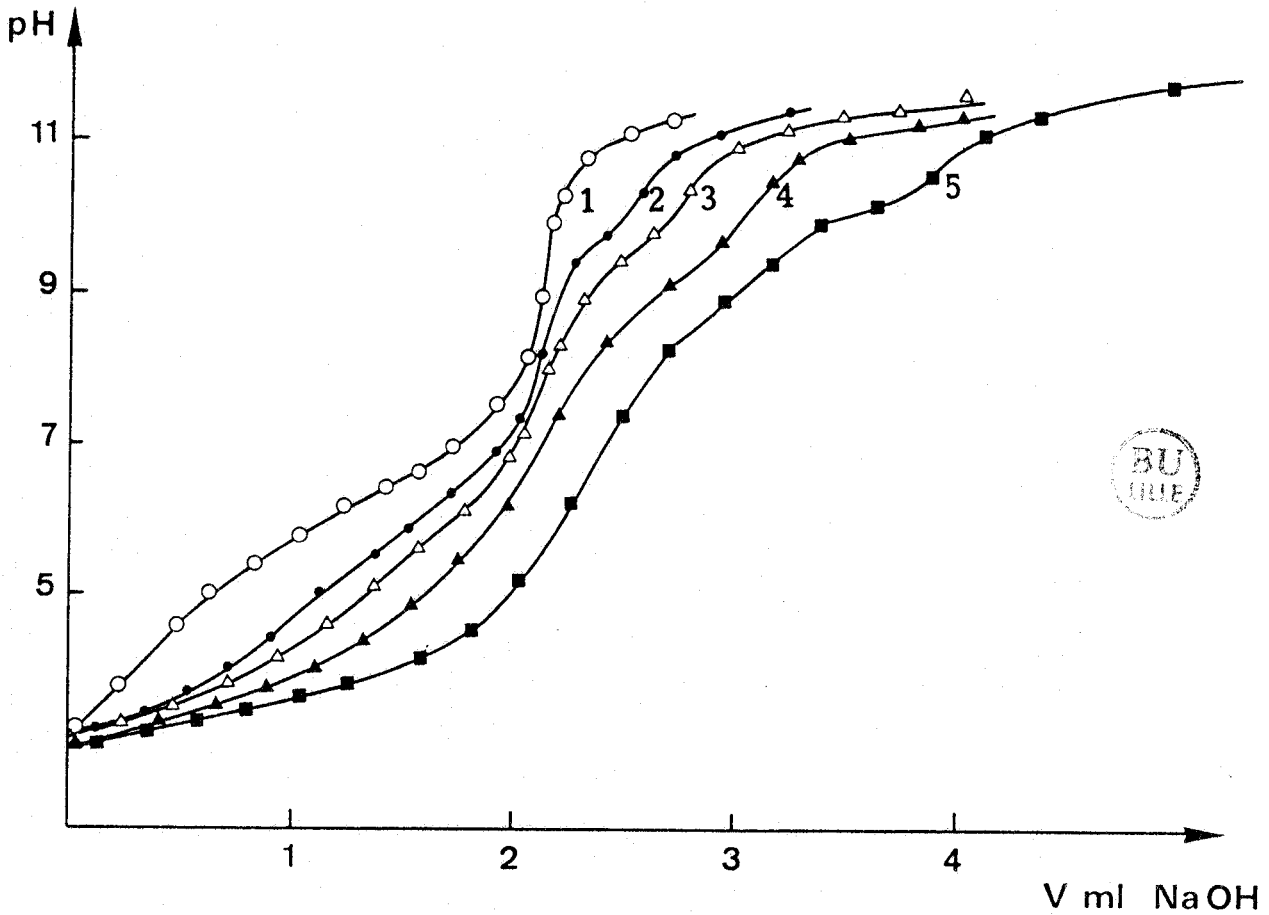


Figure 15

Courbes de titration de PNMA en présence de cuivre

PNMA sans sel

[PNMA] : $4,05 \times 10^{-3}$ m/l

[$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$] 1 : sans Cu(II)

2 : $0,54 \times 10^{-3}$ m/l

3 : $0,73 \times 10^{-3}$ m/l

4 : $1,09 \times 10^{-3}$ m/l

5 : $1,84 \times 10^{-3}$ m/l

Les ions Cu(II) diminuent le pH même dans des solutions où la concentration en sel neutre est élevée alors que la contribution des ions Cu(II) à la force ionique est négligeable (8,10).

La figure 16 présente les courbes de HENDERSON-HASSELBACH de PNMA en présence et en absence de sel neutre ou de Cu(II). Les courbes obtenues en absence de Cu(II) sont linéaires tandis que celles obtenues en présence de Cu(II) présentent une courbure.

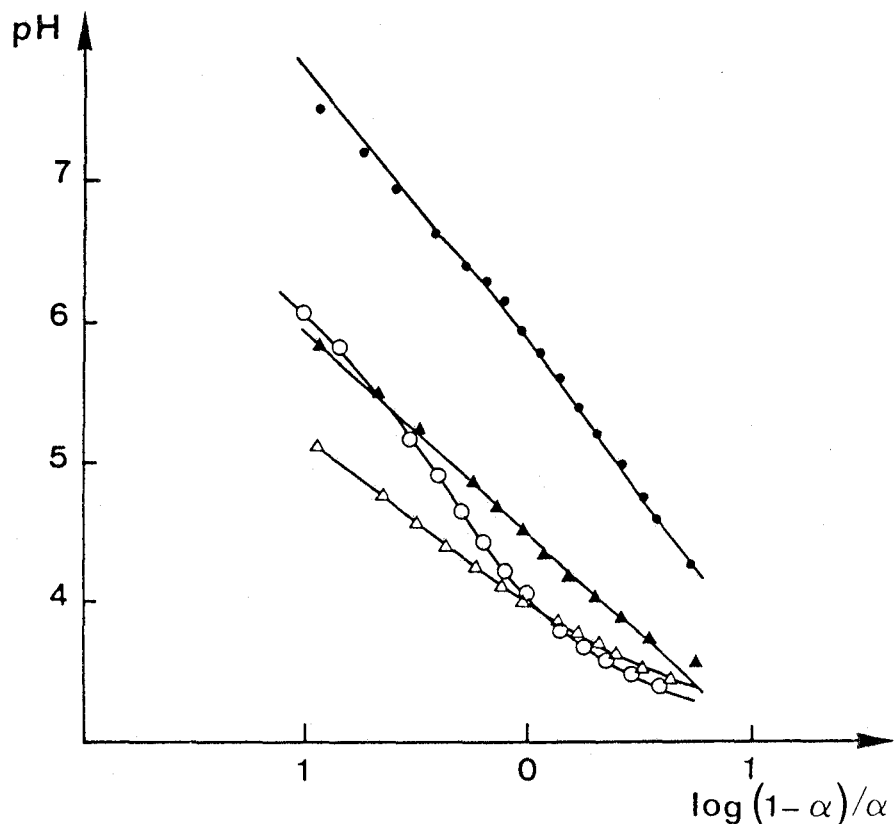


Figure 16

Courbes de HENDERSON-HASSELBACH pour PNMA

$I=0$, (●) sans et (○) avec cuivre

$I=0,1$ (KNO_3), (▲) sans et (Δ) avec cuivre.

($[\text{PNMA}] = 4 \cdot 10^{-3}$ m/l, $[\text{Cu(II)}] = 1,9 \cdot 10^{-3}$ m/l)

Tout cela montre que l'interaction du cuivre avec PNMA est différente de celle d'un simple électrolyte et indique qu'il y a complexation (11).

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature qui décrivent la complexation des acides polyacryliques et polyméthacryliques, ainsi que des acides glutarique et acétique (8).

L'examen de la figure 15 montre que l'addition de cuivre dans la

solution de PNMA provoque une diminution du pH initial. Cette différence est d'autant plus grande que le rapport R est faible. De plus, elle s'accroît à mesure que la titration avance.

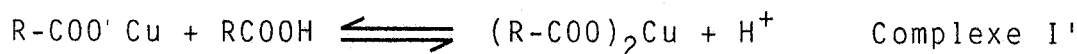
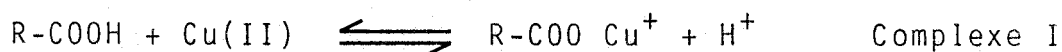
Le tableau II donne la différence de pH initial et la différence de pH à demie neutralisation ($\alpha = 0,5$) pour les différents rapports R.

R	$\Delta\text{pH init.}$	$\Delta\text{pH } \alpha = 0,5$
7,438	0,155	1,05
5,579	0,176	1,5
3,719	0,208	1,85
2,21	0,277	2,15

Tableau II

Donc, la présence des ions Cu(II) provoque l'ionisation des fonctions carboxyliques après formation de complexes.

Cette action peut être décrite par les réactions suivantes :



Deux sauts de potentiel sont observés sur les courbes de la figure 15 en présence de Cu(II). Un premier entre pH:6 et 8 suivant le rapport R et le second à pH $\sim 10,5$. Le dernier correspond à $n_B = n_A + 2n_{\text{Cu}}$, où n_B , n_A et n_{Cu} sont le nombre de moles de soude ajoutées, de fonctions acides et de Cu(II) respectivement.

De ceci, nous suggérons la formation d'un complexe entre PNMA et Cu(II) qui implique la déprotonation de fonctions carboxyliques plus la titration de deux protons supplémentaires par ion Cu(II). Ce complexe est appelé Complexe III.

Par ailleurs, aux faibles valeurs de R (concentrations en Cu(II) élevées),

nous avons observé un autre saut de potentiel à $\text{pH} \sim 9$ qui correspond à $n_B = n_A + n_{\text{Cu}}$.

Ceci nous indique qu'un autre complexe est formé avant le complexe III, qui implique la libération d'un proton supplémentaire par ion cuivrique. C'est le complexe II.

La figure 17 représente le nombre de protons libérés par Cu(II), $n_{\text{H}^+}/\text{Cu(II)}$, aux différents pH, en fonction du rapport R.

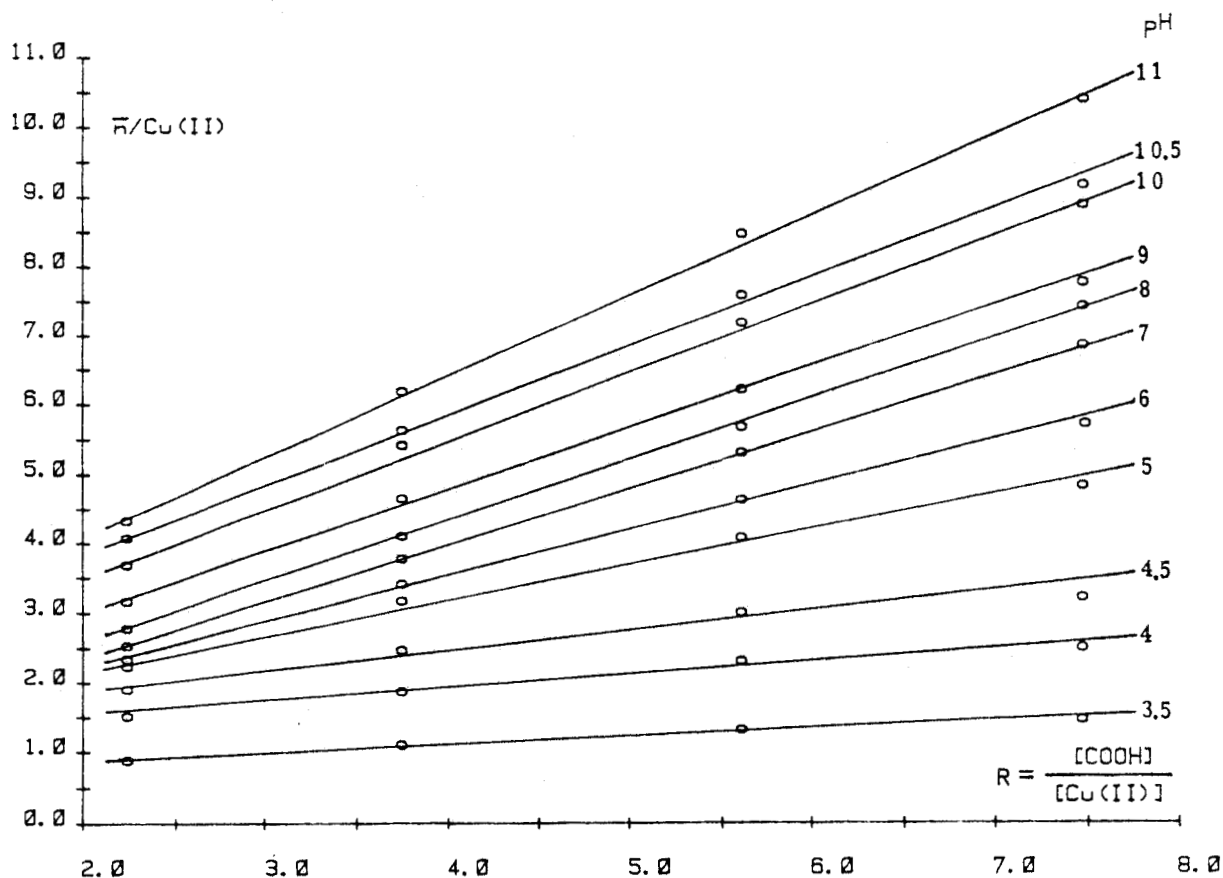


Figure 17

Variation du nombre de protons libérés par atome de Cuivre en fonction de R pour différents pH.

Nous remarquons que à $\text{pH}:9$, le nombre de protons titrés n_{H^+} est égal à $R + 1$ pour le rapport $R = 2$ et égal à R pour le rapport $R = 7,4$. A $\text{pH}:10,5$, nous avons $n_{\text{H}^+} = R + 2$ pour $R = 2$ et $n_{\text{H}^+} = R + 1,7$ pour $R = 7,4$. Ces estimations nous montrent l'existence des complexes II et III et indique que leur formation dépend fortement du rapport R.

Il semble également que le complexe II commence à se former avant

la formation complète des complexes I et I'. A partir de tous ces renseignements, nous pouvons dire que la formation du complexe II et III est favorisée par l'augmentation de la quantité des ions de Cu(II) dans la solution.

Remarque :

Dans le cas du rapport $R = 1$, la présence de Cu(II) provoque une précipitation du polymère dès le début de la titration.

Dans tous les autres cas, aucune précipitation n'a été observée, ni de polymère, ni de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Titration en présence d'un sel (KNO_3 , NaClO_4 , KCl)



Les résultats que nous avons obtenus par titration des solutions aqueuses de PNMA en présence de $0,1 \text{ KNO}_3$ ou $0,1 \text{ NaClO}_4$ sont tout-à-fait semblables entre eux.

Les courbes de neutralisation en présence de $0,1 \text{ KNO}_3$ (fig 18) et de $0,1 \text{ NaClO}_4$ (figure 19) montrent l'apparition de deux sauts de potentiel qui ont lieu à des pH plus bas par rapport au système sans sel.

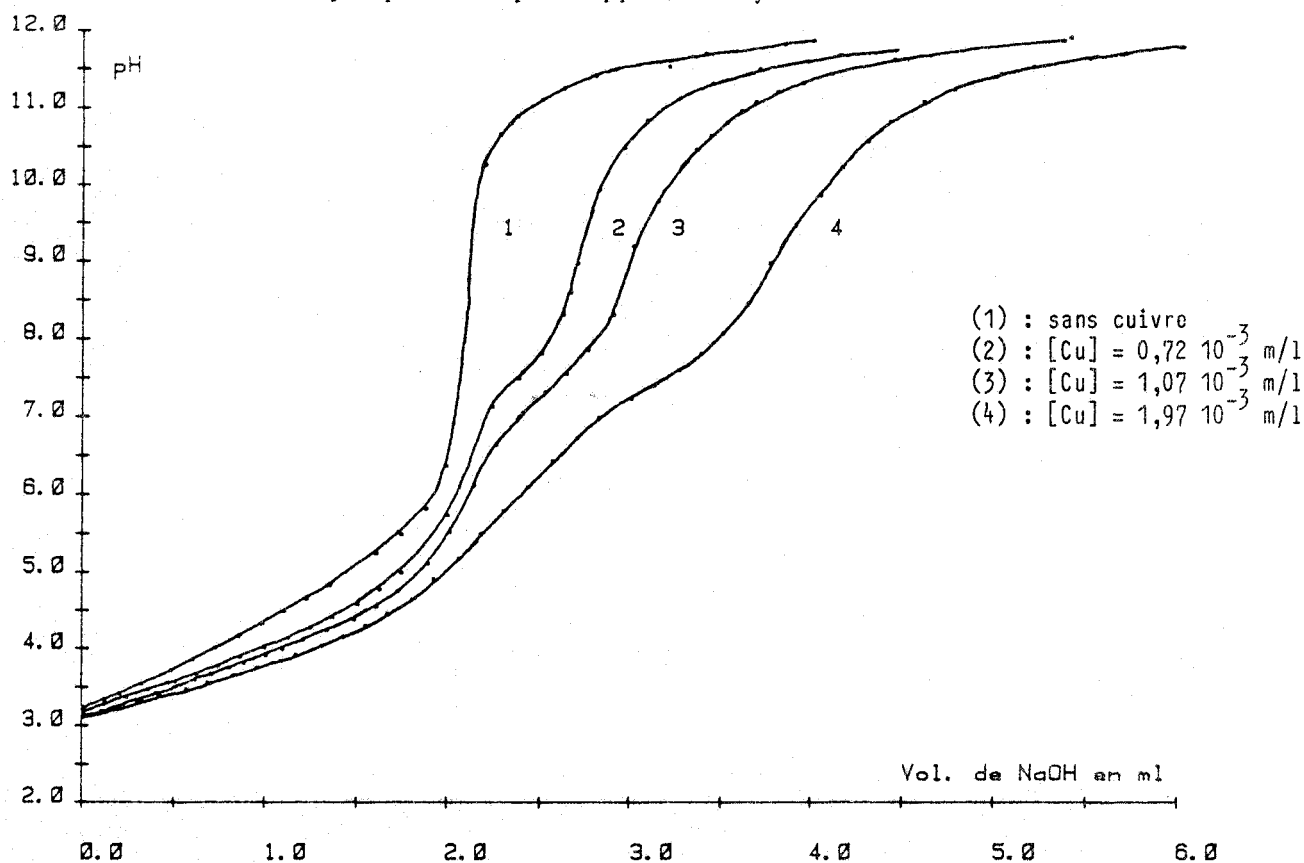


Figure 18

Titration de PNMA en présence de Cu(II) - Milieu KNO_3 $0,1 \text{ M}$
 $[\text{PNMA}] = 4,02 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$

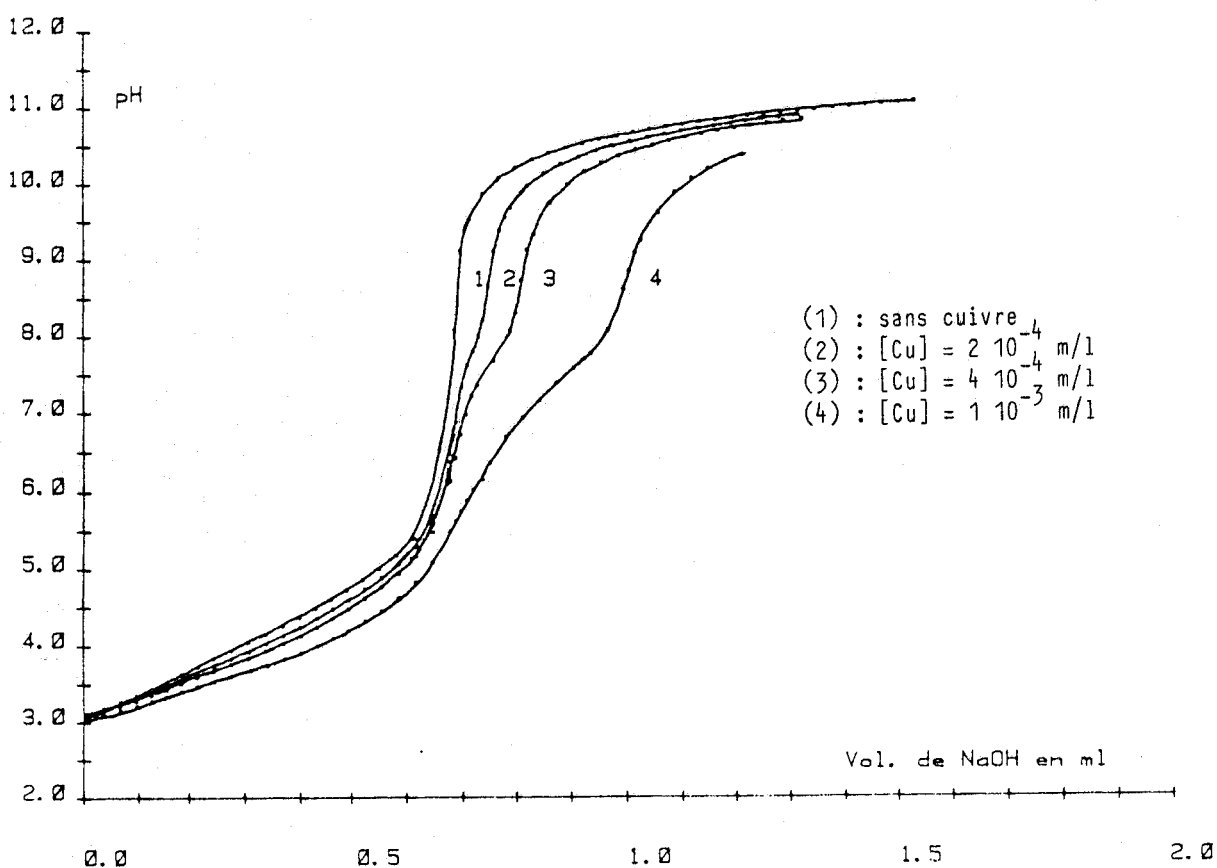


Figure 19

Titration de PNMA en présence de Cuivre - Milieu NaClO_4 0,1 M.
 $[\text{PNMA}] = 3,4 \cdot 10^{-3}$ m/l

Dans les deux cas, le premier saut est à pH 5 et 6 suivant le rapport et le second à pH ~ 10 . Ce second saut correspondant à $n_B = n_A + 2n_{\text{Cu}}$, s'accompagne aussi d'un léger changement de la coloration bleue.

Sur le tableau III sont présentés les $\Delta\text{pH}_{\text{init}}$ et $\Delta\text{pH}_{\alpha=0,5}$ pour les systèmes 0,1 KNO_3 , 0,1 NaClO_4 .

0,1 M KNO_3		
R	$\Delta\text{pH}_{\text{init}}$	$\Delta\text{pH}_{\alpha=0,5}$
2,04	0,13	0,58
3,741	0,11	0,45
5,611	0,04	0,37

0,1 M NaClO ₄		
R	$\Delta\text{pH}_{\text{init.}}$	$\Delta\text{pH}_{\alpha=0,5}$
3,4	0,076	0,300
8,5	0,034	0,215
17	0,020	0,122

Tableau III



A partir de courbes analogues à celles de la figure 17, nous avons déterminé les pH de formation des différents complexes (tableau IV).

R	n_{H^+}	R	R + 1	R + 2
	2,04	5	7	7,5
3,741	6	7,5	10	
5,56	6,5	7,5 à 8	10	

KNO₃ 0,1 M

R	n_{H^+}	R	R + 1	R + 2
	3,4	5,5	7,5	9,8
8,5	6 - 6,5	7,5	9,5	
17	6,5	7,9	9,5	

NaClO₄ 0,1 M

Tableau IV

On peut remarquer que :

- la titration complète des protons provenant des fonctions acides ($n_{H^+} = R$) se produit à pH 5 à 6,5 suivant le rapport, valeurs inférieures à celles obtenues pour le système sans sel.

- la formation du complexe II ($n_{H^+} = R + 1$) se produit à pH 7 à 8, celle du complexe III ($n_{H^+} = R + 2$) à pH constant et voisin de 10.

Là encore, ces valeurs sont inférieures à celles obtenues en absence de sel.

La formation des différents complexes dépend ici encore de la valeur du rapport R. On peut constater également que les domaines de formation des différents complexes se superposent.

Les courbes de titration de PNMA en présence de 0,4 M KCl sont représentées sur la figure 20.

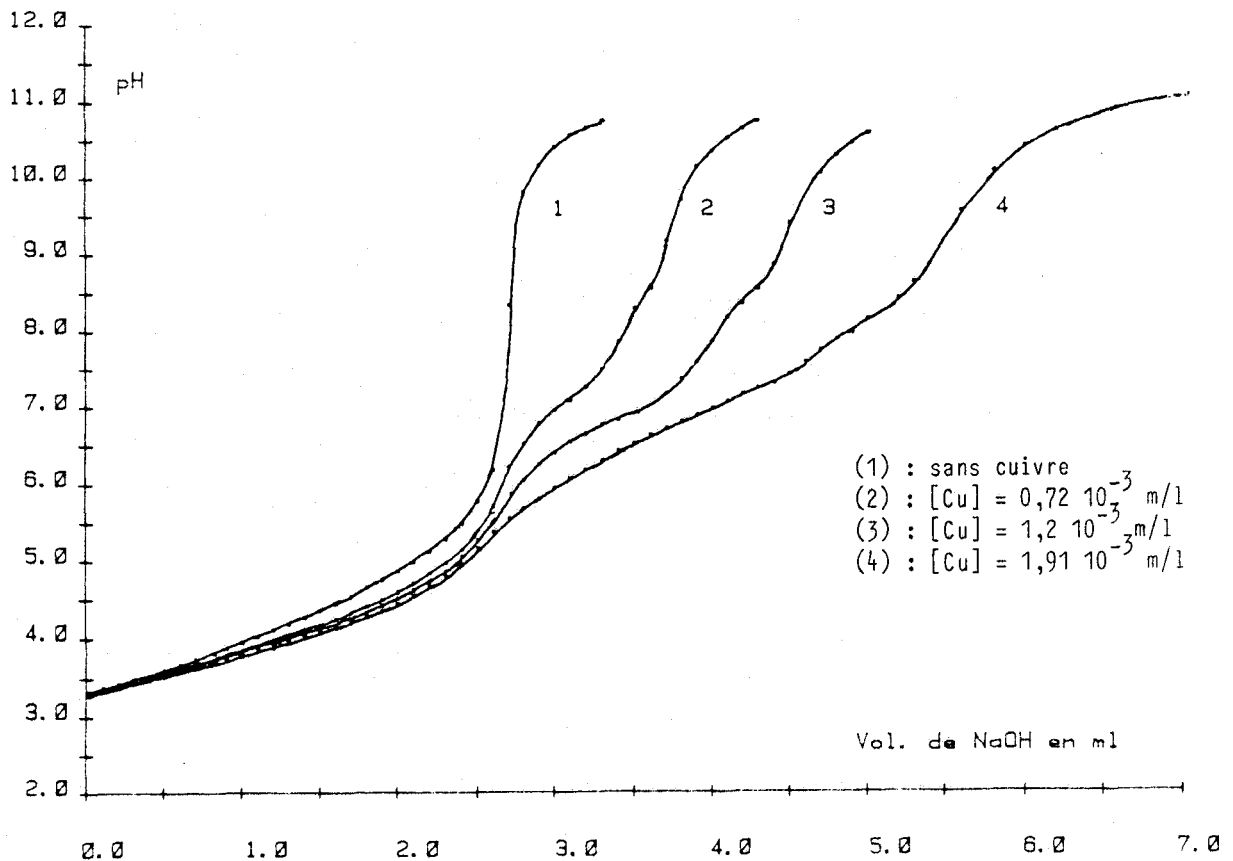


Figure 20

Titration de PNMA en présence de Cuivre - Milieu 0,4 M KCl
 $[PNMA] = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$

Dans ce cas, nous remarquons trois sauts de potentiel : un premier, qui correspond à $n_B = n_A$ exactement, vers $\text{pH} = 5$; le second, vers $\text{pH} = 8$ qui correspond à $n_B = n_A + n_{\text{Cu}}$ et un troisième, qui se produit avant $n_B = n_A + 2n_{\text{Cu}}$.

La diminution du pH , dans ce cas, est moins importante que pour les systèmes sans sel avec KNO_3 ou NaClO_4 , comme on peut voir sur le tableau V.

R	$\Delta \text{pH}_{\text{init.}}$	$\Delta \text{pH}_{\alpha=0,5}$
1,58	0,048	0,30
2,54	0,043	0,22
4,22	0,026	0,15

Tableau V

Nous avons attribué cet effet à deux causes :

- la force ionique qui est plus élevée que dans le cas de KNO_3 ou NaClO_4 : nous avons une concurrence entre K^+ et le Cu^{++} en tant que sels de fond,

- les ions Cl^- qui ont tendance à former des complexes avec les ions Cu^{2+} et donc concurrencent la complexation par le polymère.

Le tableau VI donne les pH qui correspondent à $n_{\text{H}^+}/\text{Cu} = R, R+1, R+2$ pour les différents rapports.

Nous remarquons que la présence de 0,4 M KCl perturbe surtout la formation du deuxième complexe qui implique la libération de deux protons en plus.

Nous avons aussi remarqué que les trois types de complexes se distinguent mieux les uns des autres.

n_{H^+}/Cu	R	R + 1	R + 2
R			
1,5	5,5	7,5	10,5
2,4	5,5	7,5	10,5
4,22	6	7,5-8	10,5

Tableau VI

◇ Electrode spécifique

Sur la figure 21 sont présentées les variations de la fraction de Cu(II) libre dans la solution de PNMA : Cu en fonction du pH.

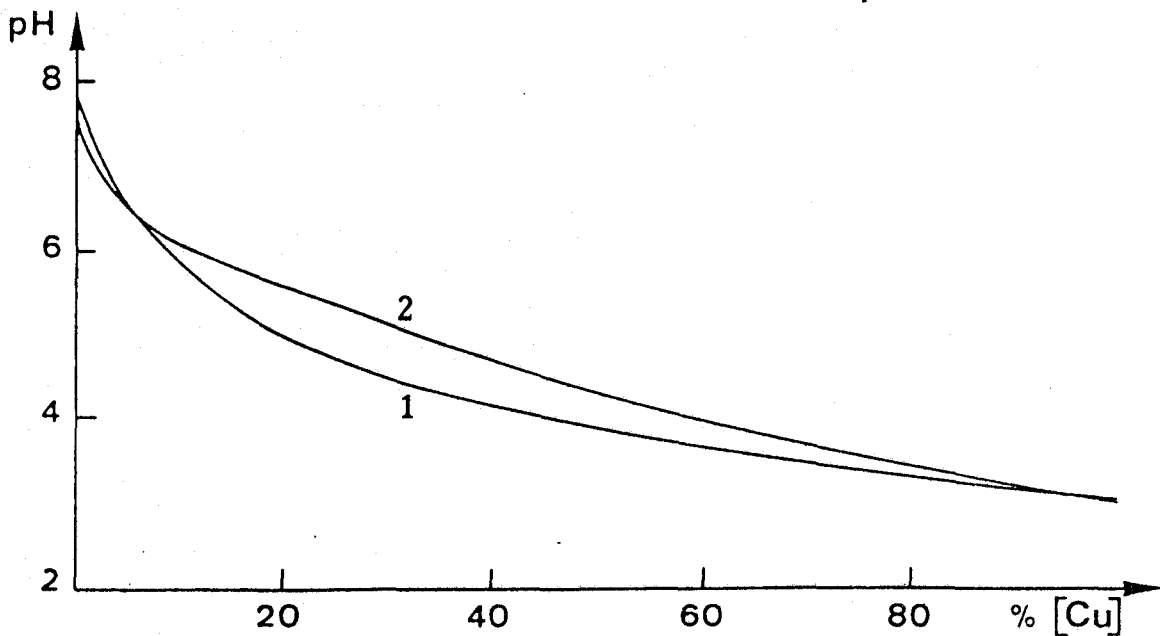


Figure 21

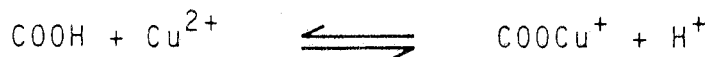
Variation de la concentration de Cu libre avec le pH pour le système PNMA:Cu (1) R=4 ; (2) R=2.

La quantité de Cu(II) libre dans la solution diminue rapidement jusqu'au pH = 5,5 où 80% des ions Cu(II) sont liés ; à pH = 7,0, il n'existe plus de Cu(II) libre dans la solution.

Les mesures avec l'électrode spécifique de Cu(II) sont effectuées dans des solutions de force ionique ajustée par 0,1 M KNO₃. Nous pouvons donc nous référer aux résultats obtenus par potentiométrie.

L'essentiel des ions Cu(II) est consommé avant pH = 5,5 c'est-à-dire lors de la formation des complexes I' et I. On peut donc dire que la formation ultérieure des complexes II et III s'accompagne seulement de changements dans le mode de complexation.

On constate également que le cuivre est consommé beaucoup plus vite pour le rapport R = 4 que pour R = 2, ce qui est normal puisqu'un excès de ligand plus important déplace la réaction :



dans le sens de la complexation.

◇ Conductimétrie

Nous avons effectué une étude conductimétrique en parallèle avec la potentiométrie (figure 22) avec des solutions de force ionique nulle.

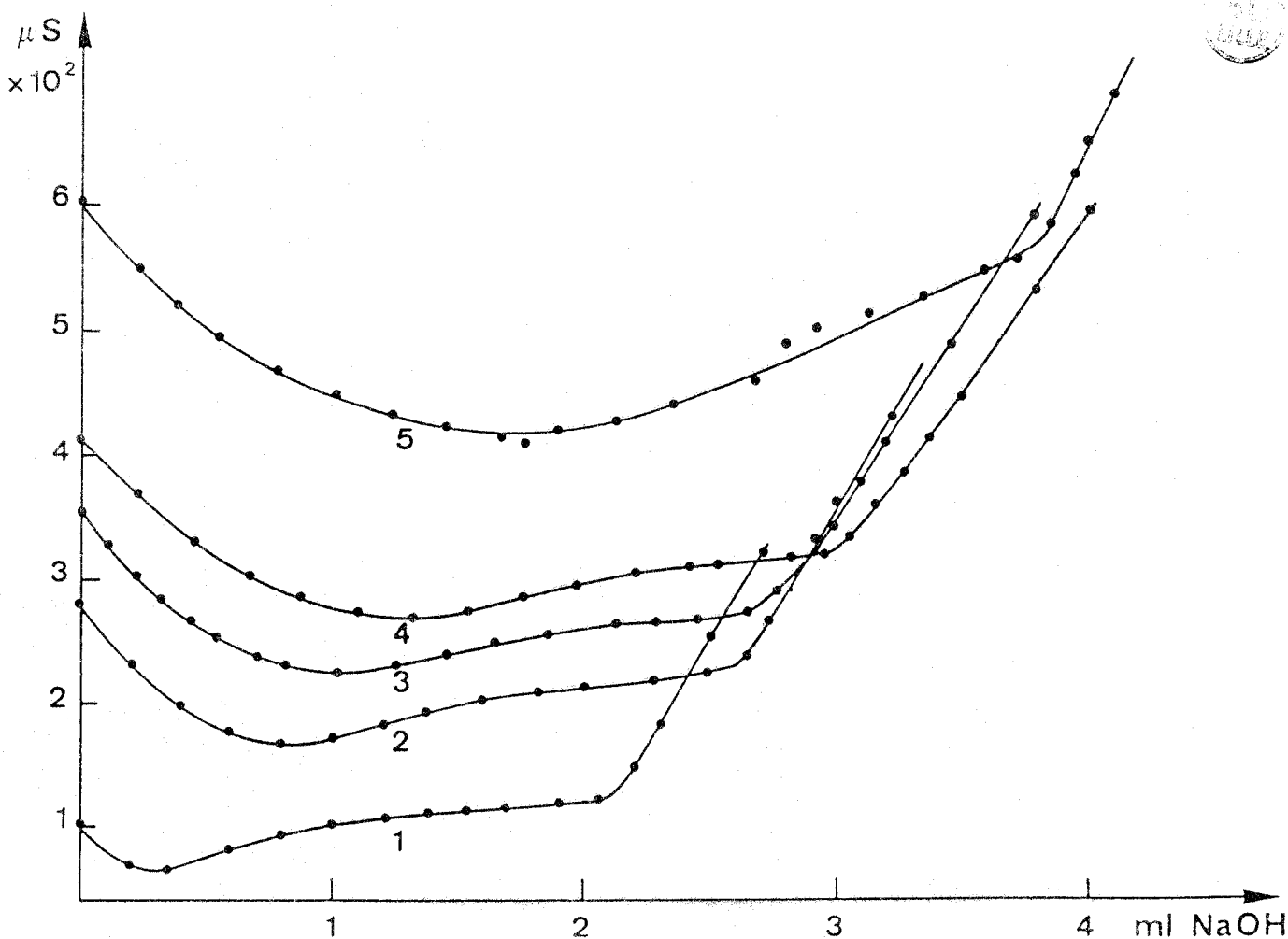


Figure 22

Dosage conductimétrique de PNMA en absence (1)
et en présence de cuivre (2-3-4-5) (cf la légende de la figure 15)

La courbe 1 représente le dosage de PNMA en absence de Cu(II). La conductibilité décroît, puis remonte légèrement comme il est normal pour la neutralisation d'un polyacide faible, jusqu'au volume équivalent. Au delà, elle augmente brusquement à cause de l'excès de OH⁻ ajouté.

Les courbes 2, 3, 4, 5 nous présentent la variation de la conductance en présence de Cu. Nous observons une diminution de la conductance plus importante et plus prolongée que pour la courbe 1.

La conductance diminue au début de la titration car les fonctions acides forment avec le Cu⁺⁺ des complexes de types (RCOOCu⁺), (RCOO)₂Cu.

- Après pH 5, la conductance augmente. Après pH 7, elle augmente légèrement lorsque R est grand (courbes 2, 3, 4) et plus fortement pour R = 2.

- La conductance après pH 10,5 augmente brusquement. Cet effet est dû à l'excès de soude dans la solution.

Le point de changement brutal de la pente correspond à une quantité de soude telle que $n_B = n_A + 2n_{Cu}$ pour tous les rapports.

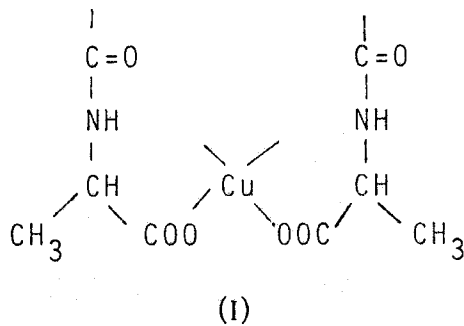
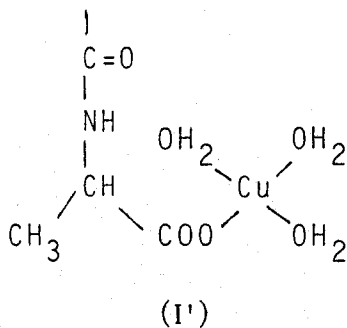
La conductibilité des complexes varie dans l'ordre :

Complexe I, I' < complexe II < complexe III

c) Discussion

De tous ces résultats, nous pouvons conclure que l'interaction du PNMA avec le Cu(II) se produit en trois étapes. (12)

Premièrement, le Cu(II) forme des complexes avec le PNMA qui provoquent un abaissement du pH. C'est la formation des complexes avec les fonctions acides des chaînes latérales (complexes I et I'). Nous proposons les structures suivantes :



Ces types de complexes et surtout le complexe I a été proposé pour

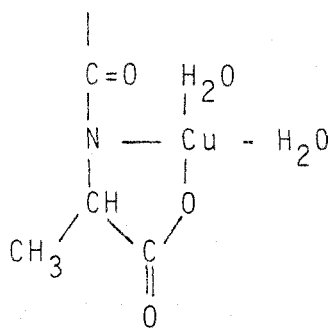
des systèmes polyacides : Cu tels que l'acide polyacrylique, l'acide polyméthacrylique mais aussi pour l'acide poly-glutamique à pH 7.

Ce complexe explique bien la forte diminution de la conductance, disparition de charges COO^- et Cu^{2+} et la consommation des ions Cu(II) que nous avons vue avec l'électrode spécifique.

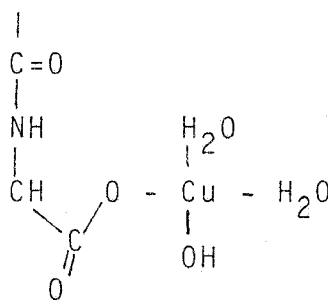
En présence de sel, ce complexe est moins favorisé à cause de la concurrence de COO^- avec des anions complexables comme Cl^- .

Dans une deuxième étape se produit la formation d'un complexe qui correspond à $n_{\text{H}^+} = R + 1$. Il s'agit soit de la déprotonation d'une fonction portée par le polymère, soit de l'ionisation d'une molécule d'eau de la sphère de coordination du cuivre.

La seule fonction qui puisse être déprotonée est la fonction amide de la chaîne latérale et ceci se produit selon les auteurs à $\text{pH} \sim 4,5$ (13).



II



II'

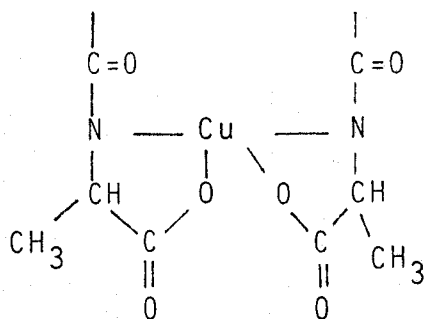
La déprotonation de H_2O se produit à $\text{pH} \sim 9$.

La formation du complexe II entraîne la création d'un chélate à 5 chaînons très stable. On trouve dans la littérature de nombreux exemples où un tel complexe est formé pour des systèmes voisins.

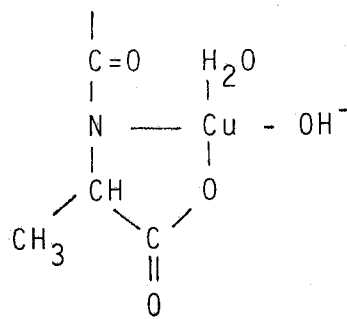
Le complexe II' serait beaucoup moins stable et ne peut expliquer la variation de conductivité.

Enfin l'étude spectroscopique confirmera que le deuxième complexe est plutôt le complexe II que le complexe II'.

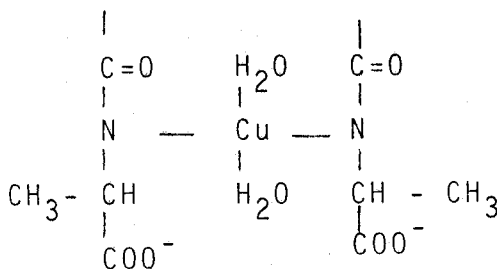
Le troisième complexe correspond à $n_{\text{H}^+} = R + 2$. C'est un complexe qui vient soit de la déprotonation d'une molécule de H_2O par le complexe II, soit par la déprotonation d'une fonction amide supplémentaire. Les structures proposées sont les suivantes :



III'



III''



III

Les complexes III' et III'' sont des complexes chargés or nous n'avons pas observé d'augmentation brutale de la conductance.

Les résultats spectroscopiques nous conduiront à exclure les complexes III' et III''.

2 - PNM Glu

Le polymère PNM Glu a été étudié dans les mêmes conditions que PNMA.

a) Titration en absence de cuivre

Les courbes de titration sont représentées dans la figure 23. Les valeurs de pK_A , K_A et n tirées de la relation de HENDERSON-HASSELBACH sont données dans le tableau VII.

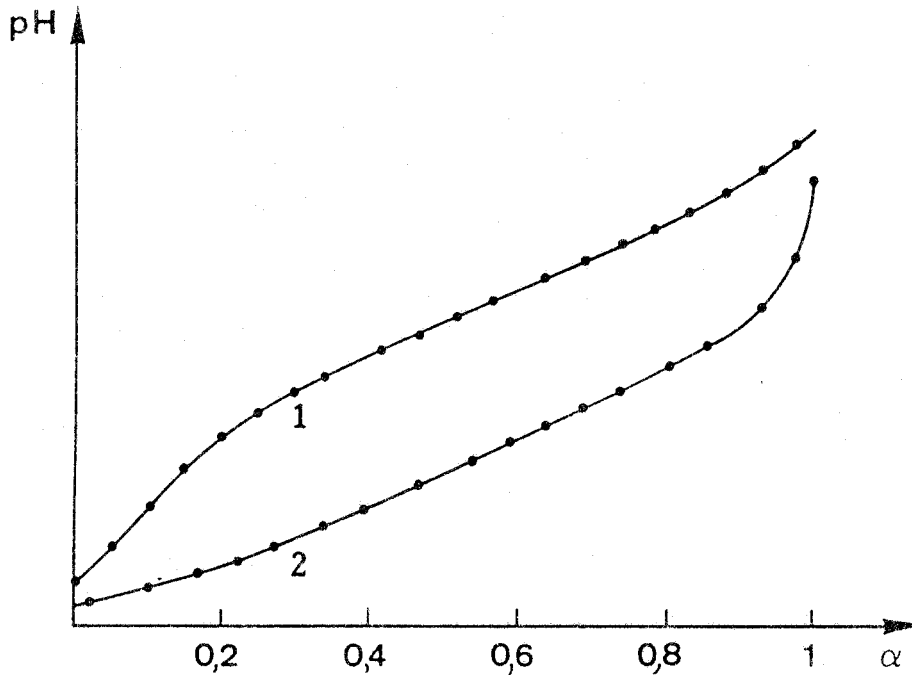


Figure 23

Courbes de titration de PNMGLu
 en absence ou en présence de KCl
 1 2

:	:	:	:	:	:	:
:	C ₁	C ₂	0,1 KNO ₃	C ₃ : 0,1 NaClO ₄	C ₄ : 0,4 KCl	C ₁
:	:	:	:	:	:	:
:	PK _a	7,029	6,712	5,274	5,049	5,144
:	K _a	9,36 10 ⁻⁸	1,24 10 ⁻⁷	5,32 10 ⁻⁶	8,93 10 ⁻⁶	7,7 10 ⁻⁶
:	n	2,482	2,550	2,332	2,340	2,120
:	:	:	:	:	:	:

- C₁ : 2,31 10⁻³ m/l
- C₂ : 3,25 10⁻³ m/l
- C₃ : 1,75 10⁻³ m/l
- C₄ : 3,57 10⁻³ m/l

Tableau VII

L'effet de sel est tout à fait semblable à celui observé pour PNMA.

b) Titration en présence de cuivre

◇ pH métrie

Comme dans le cas de PNMA mais de façon encore plus marquée, la présence de cuivre provoque un fort abaissement du pH (figure 24) et déforme les courbes de HENDERSON-HASSELBACH (figure 25).

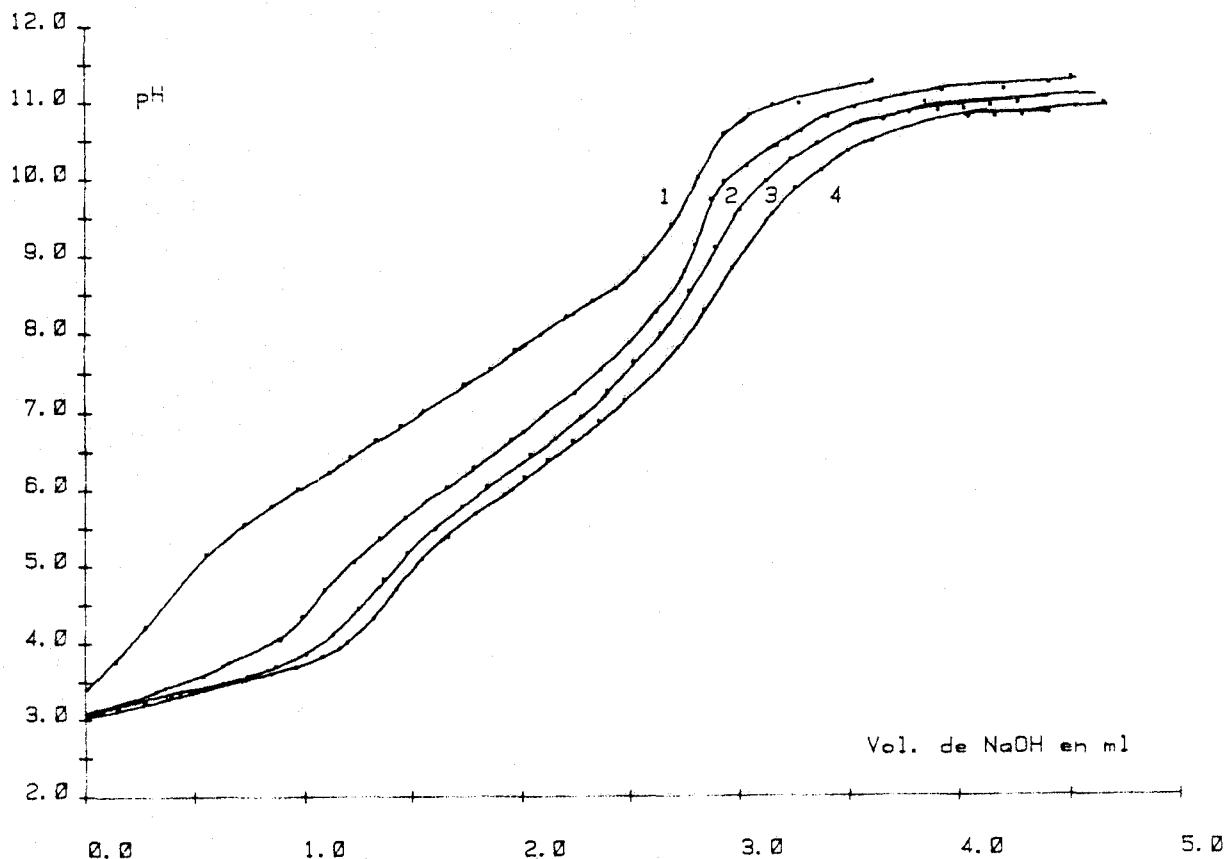


Figure 24

Courbes de titration de PNM Glu
 en absence ou en présence de cuivre
 Milieu de force ionique nulle.

$$[\text{PNM Glu}] = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$$

$$[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] : (1) \text{ sans Cu(II)}$$

$$(2) 0,92 \cdot 10^{-3} \text{ m/l} \quad R = 7,07$$

$$(3) 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m/l} \quad R = 5,42$$

$$(4) 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ m/l} \quad R = 4,58$$

On observe ici trois sauts de potentiel (surtout pour $R = 7$) :

- l'un vers pH 4-6 pour tous les rapports R,
- un second correspondant à $n_{\text{H}^+} = R + 1$
- un troisième vers pH 10-10,5 correspondant à $n_{\text{H}^+} = R+2$.

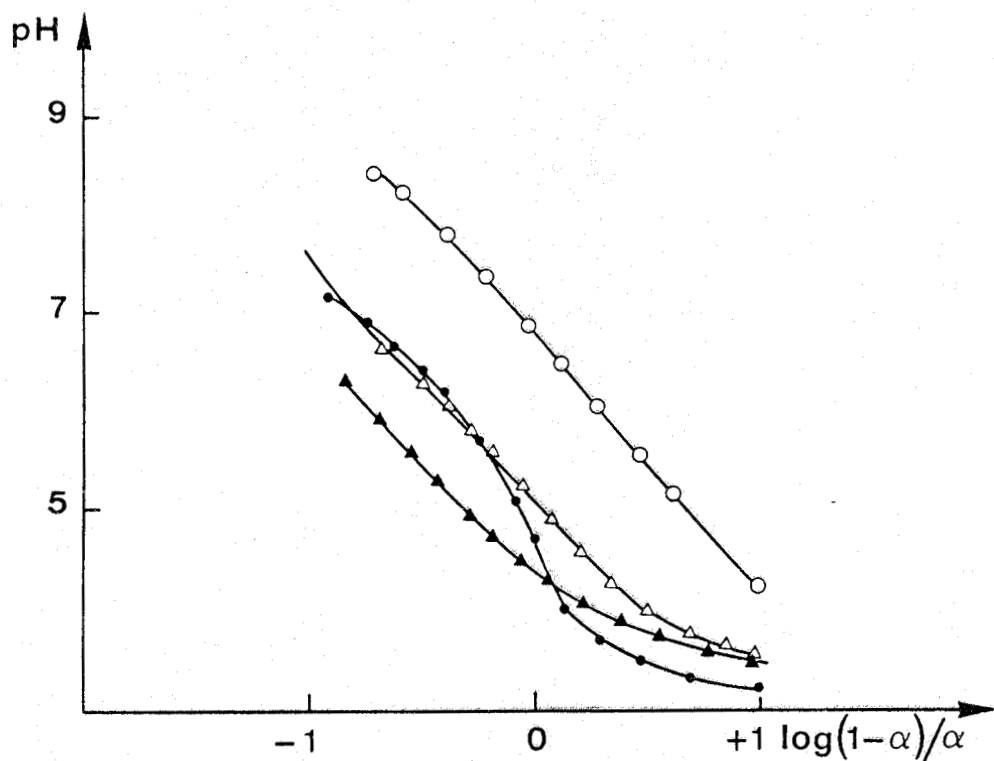


Figure 25

Courbes de HENDERSON-HASSELBACH pour PNMGluc
en absence ou en présence de cuivre.

(O) sans sel, sans Cu(II) ; (•) sans sel, $1,42 \cdot 10^{-3}$ m/l $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$; (Δ) $0,1 \text{ KNO}_3$, sans Cu(II) ; (\blacktriangle) $0,1 \text{ KNO}_3$, $0,9 \cdot 10^{-3}$ m/l $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.

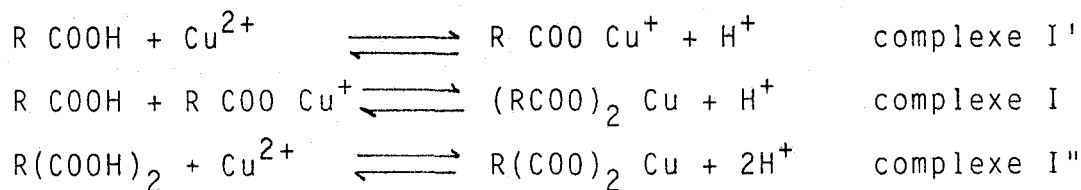
Le tableau VIII donne les abaissements de pH pour différents rapports.

R	$\Delta\text{pH}_{\alpha=0}$	ΔpH Premier saut de potentiel
7,077	0,324	1,65
5,055	0,344	2,00
4,566	0,369	2,25

Tableau VIII

On note que l'abaissement de pH initial est plus

important que dans le cas de PNMA. Ceci est dû à la participation d'une deuxième fonction acide. L'abaissement de pH au premier saut de potentiel est également important. Il correspond à l'ionisation complète des fonctions carboxyliques :



Le complexe entre un cuivre et deux fonctions carboxyliques peut faire participer deux groupes COOH de deux chaînes latérales différentes comme pour PNMA (complexe I) ou deux groupes COOH de la même chaîne latérale (complexe I'').

Le tableau IX donne les pH de formation des complexes successifs correspondants à $n_{\text{H}^+} = R, R+1$ et $R+2$.

n_{H^+}/Cu	R	R + 1	R + 2
7,077	9	10,35	10,75-11
5,055	8,5	10,35	10,75-11
4,598	8	10	10,75

Tableau IX

Les complexes R+1 et R+2 se forment plus tardivement que dans le cas de PNMA car les complexes I, I' et I'' sont ici beaucoup plus stables.

La formation de ces complexes dépend fortement de R (les courbes $n_{\text{H}^+} = f(R)$ ne sont pas des droites).

En milieu KNO_3 0,1 M, on n'observe que deux sauts de potentiel (figure 26). L'abaissement de pH est plus faible (tableau X) et les complexes se forment à pH plus bas (tableau XI) qu'en absence de sel.

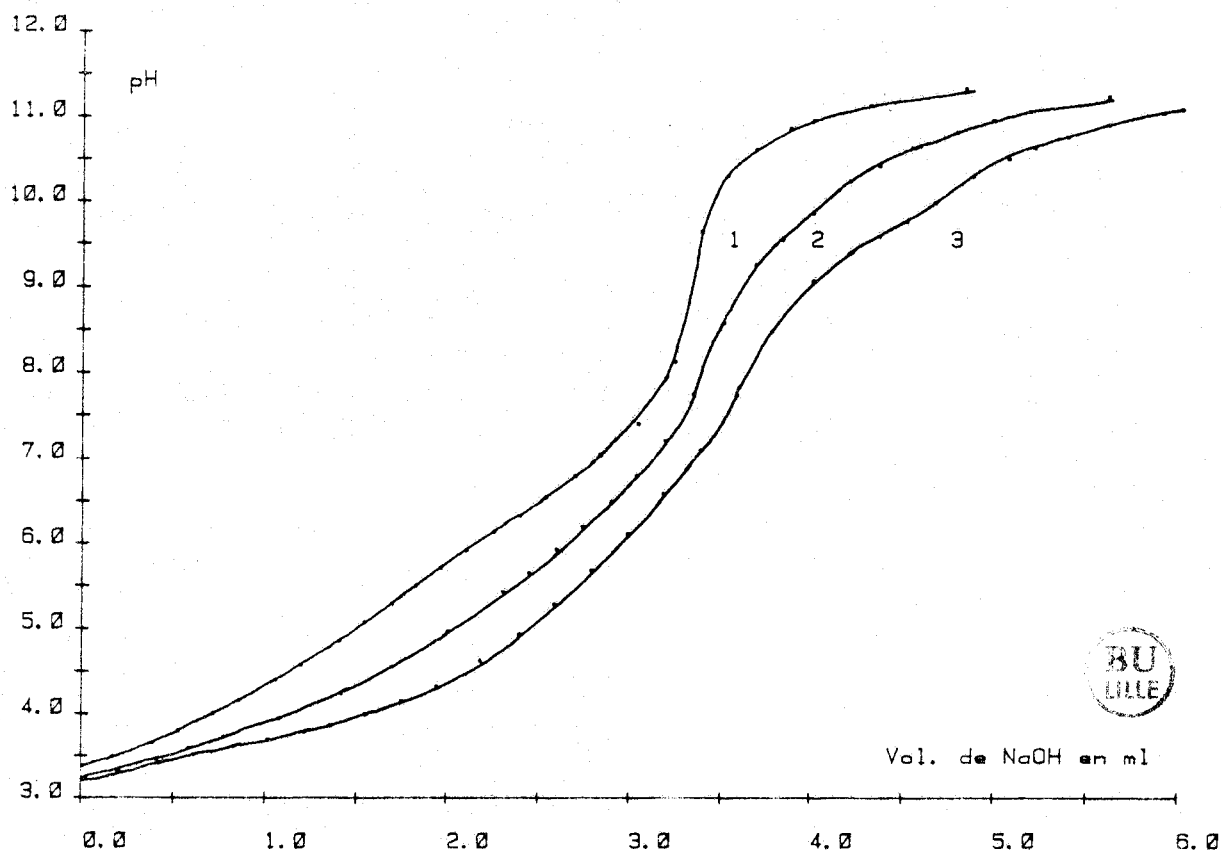


Figure 26

Titration de PNMGluc en absence ou en présence de cuivre.

Milieu KNO_3 0,1 M

[PNMGluc] : $1,75 \cdot 10^{-3}$ m/l ; (1) sans Cu(II) ; (2) $0,9 \cdot 10^{-3}$ m/l $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$;
 (3) $0,45 \cdot 10^{-3}$ m/l $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.

R	$\Delta\text{pH}_{\text{init.}}$	$\Delta\text{pH}_{\alpha=0,5}$
7,78	0,15	0,65
3,89	0,17	1,15

Tableau X

:	:	:	:	:	:
:	$n_{H^+}/Cu:$	R	:	R + 1	:
:	R	:	:	:	:
:	7,78	:	pH 8	:	pH 9
:	:	:	:	:	10
:	3,89	:	pH 7	:	pH 9
:	:	:	:	:	10
:	:	:	:	:	:

Tableau XI

Ici encore les zones de formation des complexes I, II et III se recouvrent. En milieu $NaClO_4$ 0,1 M, on n'observe que deux sauts de potentiel (figure 27). Le premier correspond à $n_{H^+} = R$ et le second vers pH 9-10 correspondant à $n_{H^+} = R+2$.

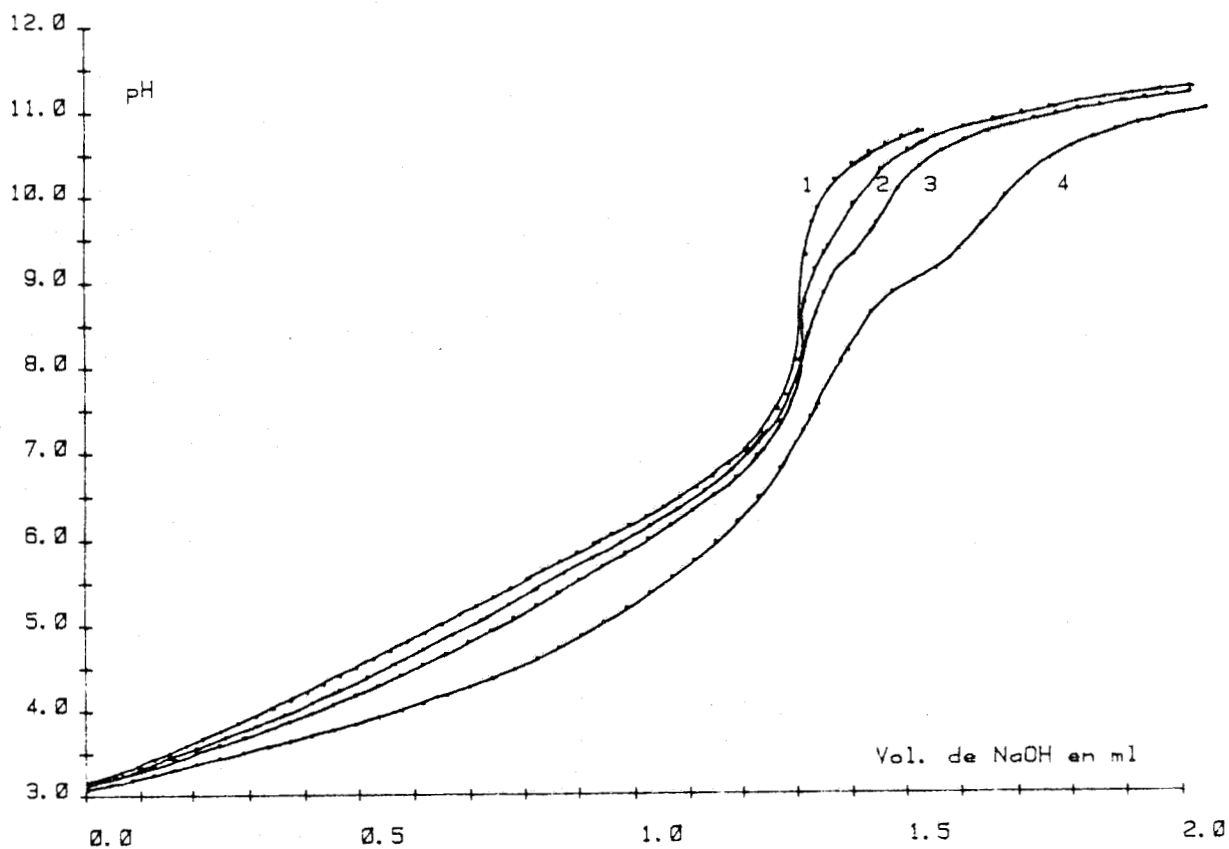


Figure 27

Titration de PNMGluc en absence et en présence de cuivre.

Milieu $NaClO_4$ 0,1 M

[PNMGluc] : $3,3 \cdot 10^{-3}$ m/l ; (1) sans cuivre ; (2) $2 \cdot 10^{-4}$ m/l $Cu(ClO_4)_2$;
 (3) $4 \cdot 10^{-4}$ m/l $Cu(ClO_4)_2$; (4) $1 \cdot 10^{-3}$ m/l $Cu(ClO_4)_2$.

Nous avons fait les mêmes remarques que pour le système PNMGluc : KNO_3 .

En milieu KCl, on observe deux sauts de potentiel : l'un vers pH 7 ($n_{\text{H}^+} = R$), l'autre vers pH 9-10,5 ($n_{\text{H}^+} = R+1$ à $R+2$) (figure 28).

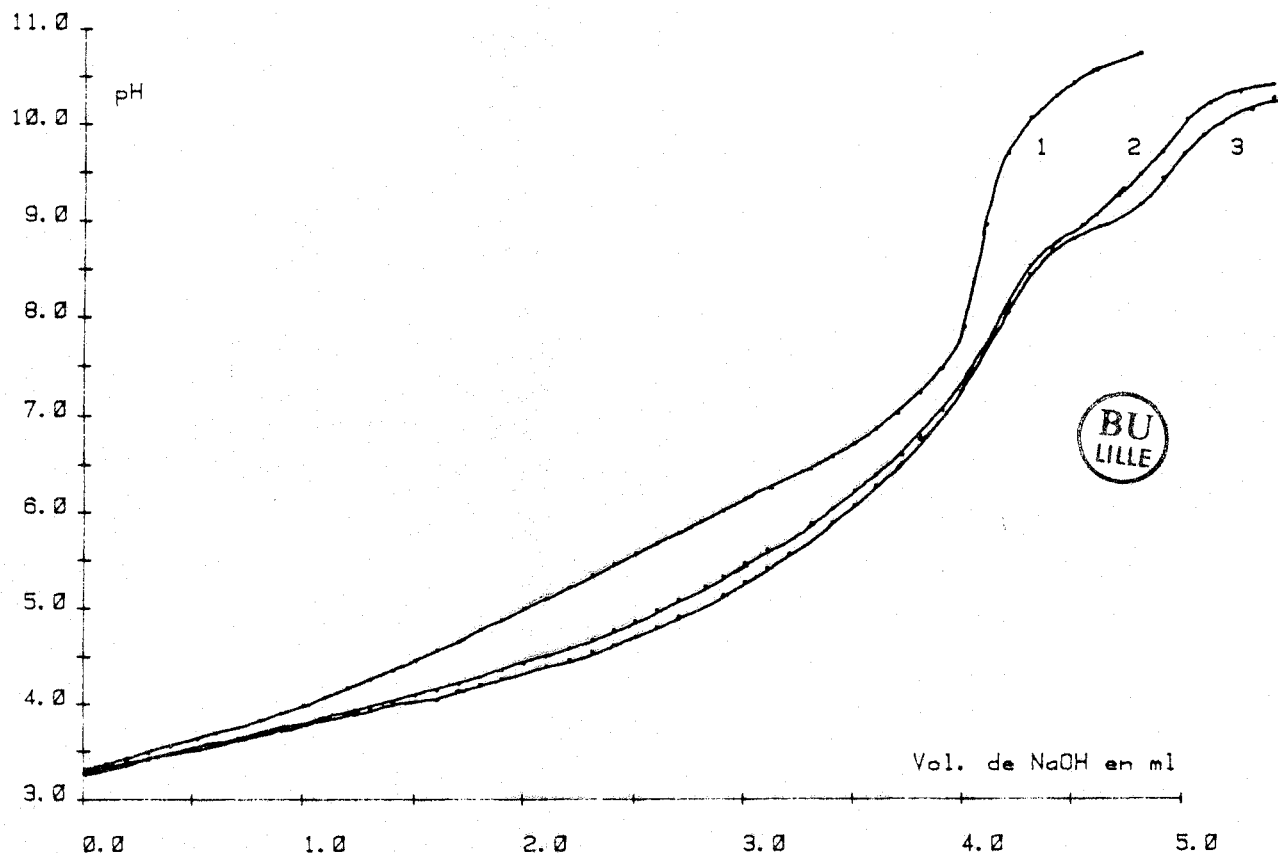


Figure 28

Courbes de titration de PNMGluc
en absence et en présence de cuivre

Milieu KCl 0,4 M

[PNMGluc] : $2,31 \cdot 10^{-3}$ m/l ; (1) sans Cu(II) ; (2) $0,76 \cdot 10^{-3}$ m/l $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$;
(3) $0,57 \cdot 10^{-3}$ m/l $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.

♦ Conductimétrie

La figure 29 amène les remarques suivantes :

- courbe 1 : comportement d'un acide faible : la conductance diminue puis réaugmente.

- courbe 2, 3, 4 : la conductance diminue fortement jusqu'au pH 4,5 : il y a une forte diminution des charges portées par la chaîne. Ceci correspond à la formation des complexes I, I', I'' entre le cuivre et les fonctions

carboxyliques. Après pH 4,5, la conductance augmente légèrement jusqu'au pH 6,5 (fin du premier saut de potentiel en pHmétrie (figure 24)) et reste ensuite sensiblement constante. De pH 9 à pH 10,7, la pente de la courbe augmente fortement ce qui indique la formation d'un complexe chargé, complexe III. Après pH 10,7, nous observons une plus forte augmentation de la pente de la courbe (excès de Na^+ , OH^-).

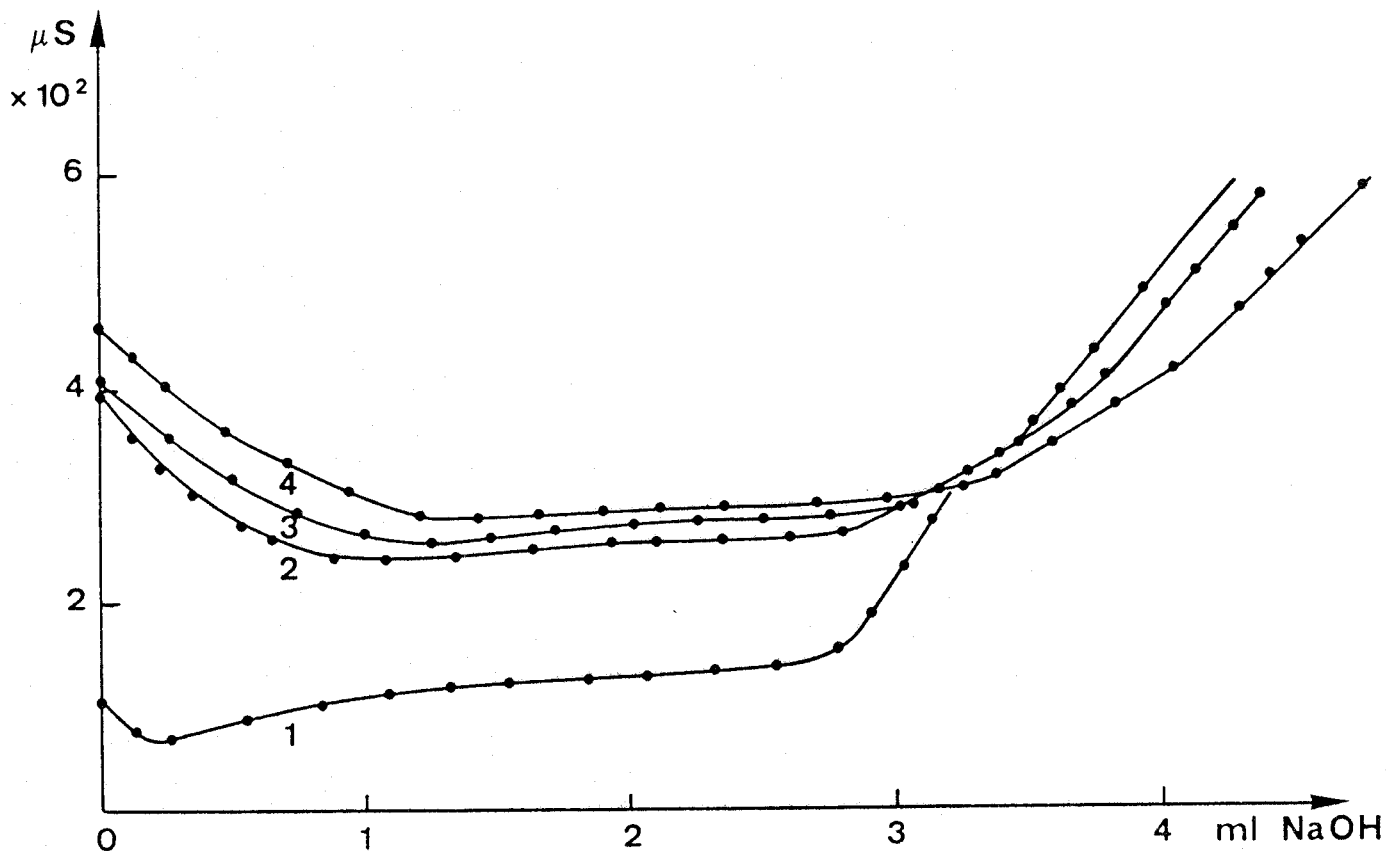


Figure 29

Dosages conductimétriques de PNMglu
en absence et en présence de cuivre.
Les 1,2,3,4 comme pour la figure 24.

Dans tous les cas, cela correspond à $n_{\text{H}^+} = R + 2$.

♦ Electrode spécifique

La figure 30 amène les remarques suivantes :

- Entre pH 3-4, la quantité de Cu(II) libre diminue brusquement (à pH 4, 80% du Cu(II) est lié) et après pH 4,5, il n'y a pratiquement plus de Cu(II) libre.

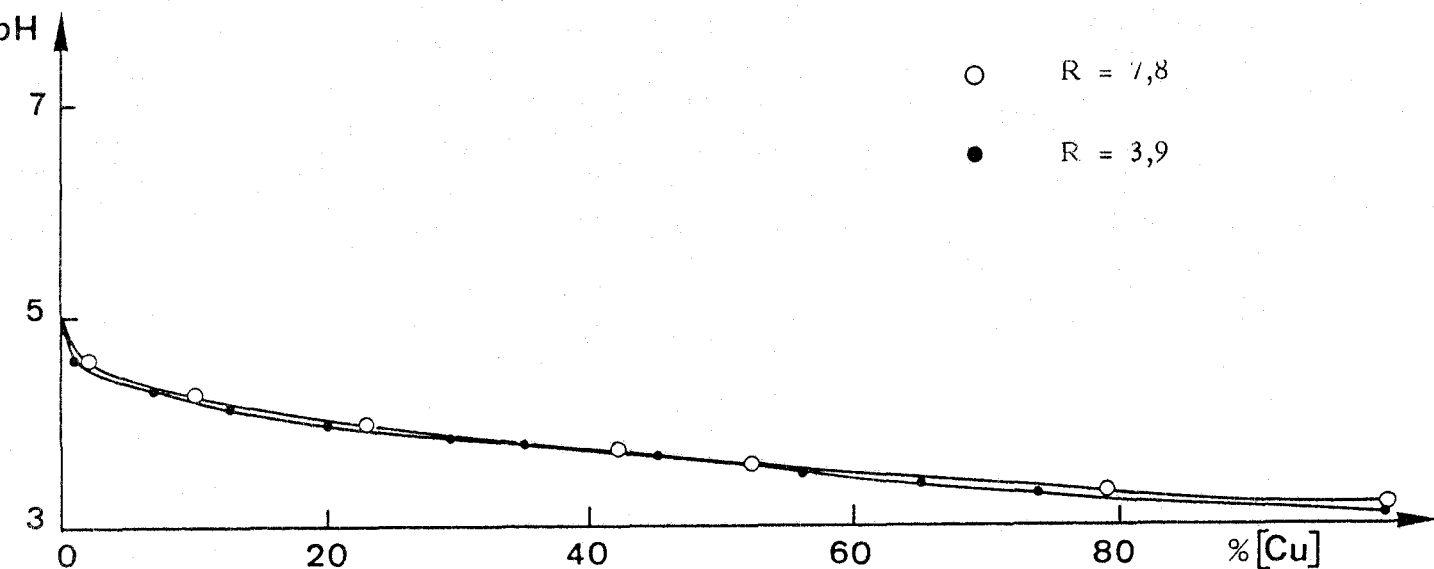


Figure 30

Variation de la fraction de cuivre libre en fonction du pH pour le système PNMGlucuiivre.

-Il n'y a pas de différence entre les rapports 7,8 et 3,9 dans cette zone de pH : la formation du complexe ne dépend pas du rapport.

- La différence entre cette courbe et celle obtenue avec PNMA (figure 21) confirme que la deuxième fonction acide participe à la complexation.

c) Discussion

Tous les complexes formés avant pH 4,5 ne font participer que les fonctions acides :

- complexe I' entre un cuivre et une fonction COOH. Cette fonction peut être en α ou en γ .

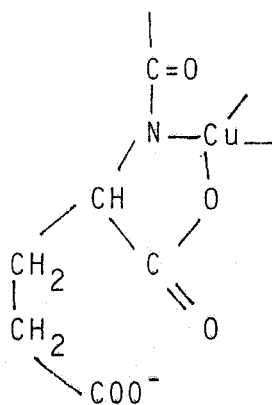
- complexe I entre le cuivre et deux fonctions COOH de deux chaînes latérales différentes comme dans PNMA. Il peut faire participer une ou deux fonctions en α ou en γ .

- complexe I'' entre les deux fonctions acides d'une même chaîne latérale. Ce complexe est celui qui se forme pour la molécule modèle NIBAGlu et l'acide glutarique (8). C'est le plus stable et il entraîne la

formation d'un cycle à 8 chaînons.

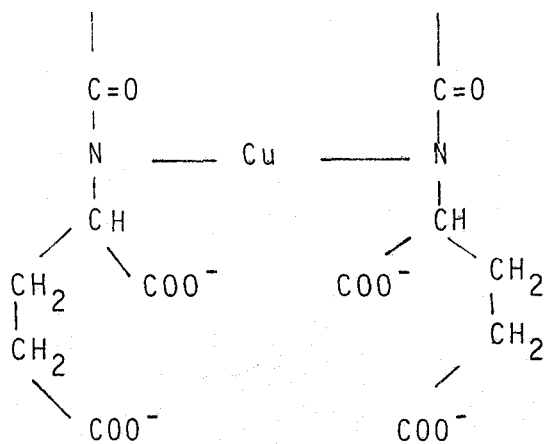
Tous ces complexes expliquent les résultats obtenus en pH métrie, conductimétrie et mesures par électrode spécifique.

Le complexe II correspond à $n_{H^+} = R+1$. Comme dans le cas de PNMA, le complexe le plus probable correspond à la déprotonation de la fonction amide avec formation d'un cycle à 5 chaînons avec le COOH en α (la formation d'un cycle à 7 chaînons avec la fonction COOH en γ est beaucoup moins probable). Il existe de plus une possibilité d'interaction apicale avec le COOH en γ , qui a un effet stabilisant. Nous verrons au chapitre III que ce complexe est optiquement actif.



Le complexe III que se forme à $pH \sim 9$ ($n_{H^+} = R+2$) s'accompagne d'une augmentation de conductance. Il est optiquement inactif (chapitre III).

La structure proposée est la suivante :



3 - PNMA s

L'acide poly N méthacryloyl-L-aspartique a été étudié dans les mêmes conditions que PNMA et PNMGlU, en présence et en absence de sel de fond ou de cuivre, par pHmétrie, conductimétrie et mesure par électrode spécifique.

Les résultats obtenus sont tout à fait semblables à ceux déjà décrits pour PNMGlU.

Le tableau XII donne les valeurs de K_a et n dans différentes conditions de force ionique. Les valeurs de n sont toujours supérieures à celles trouvées pour PNMGlU ce qui correspond à une plus courte distance moyenne entre charge portées par le même résidu.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_1
			0,1 KNO_3	0,1 $NaClO_4$	0,4 KCl
PK_a	6,647	6,708	5,291	5,052	4,844
K_a	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$1,96 \cdot 10^{-7}$	$5,12 \cdot 10^{-6}$	$8,87 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$
n	2,510	2,727	2,494	2,494	2,478

$C_1 : 2,139 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$

$C_2 : 4,538 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$

$C_3 : 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$

$C_4 : 3,58 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$



Tableau XII

La figure 31 présente les courbes de titration de PNMA s en présence de Cu(II) sans sel.

On retrouve ici, en début de titration, un saut de potentiel semblable à celui observé pour PNMGlU, mais beaucoup plus marqué. Comme ce saut de potentiel n'a pas été observé pour PNMA, nous l'attribuons à la présence de la deuxième fonction acide qui permet ici la formation d'un cycle à 7 chaînons plus stable que le cycle à 8 chaînons formé avec PNMGlU.

Les valeurs de pH correspondant à la formation des différents complexes sont données dans le tableau XIII.

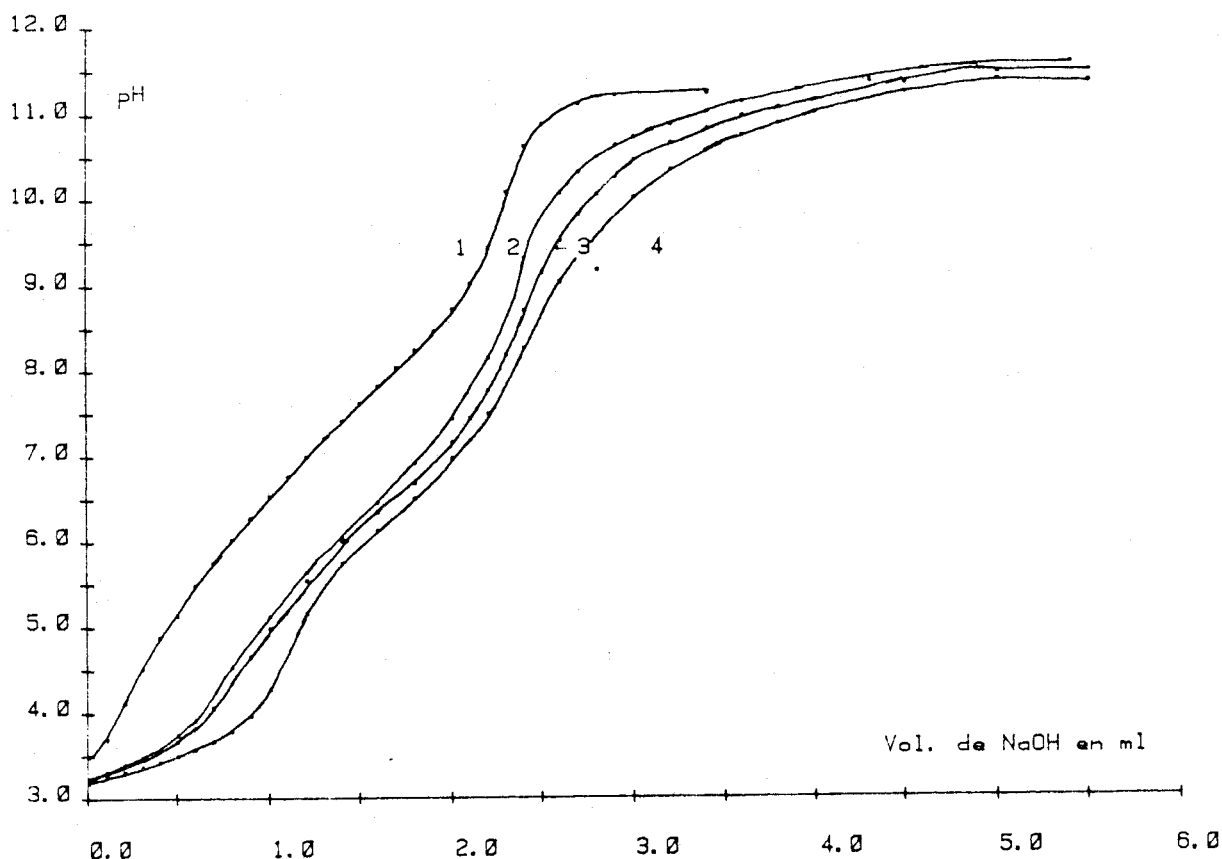


Figure 31

Courbes de titration de PNMA
en absence ou en présence de cuivre

Milieu de force ionique nulle

[PNMA] = $4,54 \cdot 10^{-3}$ m/l

[Cu(ClO₄)₂] : (1) sans Cu(II)

(2) R = 7.7 $1,17 \cdot 10^{-3}$ m/l

(3) R = 6.5 $1,38 \cdot 10^{-3}$ m/l

(4) R = 4.4 $2,04 \cdot 10^{-3}$ m/l

	:	:	:	:	:
	n_{H^+}	R	R + 1	R + 2	:
R	:	:	:	:	:

	7,7	pH : 8,5	10	10,5	:
		:	:	:	:
	6,5	pH : 8	9,5	10,5	:
		:	:	:	:
	4,4	pH : 7,5-8	9,5	10,5	:
		:	:	:	:

Tableau XIII

Comme indiqué ci-dessus, les complexes de type R sont plus stables (pH de formation plus acide). Les complexes R+1 et R+2 se forment également à un pH plus acide que pour PNMGluc. Ici encore, ceci est dû à la différence de longueur de la chaîne latérale.

L'effet de sel sur les courbes de titration de PNMA est tout à fait semblable à celui observé pour PNMGluc. On remarque, comme cidessus, que la formation de tous les complexes est plus facile pour PNMA que pour PNMGluc.

Les dosages conductimétriques apparaissent sur la figure 32.

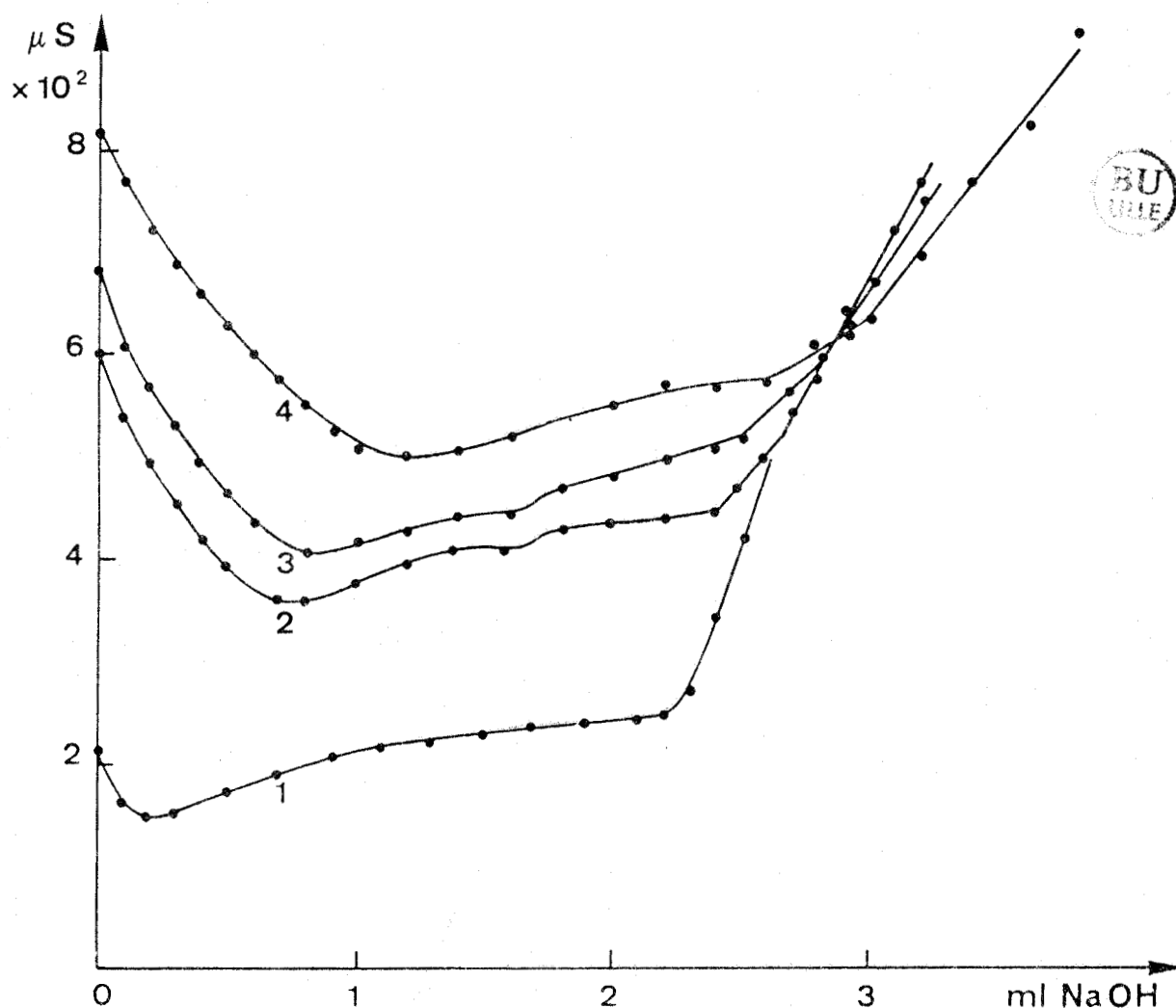


Figure 32

Dosages conductimétriques de PNMA
en absence et en présence de cuivre
Les 1, 2, 3, 4 comme pour la figure 31.

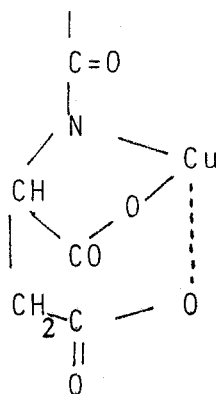
On retrouve ici le comportement d'un acide faible (courbe 1 sans cuivre). Sur les courbes 2, 3 et 4 la conductance est minimum à pH 4,5 (forte consommation de groupes COO^- chargés).

Contrairement au cas de PNMGlu, on observe, surtout aux rapports R élevés, une discontinuité vers pH 6,5 qui est due à un réarrangement du ligand (comme nous le verrons dans l'étude par dichroïsme circulaire). Jusqu'à pH 9, la conductance augmente peu (formation complète du complexe II : R+1). Ensuite, jusque pH 10,5 environ, la pente augmente sensiblement lors de la formation du complexe III. Au delà, l'excès de titrant apporte sa contribution.

Par électrode spécifique, on observe la disparition presque totale de Cu(II) à pH 4,5.

Les complexes proposés sont tout à fait semblables à ceux indiqués pour PNMGlu.

En plus, en raison de la présence de la fonction carboxyl en β , l'interaction apicale est beaucoup plus favorable que dans le cas du PNMGlu. Exemple :



Complexe II

C - THEORIE ET METHODE DE CALCUL DES CONSTANTES DE COMPLEXATION

La méthode de BJERRUM (14) modifiée par GREGOR (8) et Coll pour un polyacide a été utilisée pour calculer les constantes de formation des complexes.

1 - EQUATIONS GENERALES ET DEFINITIONS (15)

Soit : M : groupe central (ion ou molécule)

[M] : concentration de groupe central non complexé

A : ligand

[A] : concentration de ligand non complexé

MA, MA₂, ..., MA_i : série de complexes formés où M+A = MA,

M+A₂ = MA₂, ..., M+A_i = MA_i.

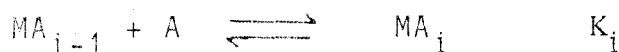
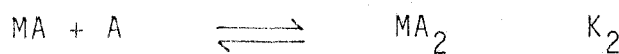
[MA_i] : concentration du ième complexe.

Pour le ième complexe, la constante d'équilibre sera :

$$K_i = \frac{[MA_i]}{[M] [A]^i} = \prod_{j=1}^i k_j \quad (1)$$

où k est la constante de formation pour chaque complexe formé individuellement et par étape (constantes successives de formation)

ex. :



Ainsi, la concentration totale de groupe central, [M]_t sera :

$$[M]_t = [M] + \sum_{i=1}^N [MA_i] \quad (2)$$

où N est la valeur maximale de i,

et la concentration totale de ligand sera :

$$[A]_t = [A] + \sum_{i=1}^N i [MA_i] \quad (3)$$

2 - METHODE DE BJERRUM (14,16)

Le principe de cette méthode est que, si on peut définir le nombre moyen, \bar{n} , de ligands A liés avec le groupe central M en fonction de la concentration de ligand non complexé, il est possible de déterminer les constantes de complexation du système (17).

Par définition, \bar{n} est le rapport de la concentration de ligands complexés sur la concentration totale du groupe central. Par les équations (2) et (3) on a :

$$\bar{n} = \frac{[A]_t - [A]}{[M]_t} = \frac{\sum_{i=1}^N i [MA_i]}{[M] + \sum_{i=1}^N [MA_i]} \quad (4)$$

Par combinaison des équations (4) et (1) et avec élimination de [M], on a :

$$\bar{n} = \frac{K_1[A] + 2K_2[A]^2 + \dots + iK_i[A]^i}{1 + K_1[A] + \dots + K_i[A]^i} = \frac{\sum_{i=1}^N i K_i [A]^i}{1 + \sum_{i=1}^N K_i [A]^i} \quad (5)$$

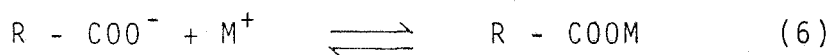
Le diagramme de \bar{n} en fonction de pA (-log [A]) est la "courbe de formation" du système.

A partir de la courbe de formation, on peut déterminer les constantes successives de complexation soit directement en lisant les valeurs de pA à la moitié des valeurs (16) entières successives de \bar{n} , si les constantes sont bien distinctes, soit par méthode d'itération, si elles ne sont pas suffisamment séparées.

3 - MODIFICATIONS DE GREGOR et Coll (8)

Dans le cas où le groupe central, M, est un ion métallique et où les

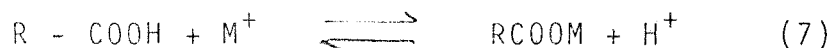
ligands portent des groupes carboxyliques, les constantes de complexation sont les constantes d'équilibre des réactions du type :



réaction d'un carboxylate libre avec le métal. La partie -R peut porter ou non d'autres groupes carboxyliques ou carboxylates.

La constante de complexation, k , d'un acide carboxylique simple, comme elle est définie par la réaction (6), doit être une valeur constante. Mais dans le cas d'un polyacide, qui contient un grand nombre de groupes acides, comme PNMA, PNMGlU, PNMAs, k ne peut rester constante car la réaction (6) implique un net changement de la charge portée par la chaîne polymère ; or il est bien connu que beaucoup de propriétés d'un polymère dépendent de la charge portée.

Par contre, la réaction :



n'implique pas un changement de la charge du polyélectrolyte et la constante d'équilibre doit être constante pour un polyacide aussi bien que pour un monoacide.

La constante d'équilibre de la réaction (7) peut être exprimée sous la forme générale suivante :

$$b_j = \frac{[MA_j] [H^+]}{[MA_{j-1}] [HA]} \quad (8)$$

où $[HA]$ est la concentration de groupes carboxyliques.

Etant donné que la constante de dissociation d'un acide est :

$$K_a = \frac{[H^+] [A]}{[HA]} \quad (9)$$

la relation entre les constantes b_j et K_j est :

$$b_j = K_a k_j \quad (10)$$

où K_a est la constante de dissociation d'un acide pour un acide simple ou la constante apparente de dissociation pour un polyacide.

Pour un acide simple K_a est constante, bien définie et connue ; par conséquent, les constantes de complexation b_j et K_j sont également constantes. L'utilisation de la réaction (6) ou (7) pour la description du système, est peu importante.

Mais dans le cas d'un polyacide, K_a n'est pas constante, mais varie avec le degré de neutralisation, en raison de la variation du potentiel électrostatique de la chaîne (voir chapitre I).

Les variations de K_j seront égales mais en sens inverse de celles de K_a (K_a "constante" de dissociation, K_j constante de formation) puisqu'elles résultent de l'application du même effet (on a en même temps dissociation de H^+ et association du métal).

Par conséquent, b_j reste constante et, ainsi, nous avons une grandeur pour mesurer la complexation.

Pour comparer l'effet de la complexation entre les polyacides et les monoacides, il faudra plutôt comparer les b_j que les K_j .

En faisant certaines transformations, l'équation de BJERRUM peut être exprimée en fonction de b_j :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i B_i \left(\frac{[HA]}{[H^+]}\right)^i}{1 + \sum_{i=1}^N B_i \left(\frac{[HA]}{[H^+]}\right)^i} \quad (11)$$

où :

$$B_i = \prod_{j=1}^i b_j \quad (12)$$

Il apparaît d'après cette équation (11) que, si la courbe de formation est tracée comme \bar{n} en fonction de $P([HA]/[H^+])$, toutes les informations qui pourraient être obtenues par l'équation originale de BJERRUM (Eq (5)) pour K_j sont obtenues d'une manière tout-à-fait analogue pour b_j .

La deuxième modification a été faite en raison de la nature du polymère.

En considérant une solution où la concentration totale de groupements acides (dissociés, associés et complexés) est $[A]_t$ et la concentration totale de l'ion M est $[M]_t$, \bar{n} est donné en suivant l'équation 4, par la relation :

$$\bar{n} = \frac{[A]_t - [HA] - [A]}{[M]_t} \quad (13)$$

où $[HA]$ est la concentration des groupements acides non dissociés, $[A]$ est la concentration de groupements acides dissociés.

La concentration de l'acide non dissocié est égale à :

$$[HA] = [A]_t (1 - \alpha) - [H^+] \quad (14)$$

où α est le degré de neutralisation.

La concentration des ions carboxylates, $[A]$, est liée avec $[HA]$ et $[H^+]$ par la relation qui décrit l'équilibre de dissociation des groupes acides.

Pour un acide simple, la concentration $[A]$ peut être calculée à chaque mesure du pH car la constante de dissociation est bien déterminée et constante ; pour un polyacide, la "constante de dissociation" varie selon le pH.

GREGOR et coll. ont calculé $[A]$ à partir de l'équation modifiée de HENDERSON-HASSELBACH.

$$pH = pK_a - n \log [(1 - \alpha) / \alpha] \quad (15)$$

où K_a et n sont des constantes pour un polyacide à une certaine concentration et force ionique et α est le degré de neutralisation du polyacide.

D'après la relation (15), on montre que :

$$pK_a = pK_0 - (n-1) \log \left[\frac{\alpha}{1-\alpha} \right] \quad (16)$$

$\alpha / 1-\alpha$ exprime le rapport de groupes chargés (dissociés) et non chargés (non dissociés + complexés) (11).

Donc :

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{[A]}{[A]_t - [A]} \quad (17)$$

et l'équation 16 devient :

$$PK_a = PK_0 - (n-1) \log \left(\frac{[A]}{[A]_t - [A]} \right) \quad (18)$$

Une autre façon d'écrire l'équation (18) est :

$$K_a = K_0 \left(\frac{[A]}{[A]_t - [A]} \right)^{n-1} = \frac{[H][A]}{[HA]} \left(\frac{[A]}{[A]_t - [A]} \right)^{n-1} \quad (19)$$

K_a et n sont connus par les titrations en absence du métal complexant. Donc, $[A]$ peut être calculée par une méthode itérative, $[A]_t$, $[H^+]$, $[HA]$ étant connues.

On peut alors calculer le \bar{n} par l'équation 13 et tracer la "courbe de formation".

Les logarithmes des constantes de complexation, $\log b_j$, sont les valeurs de $p([HA]/[H^+])$ à la moitié des valeurs successives entières de \bar{n} , à condition que ces constantes soient bien distinctes. Dans le cas où la séparation n'est pas suffisante la valeur de $p([HA]/[H^+])$ à \bar{n} entière donne une constante moyenne (7). Par exemple, pour une complexation à deux étapes, la valeur de $p([HA]/[H^+])$ à $\bar{n}=1$ est la constante moyenne de la complexation $B_m : b_1 b_2$.

Il apparaît que $B_m^2 = B_2$ lorsque :

$$B_2 = \frac{[MA_2][H^+]^2}{[M][AH]^2}$$

D - RESULTATS ET DISCUSSION

Sur les figures suivantes sont représentées les courbes de formation des complexes polymère-Cu sous différentes conditions.

En principe, l'ensemble des points d'une courbe de formation doit approcher de \bar{n} lorsque les valeurs de $p([AH]/[H^+])$ approchent $-\infty$. Mais dans la région des faibles valeurs de $p(\frac{A^-}{H^+})$ certains inconvénients interviennent. Dans cette région, les valeurs sont obtenues :

a) à degré de neutralisation élevé ($\alpha > 0,8$) où l'équation de H-H est inapplicable, même en absence de Cu(II).

b) à des concentrations en Cu(II) faibles où la diminution de pH, après complexation, n'est pas importante. Par conséquent, l'erreur est importante.

D'autre part, l'adaptation de la méthode de BJERRUM aux polyions est valable à la condition suivante : la valeur de \bar{n} qui correspond à l'équation 13 peut être calculée seulement quand les groupes carboxylates complexés avec l'ion M^{n+} ne participent pas à l'équilibre entre AH et A^- . Ceci est vrai seulement lorsque la charge portée par les carboxylates est compensée après complexation par le groupe M^{n+} ou, autrement dit, lorsque le \bar{n} est inférieur ou égal au nombre total de charges portées par M^{n+} .

Nous ne pouvons pas, donc, utiliser cette méthode pour des complexes de type $M^{n+}(\text{COO}^-)_{n+i}$ ($i > 0$) car nous n'avons aucune idée de la façon avec laquelle ces complexes influencent l'équilibre de dissociation des groupes AH.

Ainsi, dans notre cas, où $M^{n+} = \text{Cu}^{2+}$, l'application de la méthode de GREGOR pour les complexes qui correspondent à $\bar{n} > 2$ est "osée et dangereuse".

Tenant compte de ces considérations, nous avons calculé et présenté sur les tableaux suivants les constantes B_2 , K_2 des complexes polymères-Cu, complexes qui correspondent à $\bar{n} = 2$. Les valeurs pour d'autres polyacides et des petites molécules modèles, tirées de la littérature sont également présentées à fin de comparaison.

1 - PNMA

a) en absence de sel

Sur la figure 33 sont présentées les courbes de formation du système PNMA:Cu en absence de sel et à différentes concentrations en Cu(II).

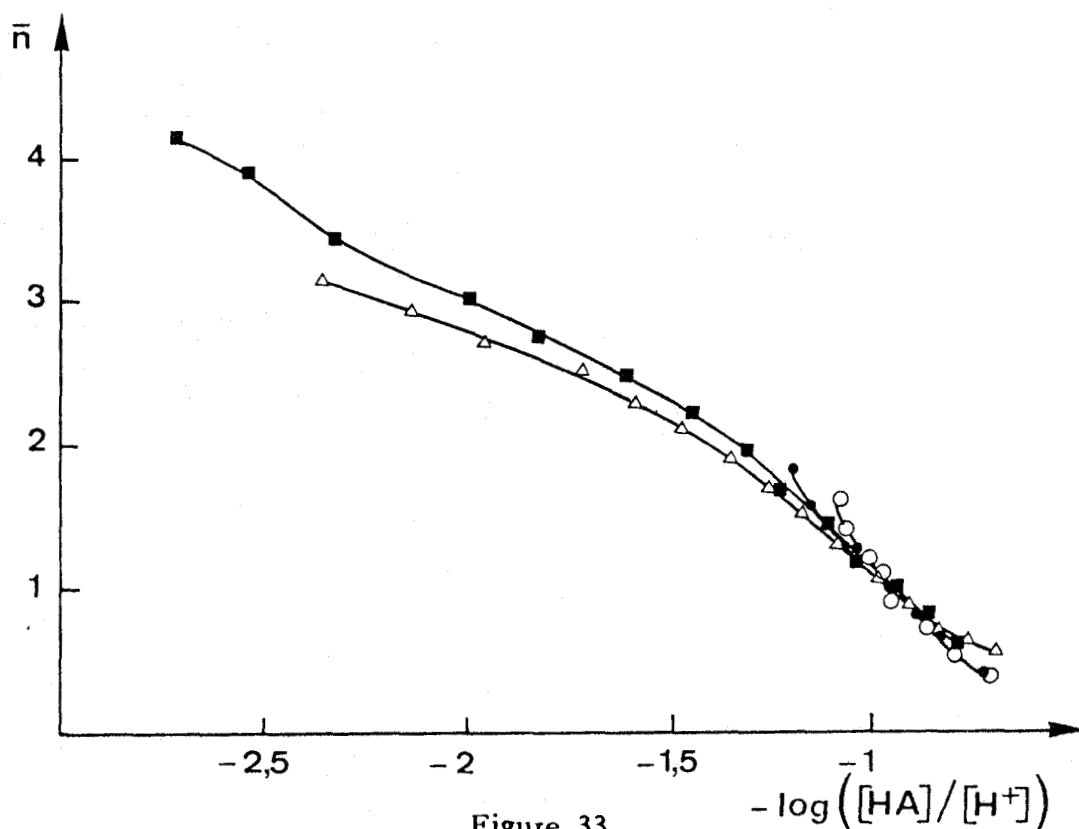


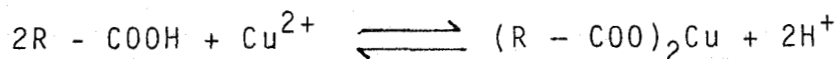
Figure 33
 PNMA + Cu sans sel
 R : (○)2 ; (●)3 ; (Δ)4 ; (■)5

Nous pouvons faire les remarques suivantes:

◇ aucun plateau n'est observé sur ces courbes, pour nous indiquer le nombre de ligands liés avec le Cu(II).

Nous avons simplement observé un changement de pente de la courbe vers $\bar{n} = 2$. La linéarité de la courbe, jusqu'à $\bar{n} = 2$, signifie que les constantes de complexation des étapes individuelle sont voisines ($b_1 \sim b_2$) ou que le deuxième ligand s'attache très facilement pour former le complexe $(\text{COO})_2\text{Cu}$ après formation du complexe $(\text{COO})\text{Cu}^+$.

A cause de la faible séparation des constantes, nous n'avons pas pu les estimer séparément. Nous avons calculé la très importante constante globale de complexation B_2 qui correspond à la réaction :



$$B_2 = b_1 b_2 = B a v^2 \text{ (tableau XIV).}$$

◇ Il y a une bonne superposition des courbes pour les différents rapport R, effet qui nous montre d'une part la validité des constatations que GREGOR avait faites pour adapter la méthode de BJERRUM aux polyions et d'autre part que la complexation ne dépend pas de la concentration en Cu(II).

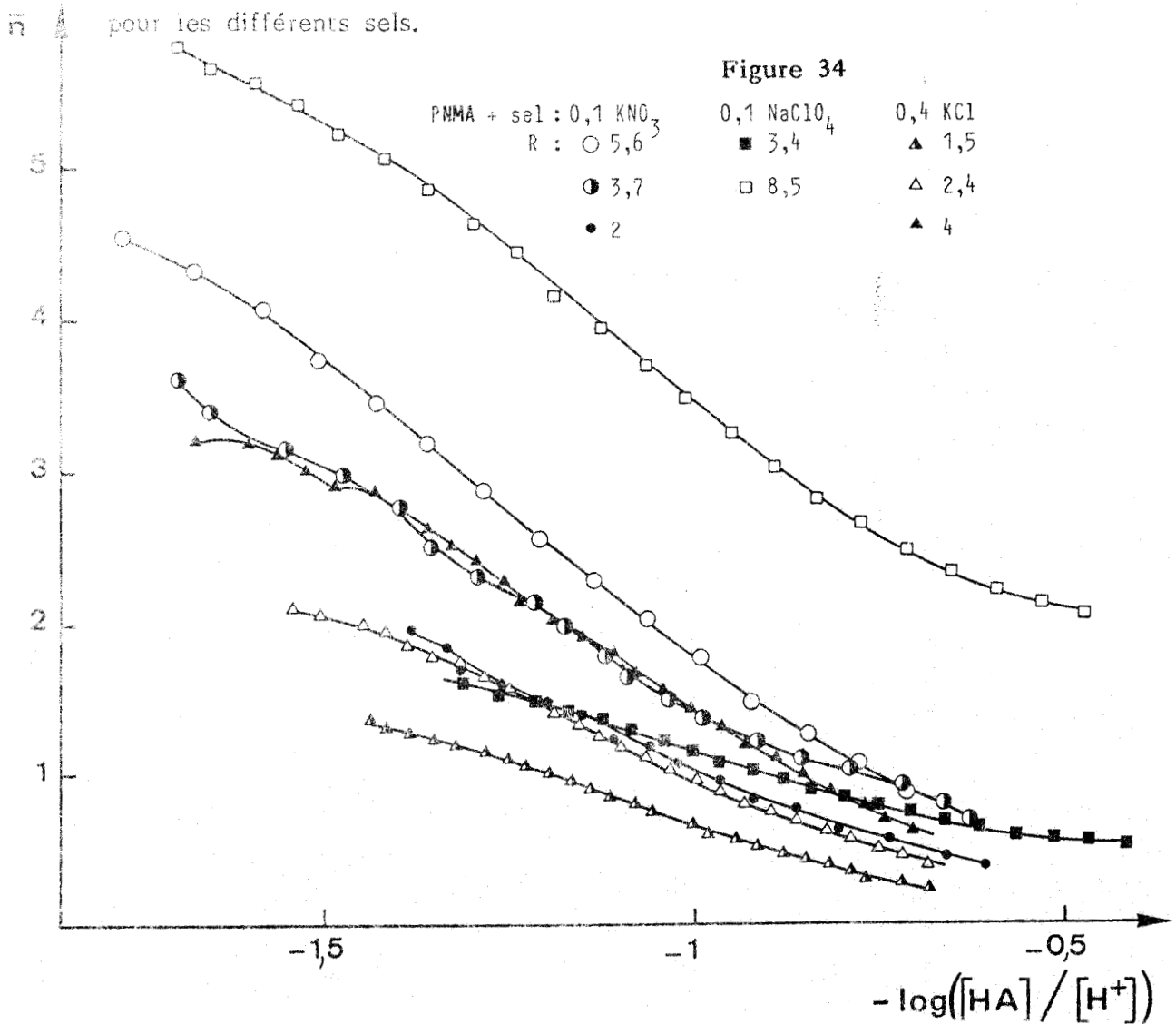
◇ Nous remarquons aussi que à partir de pH ~ 4 , (pH qui correspond à $\bar{n} = 2$, comme nous le verrons plus tard) nous avons la déprotonation des fonctions amides et la formation des complexes qui impliquent ces amides déprotonées.



b) en présence de sel

Pour voir l'influence d'un sel neutre, nous avons tracé les courbes de formation en présence de différents sels (KNO_3 , $NaClO_4$, KCl).

Sur la figure 34, nous présentons les courbes de formation obtenues pour les différents sels.



Contrairement au cas précédent, nous n'avons pas de superposition des courbes de formation. Donc, la complexation dépend de la concentration en Cu(II) dans la solution : une fois que le Cu(II) est fixé sur le polymère après formation du complexe Cu^+COO , la facilité de formation du complexe $\text{Cu}-(\text{COO})_2$ dépend de la disponibilité de COO^- et du rapport R.

Une explication pour ce phénomène peut être que l'addition d'un sel neutre change le mode de fixation des carboxylates avec le Cu. La présence d'un sel diminue l'intensité des répulsions et l'approche des chaînes est plus facile. Donc, nous pouvons avoir des complexes entre motifs fixés sur la même molécule (intrachaine) aussi bien qu'entre motifs situés sur des molécules différentes (interchaînes) (18). Cette approche de chaînes joue un rôle important sur la complexation : plus le rapport diminue, plus les régions complexées se rapprochent entre elle et interfèrent (19).

Autrement dit, dans les solutions où la concentration en Cu(II) est élevée, le cuivre complexé rend le polymère plus compact (20) et l'effet stérique sur la complexation est plus important (21). La possibilité d'obtenir des cycles (chelation) augmente avec l'excès de ligand (rapports R élevés (22)).

Sur le tableau XIV sont rassemblées les constantes de formation pour PNMA dans différentes conditions.

En comparant les valeurs obtenues, nous remarquons que :

- le changement de concentration ne joue pas un rôle important sur les valeurs de B_2 . Les variations observées peuvent être attribuées aux erreurs expérimentales.

- La présence d'un sel neutre provoque un léger changement de la constante de complexation B_2 . Ce résultat est inattendu car la constante B_2 correspond à une réaction qui n'implique pas un changement de la charge du polyélectrolyte.

- Les valeurs de la constante K_2 , constante qui correspond à la réaction :



sont obtenues à partir de B_2 d'après l'équation 10 et ne dépendent que de la force ionique. Il faut remarquer ici que la constante K_2 n'a pas une grande

Concentration PNMA : mole motifs/l	Sel neutre	R	B_2	b_1/b_2	K_2
$3,32 \cdot 10^{-3}$ m/l		2	$1,12 \cdot 10^{-2}$	2,24	$1,17 \cdot 10^{10}$
		4	$1,45 \cdot 10^{-2}$	2	$1,5 \cdot 10^{10}$
$4,05 \cdot 10^{-3}$ m/l		2,2	$2,66 \cdot 10^{-2}$	4,6	$8,89 \cdot 10^9$
		3,8	$3,76 \cdot 10^{-2}$		$1,25 \cdot 10^{10}$
$4,53 \cdot 10^{-3}$ m/l		2	$1,12 \cdot 10^{-2}$	2,59	$3,28 \cdot 10^9$
		3	$1,33 \cdot 10^{-2}$	2,34	$3,9 \cdot 10^9$
		4	$1,03 \cdot 10^{-2}$		$3,01 \cdot 10^9$
		5	$1,22 \cdot 10^{-2}$		$3,57 \cdot 10^9$
$4,02 \cdot 10^{-3}$ m/l	0,1 KNO_3	2,04	$1,26 \cdot 10^{-2}$	5,29	$9,32 \cdot 10^6$
		3,7	$3,19 \cdot 10^{-2}$		$2,37 \cdot 10^7$
		5,6	$3,12 \cdot 10^{-2}$		$2,32 \cdot 10^7$
$3,2 \cdot 10^{-3}$ m/l	0,1 $NaClO_4$	3,2	$8,454 \cdot 10^{-2}$		$1,79 \cdot 10^7$
$3,32 \cdot 10^{-3}$ m/l	0,4 KCl	2,4	$9,03 \cdot 10^{-3}$	1,81	$2,53 \cdot 10^6$
		4	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,51	$5,5 \cdot 10^6$



Tableau XIV

signification lorsqu'elle correspond à l'équation (12).

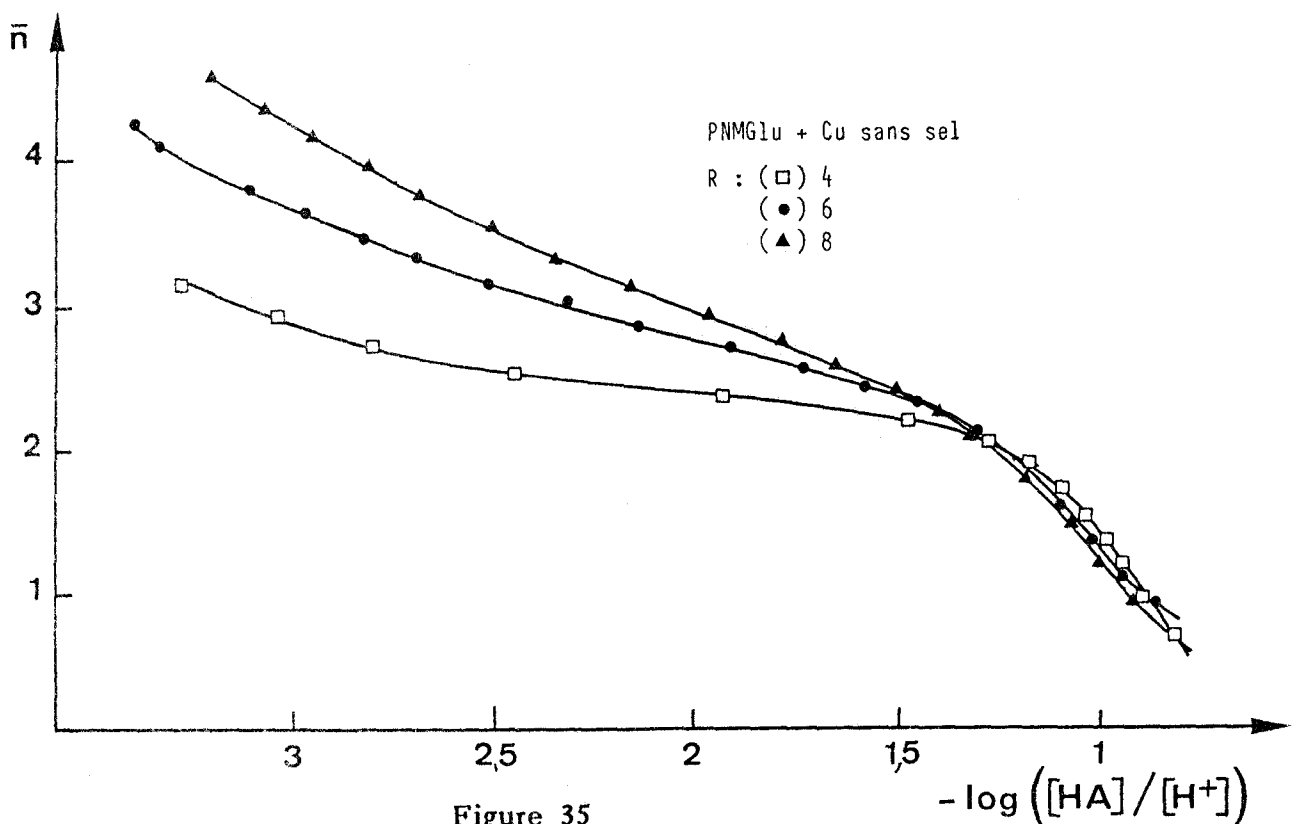
- Les rapports des constantes individuelles, b_1/b_2 , nous montrent aussi l'influence du sel sur la complexation. La légère diminution du rapport b_1/b_2 signifie que le sel influence surtout la deuxième étape (la deuxième fixation) (8).

- Nous remarquons aussi que la présence de Cl^- dans les solutions (milieu KCl) ne provoque pas de perturbation bien que Cl^- soit un ion susceptible de complexer le Cu(II).

2 - PNMGlu

a) en absence de sel

Sur la figure 35 sont représentées les courbes de formation du système PNMGlu:Cu à différents rapports R en absence de sel.



Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- La superposition des courbes de formation pour les différents rapports R jusqu'à $\bar{n} = 2$ est nettement meilleure que pour le système PNMA:Cu.

- La pente des courbes de formation change sensiblement après $\bar{n} = 2$:

elles suggèrent la formation d'un plateau qui correspondrait à $\bar{n} = 3$ pour $R = 4$ et $\bar{n} = 4$ pour les rapports plus élevés.

Ceci laisse supposer l'existence de complexes à plus haut degré de coordination (3 ou 4 carboxylates).

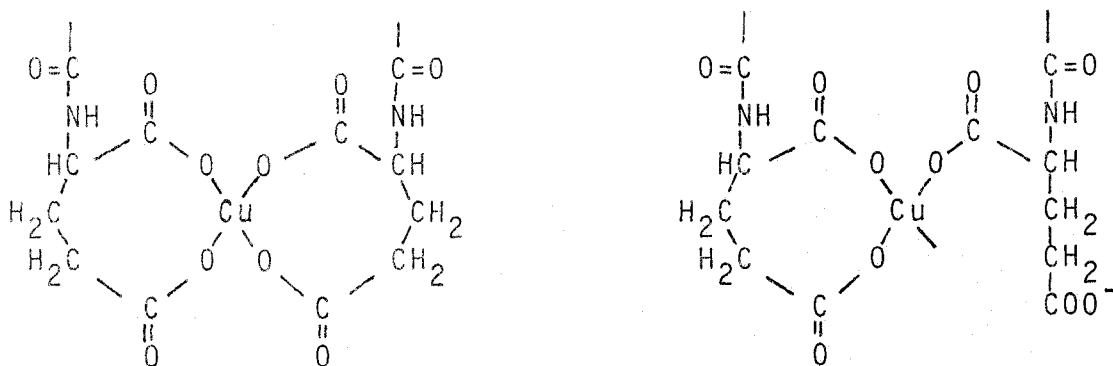
Ce n'est pas inattendu car dans le cas de PNMGlu, nous avons sur le même motif de répétition deux fonctions COOH capables elles-mêmes de former un chélate à 8 chaînons avec le Cu(II) comme l'acide glutarique (3).

Nous avons aussi la possibilité d'interaction en position apicale de la fonction γ -carboxylique dans un complexe formé entre deux COO^- de motifs voisins (6).

Il faut remarquer que l'énorme attraction électrostatique des polyélectrolytes annule les effets stériques et de ce fait, la stabilité des chélatés dépend moins de leur taille (8,21).

Nous avons trouvé dans la littérature mention de complexes assez semblables formés entre le Cu et des systèmes non polymères mais très attractifs : systèmes type cuivre-oxygène-azote (deux cycles à 11 chaînons)(23).

Nous pouvons dire qu'il y a des complexes de type :



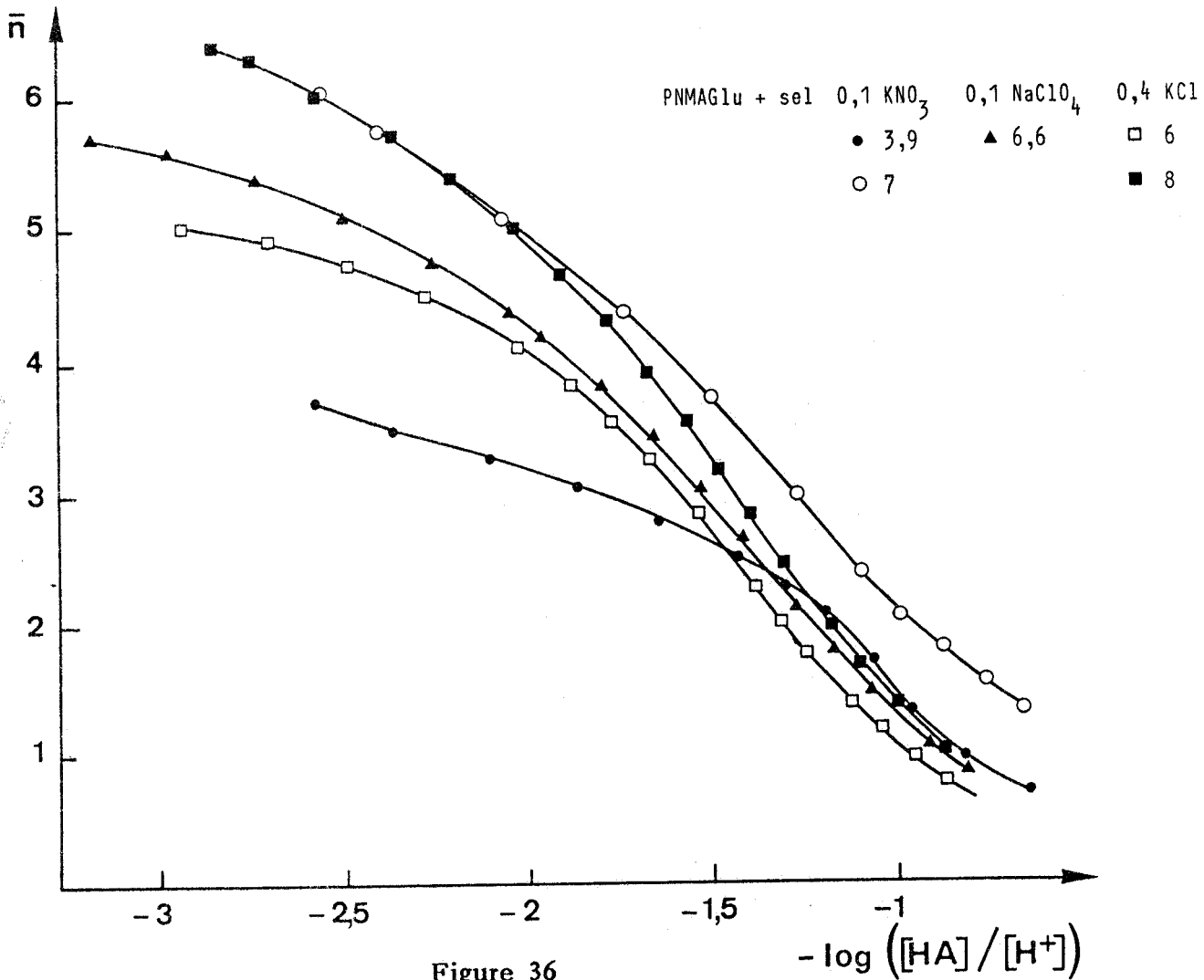
De toutes façons, la méthode de GREGOR seule ne nous permet pas de tirer des renseignements sur les complexes avec $\bar{n} > 2$ (calculer les B_2 , K_2 , etc...) (11,24).

Nous pouvons simplement dire que la formation de ces complexes dépend de la concentration de Cu(II).

Le plateau pour \bar{n} se forme dans la zone de pH où nous savons qu'il y a déjà déprotonation de la fonction amide. Nous avons donc un mélange de complexes.

b) En présence de sel

L'effet de l'addition d'un sel neutre dans les solutions de PNMGluc:Cu sur les courbes de formation des complexes peut être observé sur la figure 36.



- Contrairement aux systèmes étudiés sans sel, nous n'observons aucun plateau et nous ne pouvons pas parler de superposition de courbes pour différents rapports.

Ce système ressemble au système PNMA:Cu avec sel et nous en tirons les mêmes conclusions.

Les constantes de complexation pour les différents systèmes PNMGluc:Cu sont rassemblées dans le tableau XV.

Concentration de PNMAGlu mole motifs/l	Sel	R	B ₂	b ₁ /b ₂	K ₂
2,31 10 ⁻³ m/l		4	1,39 10 ⁻²	2,28	1,59 10 ¹²
		6	1,45 10 ⁻²		1,66 10 ¹²
		8	1,12 10 ⁻²		1,28 10 ¹²
3,25 10 ⁻³ m/l		4,5	1,469 10 ⁻²	3,43	3,90 10 ¹¹
		5	1,469 10 ⁻²		3,90 10 ¹¹
		7	1,864 10 ⁻²		4,95 10 ¹¹
1,75 10 ⁻³ m/l	0,1 KNO ₃	3,89	2,24 10 ⁻²	2,53	7,91 10 ⁸
3,3 10 ⁻³ m/l	0,1 NaClO ₄	6,6	1,73 10 ⁻²		2,17 10 ⁸
2,31 10 ⁻³ m/l	0,4 KCl	6	1,12 10 ⁻²		2,18 10 ⁸
		8	1,35 10 ⁻²		3,07 10 ⁸



Tableau XV

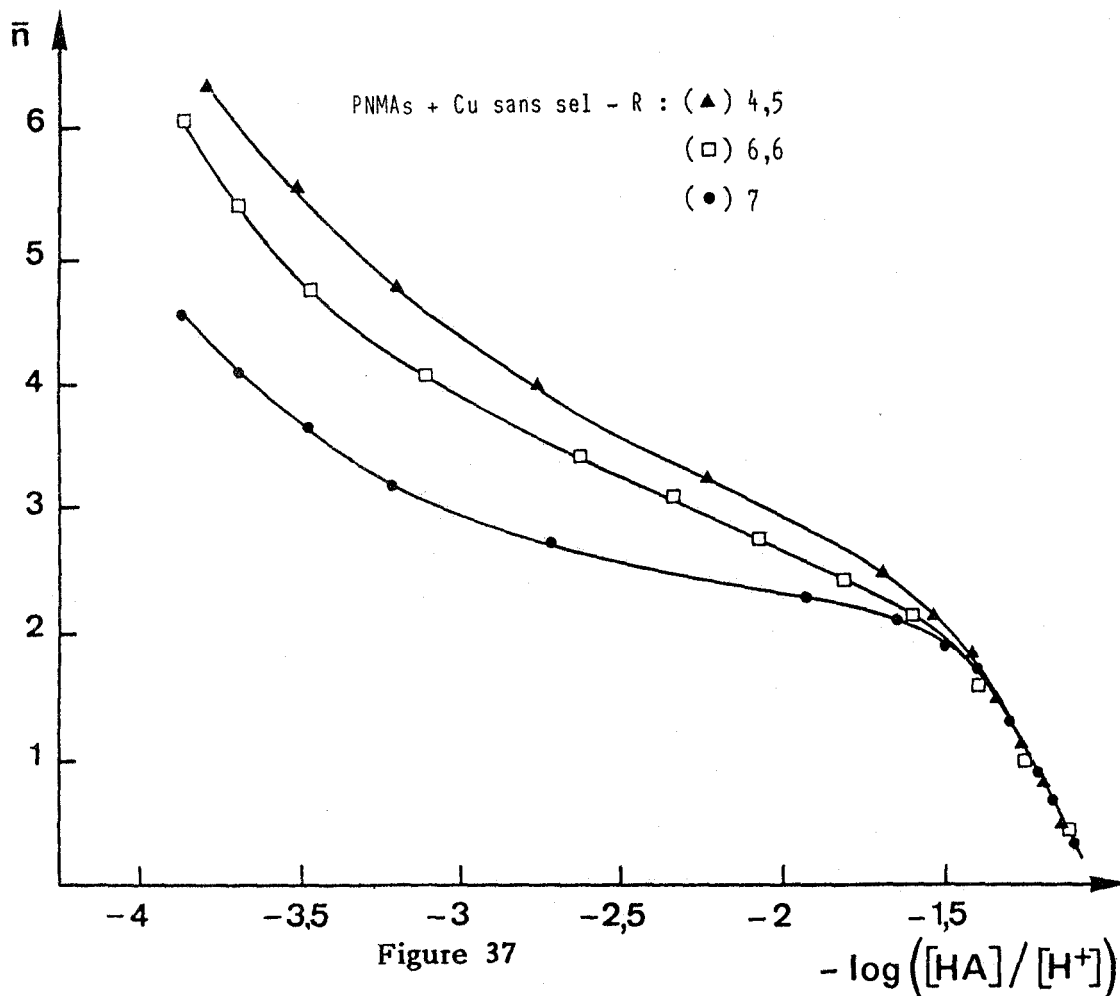
Nous en tirons les mêmes conclusions que pour PNMA.

La seule différence que nous avons trouvée est que les constantes K₂ pour PNMGluc sont plus grandes que celles de PNMA. C'est évidemment

l'effet de la deuxième fonction acide qui existe dans PNMGlu.

3 - P N M A s

Les courbes de formation du système PNMAs:Cu sont présentées sur la figure 37.



Nous pouvons voir une superposition parfaite des différentes courbes de formation jusqu'à $\bar{n} = 2$. Nous observons aussi, que l'on tend vers $\bar{n} = 3$ pour les bas rapports et $\bar{n} = 4$ pour les plus élevés. Nous avons donc, dans ce cas les mêmes effets que pour PNMGlu, c'est-à-dire, la formation de complexes qui impliquent trois ou quatre COO^- . Dans le cas de PNMAs, en plus, la formation de complexes avec le carboxylate de la même chaîne latérale est plus facile car il peut se former un cycle à 7 chaînons comme avec l'acide succinique (25).

L'interaction en position apicale est également plus facile (6) qu'avec PNMGlu.

L'action d'un sel neutre sur la complexation du PNMA avec le Cu(II) est tout à fait semblable aux cas de PNMA et PNMGluc.

Sur le tableau XVI, nous présentons les constantes de complexation des différents systèmes PNMA:Cu.

Concentration de PNMA mole motifs/l	Sel	R	B ₂	b ₁ /b ₂	K ₂
2,02 10 ⁻³ m/l		6	3,6 10 ⁻²	1,64	7,11 10 ¹¹
		8	3,6 10 ⁻²	1,64	7,11 10 ¹¹
4,54 10 ⁻³ m/l		4,5	3,23 10 ⁻³	1,63	8,4 10 ¹⁰
		6,6	3,23 10 ⁻³	1,75	8,4 10 ¹⁰
		7	3,13 10 ⁻³	1,6	8,135 10 ¹⁰
2 10 ⁻³ m/l	0,1 KNO ₃	3	6,88 10 ⁻²	1,61	2,62 10 ⁹
3,58 10 ⁻³ m/l	0,1 NaClO ₄	7	2,63 10 ⁻²	1,67	3,34 10 ⁸
2,14 10 ⁻³ m/l	0,4 KCl	4	2,9 10 ⁻²		1,42 10 ⁸
		8	4,17 10 ⁻²	1,82	2,04 10 ⁸



Tableau XVI

En comparant les différentes valeurs de B₂, nous pouvons remarquer que :

- il y a une diminution de B₂ lorsque la concentration augmente.

L'explication de cette diminution pourrait être que la première étape de la complexation est indépendante de la concentration totale alors que la deuxième étape comme il est montré dans les réf. 10,22,26,27,28, dépend de la "concentration locale effective", c'est-à-dire la concentration de ligands autour du Cu(II) qui est déjà fixé sur le polymère.

Donc, la valeur de B_2 dépendrait de la "concentration locale effective" plutôt que de la concentration totale en COOH ; de même pour les variations que nous observons sur B_2 .

La littérature indique que K_2 est inversement proportionnelle à la première puissance de la concentration en polymère (10,11,18,24).

Les valeurs de constantes que nous avons calculées pour nos systèmes polymère-Cu peuvent être comparées aux valeurs connues pour d'autres polyélectrolytes et petites molécules modèles (tableau XVII).

En faisant la comparaison entre les valeurs de nos polymères et celles présentées sur le tableau XVII, nous pouvons remarquer que :

♦ Lorsque le nombre des chaînons augmente dans un chélate de petites molécules la complexation devient moins forte (comparer les B_2 de l'acide oxalique (chélate à cinq chaînons) à l'acide glutarique (chélate à huit chaînons)).

♦ La différence entre le B_2 de l'acide acétique qui ne forme pas un chélate et de l'acide glutarique qui forme un chélate à huit chaînons est très importante.

♦ Les valeurs obtenues pour les molécules modèles NIBAGlu, NIBAs sont très proches de celles des acides glutarique et succinique. De ceci, nous supposons que les carboxylates nécessaires pour former les complexes $(COO)_2$ Cu sont portés par la même molécule.

♦ Les valeurs de B_2 pour les polymères PNMA, PNMGl, PNMA sont beaucoup plus grandes que celles des molécules modèles et elles approchent les valeurs des petits cycles (oxalate, malonate).

L'explication est que l'attraction électrostatique élevée et dépendant de l'état d'ionisation (20,32) annule l'effet stérique et permet la formation de grands cycles (21,22).

♦ En comparant les valeurs de B_2 de nos polymères avec celles de

Acide (réf.)	Sel	B_2	b_1/b_2	K_2
PAA 0,01 M (8)		$4,2 \cdot 10^{-3}$	2,1	$0,1 \cdot 10^{-9}$
PAA 0,014 M (29)	0,1 KNO_3			$7 \cdot 10^8$
PAA 0,01 M (8)	0,2 $NaNO_3$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	0,76	$3 \cdot 10^7$
PAA (18)	0,15 $NaCl$	$2,5 \cdot 10^{-4}$		$6,31 \cdot 10^6$
PMA $1,73 \cdot 10^{-3}$ M (10)	0,1 $NaNO_3$	$2,5 \cdot 10^{-4}$		
PMA $1,197 \cdot 10^{-3}$ M (10)	0,1 $NaNO_3$	$6,3 \cdot 10^{-5}$		
PGA $5 \cdot 10^{-3}$ M (30)	0,1 $NaSO_4$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	1,44	$1,45 \cdot 10^7$
Acétique* (8)		$3,16 \cdot 10^{-7}$	14	$5,5 \cdot 10^2$
Acétique (31)	1 $NaClO_4$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	4,5	$4,4 \cdot 10^2$
Oxalique (8)		10^3		10^8
Malonique 10^{-3} M (8)		$1,82 \cdot 10^{-3}$		$3,47 \cdot 10^5$
Malonique 10^{-3} M (33)	0,1 KNO_3			$5,4 \cdot 10^7$
Succinique (8)		10^{-5}		10^4
Glutarique 10^{-2} M (8)		$1,74 \cdot 10^{-6}$	13	$7,24 \cdot 10^3$
Glutarique (8)	0,2 $NaNO_3$	$2,5 \cdot 10^{-6}$		$4,4 \cdot 10^3$
NIBA**	0,1 $NaClO_4$	$2,77 \cdot 10^{-3}$		10,3
NIBGlu	0,1 $NaClO_4$	$2,2 \cdot 10^{-6}$		205 (\pm 20)
NIBAs	0,1 $NaClO_4$	$2,37 \cdot 10^{-6}$		75 (\pm 50)



* Pour acide acétique, on a $B_1 = 2,14 \cdot 10^{-3}$ et $K_1 = 88$
 ** Pour NIBA, nous avons donné les valeurs de B_1 et K_1 .

Tableau XVII

PMA, PAA et PGA, nous remarquons que la complexation est plus forte même en présence d'un sel.

Ceci peut être expliqué par le fait que la chaîne latérale de nos polymères est beaucoup plus longue : le site de complexation est donc plus loin de la chaîne. De ce fait, les interactions électrostatiques sont relativement faibles (22). L'effet stérique est également moins fort pour des chélates à 18 chaînons que pour des chélates à 8 chaînons (PMA, PAA).

♦ Les valeurs de B_2 pour PNMA et PNMGluc sont plus grandes que pour PNMA. Le deuxième -COOH joue un rôle soit par sa participation dans les complexes, soit par le fait que la charge négative de la chaîne est plus grande et que l'attraction des ions Cu(II) est plus forte.

CONCLUSION

L'interaction des PNMA, PNMGluc et PNMA avec le cuivre procède en trois étapes, suivant l'augmentation du pH.

A) pH < 4 - 5

Dans cette région, nous avons la formation des complexes seulement avec les fonctions acides. Pour ces complexes, nous remarquons que :

- D'après les courbes de formation, plus de deux fonctions COOH participent à la formation des complexes de type $[\text{Cu}(\text{COO})_n]^{-(n-2)}$. Les complexes avec $n > 2$ sont favorisés pour PNMGluc et PNMA à cause de la deuxième fonction acide sur le même résidu.

- Après comparaison avec la stabilité des autres polyacides (PMA, PAA), les molécules modèles et les autres mono ou di-acides de faible masse moléculaire, nous pouvons conclure que nous avons des complexes plus stables pour deux raisons :

- a) les sites de complexations sont loin de la chaîne principale, il y a donc moins d'interactions par les charges portées par les chaînes,
- b) il y a formation de grands cycles et donc moins d'effet stérique. On approche alors la stabilité des petits cycles.

- La stabilité de complexes dépend de la concentration du métal.

B) $5 < \text{pH} < 9$

Il y a formation d'un complexe qui implique la libération d'un proton supplémentaire par Cu(II) (complexe II). Pour ce complexe, nous pouvons dire que :

- Il implique la déprotonation d'une fonction amide (la seule fonction qu'on peut déprotoner dans cette zone de pH).

- Sa formation dépend de la force ionique : il se forme plus facilement en présence d'un sel neutre. On peut l'expliquer par une augmentation de l'acidité de l'amide (diminution du pK).

- Il se forme avant la formation totale des complexes de la première étape.

- Il est favorisé aux petits rapports R. On peut l'expliquer de la façon suivante : le complexe I a pour rôle de fixer le Cu(II) et d'empêcher sa précipitation ultérieure sous forme d'hydroxyde. Le cuivre est d'autant mieux fixé qu'il est en présence d'un champ électrostatique important dû aux charges COO^- non complexées, ce qui est obtenu à rapport R élevé (A l'inverse, ceci explique la précipitation de l'hydroxyde de cuivre dans le cas de la molécule modèle).

Donc pour les rapports élevés, le passage au complexe II est plus difficile.

C) $\text{pH} < 10,5$

Ce complexe qui se forme complètement vers pH:10,5 implique la libération de deux protons supplémentaires.

- Cela signifie soit la déprotonation de la deuxième fonction amide, soit celle d'une molécule d'eau,

- Sa formation est indépendante du rapport.

- Sa facilité de formation dépend de la force ionique.
- Les domaines de formation des complexes II et III se superposent en partie.

Pour les molécules modèles, il n'y a qu'une sorte de complexe uniquement avec les fonctions acides.

- Il y a précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ avant la déprotonation de la fonction amide.
- Il y a formation de chélates pour les complexes NIBAGlu:Cu, NIBAs:Cu.
- Il y a formation d'un complexe $[(\text{COO})\text{Cu}]^+$ pour NIBA.

En ce qui concerne la structure des complexes plus de renseignements seront obtenus par des méthodes d'études spectroscopiques : U.V. visible, dichroïsme circulaire, (R.M.N. du carbone 13), R.P.E.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'étude potentiométrique est réalisée dans une cellule Pyrex à double paroi, permettant la circulation d'un fluide thermorégulé. La cellule est munie d'un couvercle étanche sur lequel ont été soudés des rodages coniques qui supportent les organes de mesure : les électrodes, le système de barbotage de l'azote, la burette pour l'introduction de la solution de soude (NaOH).

Les titrations sont faites à 25° C, en milieu de force ionique variable, de I=0 à 0,4 M, assurée par KNO_3 , NaClO_4 ou KCl.

Les variations de pH ont été lues sur un pHmètre de type Radiometer PHM 65, calibré en concentration d'ion hydrogène.

Les concentrations de Cu(II) libre dans les solutions ont été déterminées avec une électrode sélective au cuivre PCu reliée à un potentiomètre TACUSSEL MINISIS 6000. Les mesures ont été faites en présence de KNO_3 0,1 M.

Les mesures de conductance de solution ont été effectuées avec une électrode TACUSSEL CM 02/55 combinée à un conductimètre TACUSSEL, à force ionique I=0. Enfin, toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau

distillée.

Le titre de la soude utilisée a été déterminé par titration avec l'acide oxalique. Nous avons utilisé des solutions 0,04 à 0,25 N en NaOH.

Le perchlorate de cuivre $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA) a été utilisé pour la préparation des solutions de Cu(II). Le titre exact des solutions stock a été déterminé par titration.

--oooOooo--

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--00000000--

- 1) M. WOZNIAK, G. NOWOGROCKI
Talanta 25, 633 (1978)
- 2) M. WOZNIAK, J. CANONNE, G. NOWOGROCKI
J. Chem. Soc. Dalton, 2419 (1981)
- 3) J.C. FENYO, J. BEAUMAIS, E. SELEGNY, M. PETIT-RAMEL, R.P. MARTIN
J. Chem. Phys. 70, 300 (1973)
- 4) J.W. BUNTING, K.M. THONG
Can. J. Chem. 48, 1654 (1970)
- 5) J.H. RITSMA
Rec. J. Royal Netherlandes Chem. Soc. 94, 210 (1975)
- 6) I. NAGYPAL, A. GERGELY, E. FARKAS
J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 699 (1974)
- 7) W.M. ANSPACH, J.A. MARINSKY
J. Phys. Chem. 79, 433 (1975)
- 8) H.P. GREGOR, L.B. LUTTINGER, E.M. LOEBL
J. Phys. Chem. 59, 34 (1955)
- 9) J.A. MARINSKY "Ion Exchange and Solvent Extraction - A Series of Advance" Vol. IV - J.A. MARINSKY et Y. MARCUS, Ed Marcel Dekker, N.Y. (1973) Chap. 5.
- 10) M. MANDEL, J.C. LEYTE
J. Polym. Sci., Part A, 2, 2883 (1964)

- 11) F.T. WALL, S.J. GILL
J. Phys. Chem. 58, 1128 (1954)
- 12) C. METHENITIS, J. MORCELLET-SAUVAGE, M. MORCELLET
Polymer. Bull. 12, 133 (1984)
- 13) R.B. MARTIN
"Metal Ions in Biological Systems" Chap. 4, volume 1
Ed. H. SIEGEL
Marcel Dekker N.Y. (1974)
- 14) J. BJERRUM
"Metal Ammine Formation in Aqueous Solution"
P. HAASE and Son, Copenhagen (1941)
- 15) H. MORAWETZ
Adv. Polym. Sci. 1, 1 (1960)
- 16) F.J.C. ROSSOTTI, H. ROSSOTTI
"The Determination of Stability Constants"
Mc GRAW-HILL Book Company, INC. Chapitre 5 (1961)
- 17) J.C. SULLIVAN, J.C. HINDMAN
J. Am. Chem. Soc. 74, 6091 (1952)
- 18) K. YAMAOKA, T. MASUJIMA
Bull. Chem. Soc. Jpn 52, 1819 (1970)
- 19) A.M. KOTLIAR, H. MORAWETZ
J. Am. Chem. Soc. 77, 3692 (1955)
- 20) N. IMAI, J.A. MARINSKY
Macromolécules 13, 275 (1980)
- 21) J.J. O'NEILL, E.M. LOEBL, A.Y. KANDANIAN, H. MORAWETZ
J. Polym. Sci. Part. A, 3, 4021 (1965)

- 22) H. MORAWETZ, E. SAMMAK
J. Phys. Chem., 61, 1357 (1957)
- 23) R.A. KOLINSKI, J. MROZINSKI
Polyedron 2, 1217 (1983)
- 24) J.V. McLAREN, J.D. WATTS, A. GILBERT
J. Polym. Sci. Part. C, 16 1903 (1967)
- 25) A. Mc AULEY, G.H. NANCOLLAS, K. TORRANCE
Inorg. Chem. 6, 136 (1967)
- 26) E. TSUCHIDA, H. NISHIDE
Adv. Polym. Sci. 24, 1 (1977)
- 27) T.E. EDMONDS, P.U. GUOGANG, T.S. WEST
Analytica Chimica Acta 129, 69 (1981)
- 28) S.L. DAVYDOVA, N.A. PLATE
Coordination Chemistry Reviews 16, 195 (1975)
- 29) J.A. MARINSKY, N. IMAI, M.C. LIM
Israel J. Chem. 11, 601 (1973)
- 30) M. KOIDE, E. TSUCHIDA
Makromol. Chem. 182, 359 (1981)
- 31) S. FRONAEUS
Acta Chem. Scand. 5, 859 (1951)
- 32) J. MARINSKY
J. Phys. Chem. 86, 3318 (1982)
- 33) E. GELLES, G.H. NANCOLLAS
J. Chem. Soc. 4847 (1956)



CHAPITRE III

**ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MOLECULES MODELES
ET DES POLYMERES COMPLEXES PAR LE CUIVRE
ET LE PALLADIUM**

A - RAPPELS THEORIQUES

I) ETUDE THEORIQUE DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES DES CHROMOPHORES DU LIGAND (1) (2)

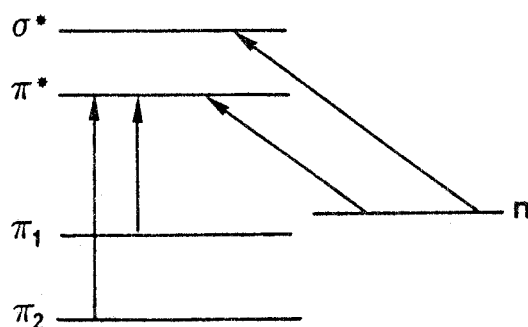
L'absorption de l'énergie de la lumière pour un composé organique dans l'ultra-violet et le visible implique le passage des électrons des orbitales σ , π et n de l'état fondamental à des états excités.

Les molécules qui nous intéressent, contiennent les groupements chromophores suivants :

- la fonction amide
- la fonction acide

Les chromophores symétriques sont optiquement inactifs, mais placés dans un environnement moléculaire asymétrique, ils deviennent optiquement actifs.

Le diagramme énergétique suivant correspond au chromophore amide.



Dans les groupements amides et acides, l'interaction entre les électrons non liants de l'oxygène ou de l'azote et les orbitales π du groupement carbonyle a pour effet d'augmenter l'énergie de l'orbitale antiliante π^* et de séparer l'orbitale π liante en deux nouvelles

orbitales, π_1 et π_2 . Les transitions dans la région 230-160 nm sont les suivantes :

Dans le chromophore amide :

- une transition $n \rightarrow \pi^*$ d'un électron d'une orbitale $2p_y$ non liante de l'oxygène vers l'orbitale antiliante π^* ($\lambda_{\max} \sim 220$ nm).

- deux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$: la première, $\pi_1 \rightarrow \pi^*$ à $\lambda_{\max} = 190$ nm et la seconde, $\pi_2 \rightarrow \pi^*$, à $\lambda_{\max} = 160$ nm qui est difficilement accessible.

- une transition $n \rightarrow \sigma^*$ de RYDBERG relative aux électrons d'orbitales non liantes $2p_y$ de l'oxygène vers une orbitale antiliante σ^* ($3s$), également difficilement accessible.

Dans le chromophore acide :

- une transition $n \rightarrow \pi^*$ située vers 207 nm. La longueur d'onde, l'intensité et le signe de l'effet Cotton varient souvent avec le pH du milieu.

- une transition $\pi_1 \rightarrow \pi^*$ située approximativement à 170 nm mais qui est difficilement observable.

II) ETUDE THEORIQUE DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

DANS LES COMPLEXES METALLIQUES

a) Transitions électroniques du métal

Dans un ion métallique libre, les cinq orbitales d sont énergiquement équivalentes (elles sont dégénérées). Mais en présence de ligands chargés négativement, créant un champ électrique autour d'eux (champ des ligands), cette dégénérescence se lève et les orbitales ne sont plus équivalentes.

Le résultat de l'interaction du champ des ligands est la différenciation de l'énergie des orbitales d en deux ou plusieurs états non

équivalents. Cet effet dépend de la disposition des ligands autour du cation métallique. Autrement dit, l'éclatement des niveaux d'énergie de l'ion complexé est une mesure de la symétrie de son environnement chimique (3,4).

Les complexes du Cu(II) et du Pd(II) que nous avons étudiés, présentent une symétrie de type D_{4h} .

La figure 38 montre le diagramme énergétique de la différenciation des orbitales d pour une symétrie D_{4h} (5).

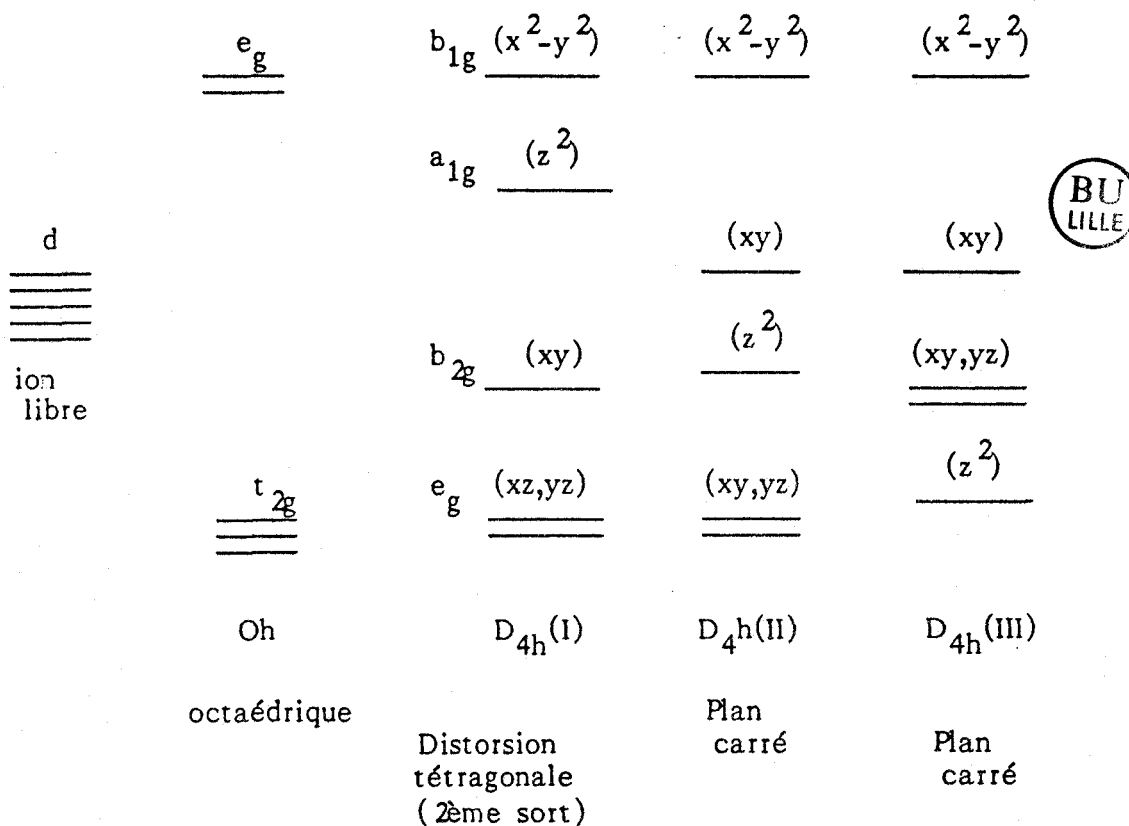


Figure 38

Transitions électroniques dans le Cu(II)

Il est généralement considéré (6,7,8,9) pour les complexes avec comme donneurs les atomes N et O (aminoacides, peptides,...) que l'ordre des orbitales 3d du cuivre est le suivant :

$$yz \approx xz < xy < z^2 < x^2-y^2 \quad [(fig\ 38)\ D_{4h}(I)]$$

Pour la symétrie D_{4h} , cet ordre est représenté par :

$$eg < b_{2g} < a_{1g} < b_{1g}$$

Dans le système d^9 du cuivre (II), les trois transitions d-d sont par ordre d'énergie croissant, les suivantes :

$$B_{1g} \leftarrow A_{1g} < B_{1g} \leftarrow B_{2g} < B_{1g} \leftarrow E_g$$

$$A < B < E$$

appelées transitions A, B et E respectivement (9). Une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie dxz , dyz est possible lorsqu'une diminution de symétrie du complexe intervient (cas de la symétrie D_{4h}). La transition E est alors constituée de deux composantes (8,9) :

$$B_{1g} \leftarrow E_g^a < B_{1g} \leftarrow E_g^b$$

où $E^a < E^b$.

Dans ce système, la transition A ($B_{1g} \rightarrow A_{1g}$) est optiquement inactive (magnétiquement interdite).

Transitions électroniques dans le Pd(II)

Les orbitales 4d du Pd(II) ont des énergies voisines difficilement discernables à cause de leur petite séparation. De plus, aux faibles longueurs d'onde, elles se superposent avec les transitions de transfert d'électrons (10,11,12).

Ces orbitales sont classées par ordre d'énergie croissante :

$$z^2 < xz \approx yz < xy < x^2 - y^2 \quad \text{[(fig 38) } D_{4h} \text{ (III)]}$$

Pour la symétrie D_{4h} , l'ordre est représenté par :

$$a_{1g} < eg < b_{2g} < b_{1g}$$

Les trois transitions d-d sont classées par ordre d'énergie croissante (5) :

$$b_{2g} \rightarrow b_{1g}(A_{1g} \rightarrow A_{2g}) < e_g \rightarrow b_{1g}(A_{1g} \rightarrow E_g) < a_{1g} \rightarrow b_{1g}(A_{1g} \rightarrow B_{1g})$$

ou $A < E < B$.

La transition A est interdite. De plus, une diminution de la symétrie du complexe lève la dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales dxz, dyz et provoque le dédoublement de la transition E en deux composantes Γ_a et Γ_b d'énergie $\Gamma_a(E) < \Gamma_b(E)$ (13).

b) Transitions électroniques par transfert de charge (14)

Aux transitions électroniques du métal où l'électron se déplace entre les orbitales d, s'ajoutent des transitions dans lesquelles nous avons des transferts électroniques d'une orbitale localisée sur le ligand vers une orbitale localisée sur le métal ($L \rightarrow M$) et vice versa ($M \rightarrow L$). Dans ce cas, la distribution de la charge est différente à l'état fondamental et à l'état excité d'où l'expression "transition par transfert de charge".

Les énergies de ces transitions sont généralement beaucoup plus élevées que celles des transitions d-d ; elles se situent à l'extrême bleu de la région visible ou dans l'ultra-violet.

Toutes les transitions par transfert de charge sont permises, les bandes sont très intenses (leurs coefficients d'extinction molaire (ϵ) sont de l'ordre de 10^3 à 10^4 mole⁻¹ . l.cm⁻¹, ou plus).

Ce fait, associé à la différence d'énergie (longueur d'onde) permet de distinguer l'absorption due aux transferts de charges des absorptions dues aux transitions d-d pour lesquelles ϵ est généralement inférieur à 10^3 .

III - ETUDE EN DICHROISME CIRCULAIRE

a) Rappels théoriques (13,15,16)

Une lumière linéairement polarisée peut être considérée comme la combinaison de deux composantes circulairement polarisées de gauche et droite.

Lorsque cette lumière traverse un milieu transparent contenant des chromophores optiquement actifs, l'indice de réfraction est différent pour chacune de ses composantes. Une fois que la lumière a traversé le milieu, cette différence d'indice a provoqué une rotation du plan de la polarisation de la lumière qui est toujours linéairement polarisée d'un angle α .

Si la fréquence de la radiation tombe dans la région où le chromophore absorbe, non seulement les indices de réfraction, mais les coefficients d'extinction sont différents. Donc, la lumière sortant du milieu est en plus une lumière elliptiquement polarisée (fig 39). Ce phénomène de différence d'absorption est défini comme dichroïsme circulaire.

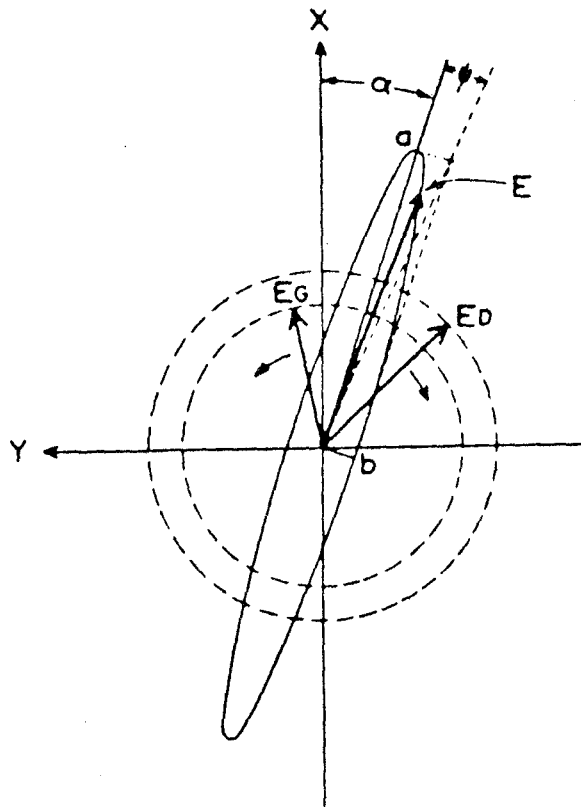


Figure 39

L'ellipticité ψ est reliée aux coefficients d'absorption K_G et K_D des composantes circulairement polarisées gauche et droite, par la relation :

$$\psi = \frac{\pi}{\lambda} (K_G - K_D) l$$

ψ : ellipticité (en radians)

λ : longueur d'onde de la lumière incidente

l : épaisseur du milieu

Deux grandeurs macroscopiques ont été introduites pour exprimer l'ellipticité d'un soluté.

L'ellipticité spécifique $[\psi]$

$$[\psi] = \frac{\psi}{l \cdot C} \text{ (deg dm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$$

ψ : exprimé en degrés

l : épaisseur du milieu en dm

C : concentration du soluté en g/cm³

L'ellipticité molaire $[\theta]$

$$[\theta] = \frac{[\psi] M}{100}$$

M : masse moléculaire du soluté

Le coefficient d'absorption K est relié au coefficient d'extinction molaire ϵ par la relation (15) :

$$K = 2,303 \frac{\lambda}{4\pi} C \epsilon$$

C : concentration du soluté en mole/l

On montre que :

$$[\theta] = 3300 (\epsilon_G - \epsilon_D) = 3300 \Delta\epsilon \text{ (deg cm}^2 \text{ décimole}^{-1}\text{)}$$

La combinaison de l'absorption différentielle (dichroïsme circulaire) et de la différence de vitesse de transmission de la lumière polarisée droite et gauche (activité optique), dans la région spectrale où se manifeste une bande d'absorption optiquement active, est appelée "Effet COTTON".

Les courbes dichroïques représentent les variations de $\Delta\epsilon$ ou $[\theta]$ en fonction de la longueur d'onde. On obtient ainsi des courbes à effet Cotton positif ou effet Cotton négatif représentant les mêmes absorptions que les courbes de spectroscopie électronique.

Il peut être nécessaire d'expliciter une autre grandeur qui permet de mesurer les interactions entre un chromophore et son entourage asymétrique : la force rotationnelle R_i . Elle est parfois utilisée pour mesurer l'asymétrie induite dans la distribution électronique du chromophore.

Les phénomènes d'absorption et de dichroïsme trouvent leur origine dans des déplacements de charges induits par une onde électromagnétique ; ces déplacements produisent des dipôles électriques et magnétiques.

R_i est égal à la partie imaginaire du produit scalaire des moments dipolaires induits électrique μ_e et magnétique μ_m . R_i est égal à l'aire correspondant à la bande dichroïque d'un chromophore donné.

$$R_i = I_m (|\mu_e| \cdot |\mu_m| \cos\phi)$$

ϕ angle entre les deux vecteurs $\vec{\mu}_e$ et $\vec{\mu}_m$.

Pour qu'une transition soit optiquement active, il faut que sa force rotationnelle, R_i , ne soit pas zéro. C'est possible seulement si le chromophore ne possède pas un centre ou un plan de symétrie. De plus, si ϕ est égal à 90° , $R_i = 0$.

B - ETUDE DES COMPLEXES

AVEC LE CUIVRE

Une autre grandeur qui permet de relier le coefficient d'absorption molaire ϵ , des spectres d'absorption avec le $\Delta\epsilon$ des spectres de dichroïsme circulaire pour un λ donné, est le facteur de dissymétrie g qui est défini comme (17) :

$$g(\lambda) = \frac{[\Delta\epsilon(\lambda)]}{\epsilon(\lambda)}$$

Les valeurs de g nous montrent si une transition est magnétiquement permise et par conséquent détectable avec la technique du D.C. Sauf dans le cas où il y a des transitions de signe opposé et faiblement séparées (D.C. global nul), la valeur du facteur de dissymétrie g approche ou dépasse 0,01. Pour les transitions qui ne sont pas permises, ce facteur est inférieur à 0,001 (18).

b) L'activité optique des transitions (7, 13, 14, 19)

L'activité optique (ou chiralité) des transitions des complexes métalliques (d-d, transfert de charge) est généralement attribuée à un ou plusieurs facteurs :

- à l'effet vicinal dû à un centre asymétrique dans le ligand
- à la conformation des chélates (dissymétrie conformationnelle)
- à la distribution des chélates autour du métal (dissymétrie configurationnelle).



ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

--00000000--

En examinant les spectres d'absorption et les spectres dichroïques des polymères et des molécules modèles complexés, trois régions particulières de 900 à 180 nm peuvent être mises en évidence.

- Région des transitions électroniques relatives aux orbitales d du métal, transitions d-d ($\lambda > 400$ nm).
- Région des transitions électroniques par transfert de charge, transitions TC ($230 \text{ nm} < \lambda < 350$ nm).
- Région des transitions intraligand du type amide ou acide ($\lambda < 250$ nm).

Les transitions intraligands des fonctions amides ou acides présentent un spectre trop compliqué pour pouvoir être aisément exploité. De nombreuses bandes, se superposent dans cette région spectrale et il est très difficile d'extraire individuellement ces transitions.

Par contre, les deux autres régions correspondant aux transitions T.C. et d-d sont d'une aide très précieuse et fournissent de nombreux renseignements concernant les complexes formés.

a) Transitions d-d

Les différentes transitions électroniques pouvant intervenir sur les couches d du métal complexé ont été présentées dans la partie A du chapitre II.

Ces bandes, provoquées par le champ des ligands ont une valeur très importante car elles nous donnent des renseignements précis sur la structure des complexes. Il est donc nécessaire de mettre en évidence certains facteurs influençant l'énergie (λ_{max}), l'intensité (ϵ ou $\Delta\epsilon$) et le signe de l'effet Cotton (+ ou -) de ces transitions.

Le spectre d'absorption dans cette région spectrale, d'une

solution qui contient des ions Cu(II), non complexés, montre un maximum vers $\lambda = 800 \text{ nm}$ avec un $\epsilon = 10\text{-}20$ caractéristique de l'espèce $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ (20,21).

La substitution des molécules d'eau en position équatoriale par d'autres atomes donneurs, comme l'oxygène (-COOH, C = O) ou l'azote (-NH₂, -NHCO-), provoque un déplacement du λ_{max} vers les plus petites longueurs d'onde (22-24). Cet effet est plus marqué quand le substituant est un atome d'azote. Ceci implique que la substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote provoque une diminution du λ_{max} (9, 22, 25 - 27).

Le λ_{max} (ou ν_{max}) pour les transitions d-d peut-être exprimé par la somme des contributions individuelles des quatre atomes donneurs formant avec le Cu(II) un plan carré. Une équation empirique, pour estimer le λ_{max} des spectres d'absorption des complexes du Cu(II), a été proposée (28) :

$$\lambda_{\text{max}} = 10^3 / [0,301 n_a + 0,342 n_b + 0,453 n_c + 0,485 n_d]$$

où n_a , n_b , n_c , n_d sont les nombres d'atomes donneurs de type O (peptide, H₂O, OH⁻), O (carboxylate), N (amino), N (peptide) respectivement avec $\sum n = 4$.

Une autre équation pour estimer le ν_{max} d'une absorption mettant en évidence une coordination en position apicale a été proposée par KURGANOV et DAVANKOV (29)

$$\nu_{\text{calc}} = \sum_1^4 \nu - (\sum_1^2 \nu' - \Delta)$$

où ν et ν' sont les contributions partielles des groupes coordonnés dans le plan du complexe et en position axiale respectivement. Δ tient compte des interactions stériques entre les ligands en position équatoriale et axiale. ($\Delta = \nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$). La valeur de Δ renseigne sur la structure du complexe. Les valeurs de ν et ν' pour différents groupes de coordination sont présentées dans le tableau suivant :

Atome donneur	ν (kk) *	ν' (kk) *
N (peptide)	6,20	-
N (amino)	5,40	3,30
O (carboxylate)	4,85	3,20
O (peptide)	4,60	-
O (OH ⁻)	4,50	3,90
O (H ₂ O)	4,40	2,50

* 1 kk = 1000 cm⁻¹

La coordination en position apicale a donc pour effet le déplacement de la longueur d'onde d'une transition vers le rouge (28-30).

Ces équations appliquées sur plusieurs systèmes de complexes cuivriques avec une bonne coïncidence, restent cependant empiriques et donc suspectées d'une certaine erreur.

D'un point de vue structural, les complexes avec le Cu(II) présentent une distorsion octaédrique : quatre ligands (liaisons courtes) sont dans le plan de coordination et deux ligands (liaisons longues) en position axiale (27,31-34). Les ligands avec un champ fort sont placés dans le plan de coordination. Dans ce cas, les interactions axiales deviennent faibles et elles n'existent plus (34,35).

Nous avons rappelé dans la première partie de ce chapitre, les différentes sources de l'activité optique des transitions d-d. Pour les complexes cuivriques, l'activité optique des transitions d-d est due essentiellement à un effet de conformation du chelate et/ou aux interactions vicinales entre le métal et les centres asymétriques des ligands (36).

LARSEN et OLSEN (37) ont proposé qu'un effet Cotton dans les transitions d-d du métal est mesurable seulement si le ligand asymétrique forme un chelate avec le métal. Cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée car certains systèmes de ligands monodentés présentent néanmoins une activité optique (17,38).

D'autre part, il y a une plus grande activité optique quand un centre asymétrique se trouve parmi les chaînons du chelate (17,39).

En effet, les aminoacides et les peptides forment avec les ions Cu(II) des chelates à cinq chaînons qui sont plus ou moins plans (8). Le ligand chelaté peut prendre, suivant la position axiale ou équatoriale du groupement R, deux conformations extrêmes qui sont en équilibre ($\delta \rightleftharpoons \lambda$). Dans le cas où ces deux conformations sont en quantités égales, nous avons une absence d'activité optique. Au contraire, quand une des deux conformations est favorisée, elle entraîne l'apparition d'activité optique (40-42). Le signe de l'effet Cotton dépend de la position du groupement R (règle de l'hexadécant) (9,43). La majorité des complexes cuivriques des L-aminoacides présente un effet Cotton négatif (8,9,24,36,44,45). Une coordination apicale apporte une contribution positive au dichroïsme et entraîne un déplacement de λ_{max} vers le rouge (30,24,46-50).

b) Transitions par transfert de charge (T.C.)

Les transitions par T.C. dans les complexes du Cu(II) des ligands tels que la fonction amide ou la fonction carboxylate sont des transitions électroniques ligand vers métal ($L \rightarrow M$) (17).

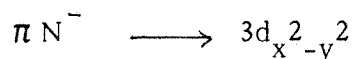
Les bandes de T.C. sont souvent observées comme des épaulements dans les spectres d'absorption en raison de la présence des transitions électroniques intraligands dans ce domaine. Leur activité optique est induite par l'effet vicinal du carbone asymétrique (42).

◇ Transfert amide \rightarrow Cu(II)

Dans les complexes cuivriques où la fonction amide participe à la complexation sous la forme déprotonée, une bande de T.C. fait son apparition vers 290-330 nm (24,25,51-53).

Dans le spectre d'absorption, cette bande n'est pas toujours observable en raison de la superposition d'autres bandes. Si cette absorption est optiquement active, elle nous donne un effet Cotton vers 300 nm (11,20,22,24,25,51-57). Cette bande est attribuée à une

transition par transfert de charge d'une orbitale π de N^- vers une orbitale 3d du Cu(II), appelée :



♦ **Transfert acide \longrightarrow Cu(II)**

Les complexes de Cu(II) avec plusieurs mono- ou polyacides, tels que PMA (58,59), PAA (60), PGA (60-62), acide acétique (30,63), acide butyrique (62,63), etc... mais aussi avec des aminoacides (11,40,64-72) présentent dans leurs spectres d'absorption une intense bande vers 240-270 nm.

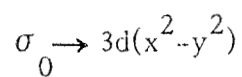
Sur le tableau suivant, nous présentons les λ_{\max} et ϵ de certains complexes cuivriques de mono et polyacides.

LIGANDS	λ_{\max} (nm)	ϵ (l mole ⁻¹ cm ⁻¹)	Réf.
PMA	264	2000	58
PAA	250	1000 - 2000	60
PGA	250	3000 - 5500	60
Acide acétique	239	3200	30
Acide malique	250	2000	67
Acide butyrique	240	1000 - 2000	60

Si le ligand complexé est chiral, il présente dans son spectre dichroïque une bande négative dans la zone 255-285 nm (64,68,73). Sur le tableau suivant, nous avons donné le λ_{\max} et $\Delta \epsilon$ de différents complexes cuivriques.

LIGANDS	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\Delta \epsilon$	Ref
PGA	285	-1	60
L-acide malique	256-286	-0,5	67
L-acide aspartique	264	-0,2	67
L-acide aspartique + oxalique	263	-0,23	67

Ces bandes sont attribuées à un transfert de charge de la fonction carboxylate vers une orbitale 3d de Cu(II) et elles sont notées :



RESULTATS & DISCUSSION

--00000000--

I a) NIBA

a) Absorption électronique

La variation des spectres d'absorption en fonction du pH dans la région visible pour le système NIBA:Cu(II) (R=4) est présentée sur la figure 40.

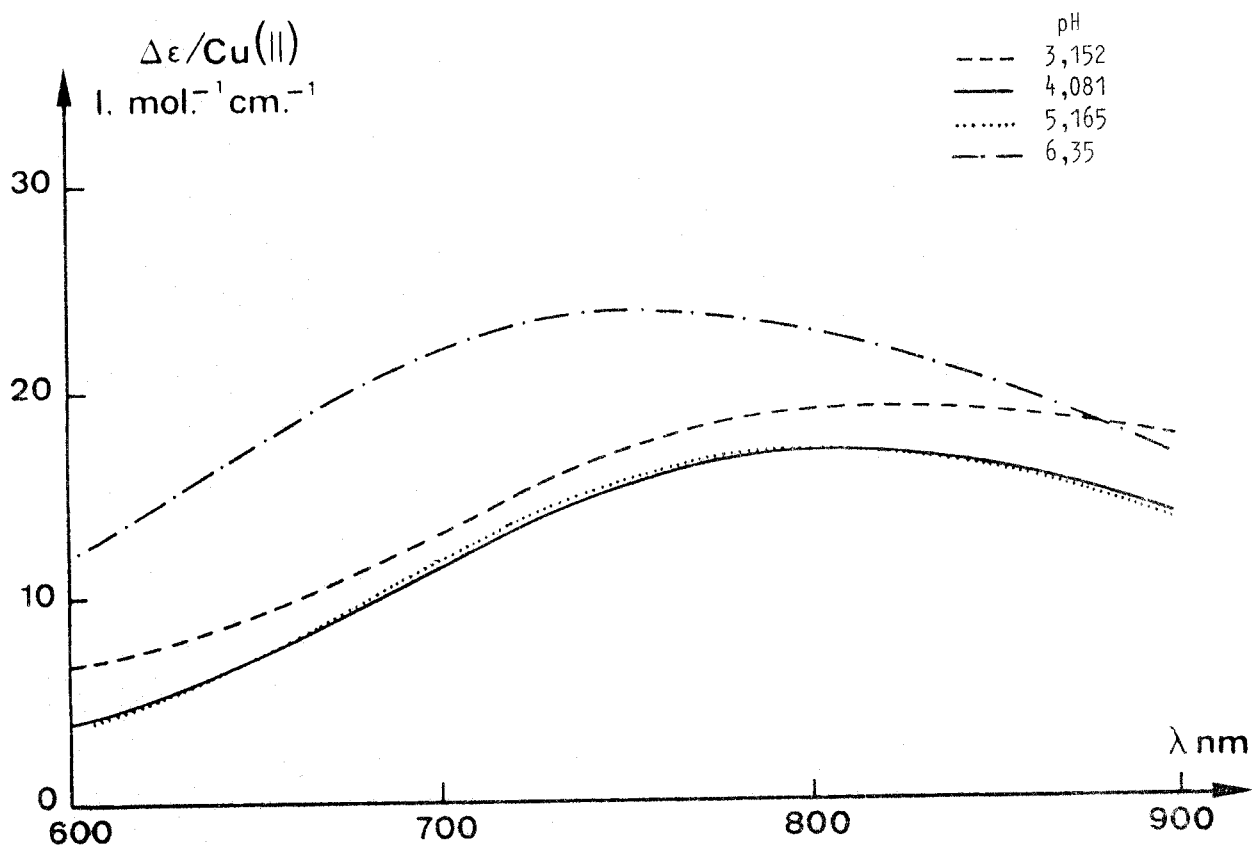


Figure 40

Spectres d'absorption visible de NIBA:Cu
(R=4, $[\text{Cu(II)}] = 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$)

Ces spectres présentent tous une large bande avec un λ_{\max} dans la région 800-750 nm ($\epsilon/\text{Cu}=16-23$) difficile à localiser. Jusqu'au pH:5, λ_{\max} et ϵ_{\max} sont très proches de ceux du complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$. Ceci confirme bien le faible pouvoir complexant de NIBA mis en évidence également par potentiométrie.

A pH:6,3, le λ_{\max} se situe entre 750-780 nm et $\epsilon/\text{Cu}=23 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Ces résultats en accord avec la potentiométrie prouvent la coordination d'une fonction acide par Cu(II) (complexe COOCu , λ_{\max} calculé = 790 nm).

Enfin, après pH:6,5 le cuivre précipite sous la forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Dans la région U.V., contrairement aux spectres de NIBA sans Cu(II) et du Cu(II) seul, un épaulement apparaît vers 250 nm (fig 41) au-delà de pH:4 ($\epsilon/\text{Cu} = 1600 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à pH:6,5)

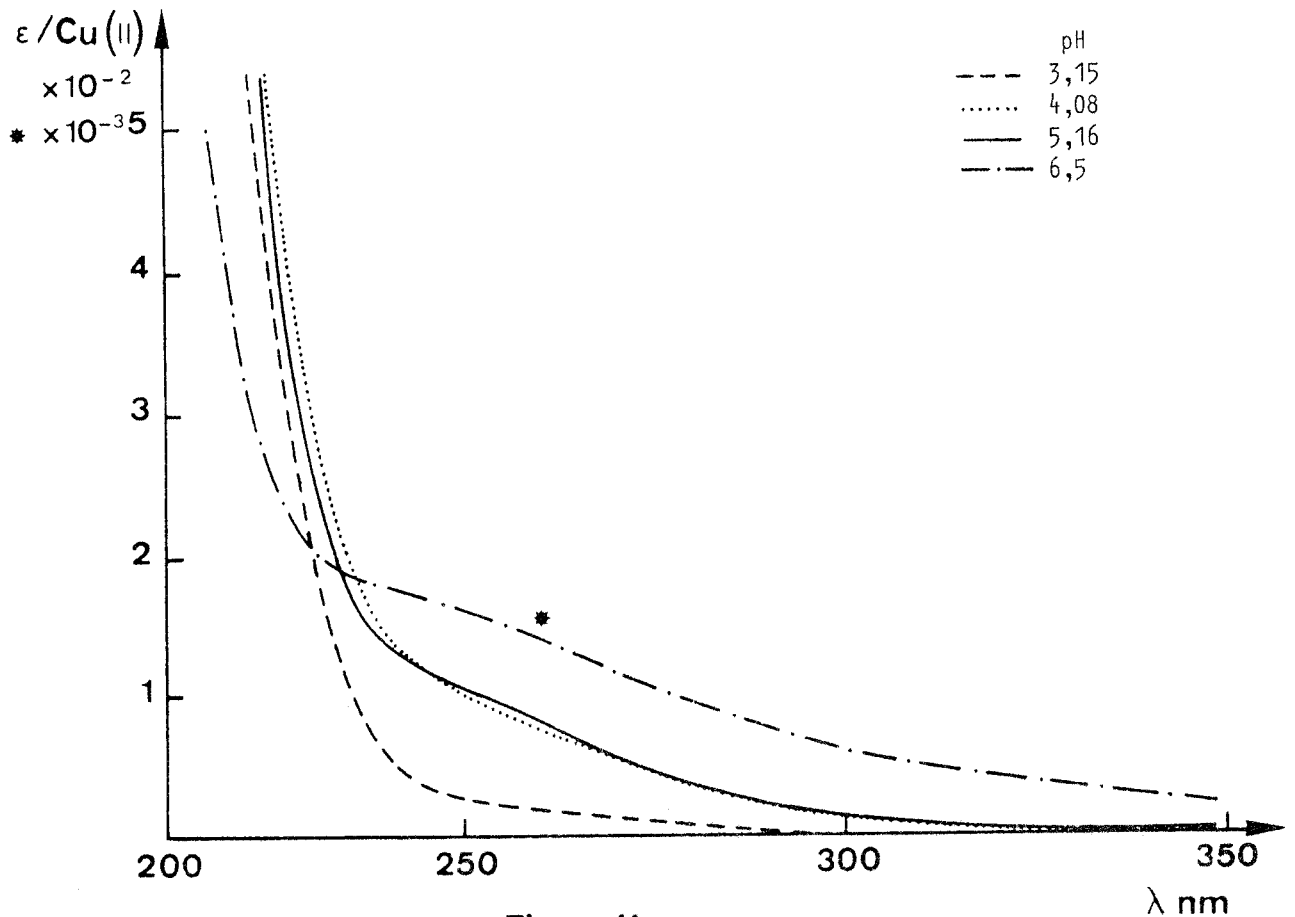
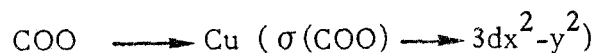


Figure 41

Spectres d'absorption U.V. de NIBA:Cu
(R=4, $[\text{Cu}(\text{II})]=10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$)

L'intense absorption vers 200 nm présente également dans le spectre de NIBA seul, est liée aux transitions des chromophores amides et acides (74).

Cette bande d'absorption vers 250 nm pour les complexes acide:Cu est attribuée à une transition par transfert de charge :



b) Dichroïsme circulaire

Région visible

Aucune activité optique n'est observée dans le domaine des transitions d-d du Cu(II) pour le système NIBA:Cu(II). Dans notre cas, la présence d'un ligand monodentate, portant un carbone asymétrique n'entraîne pas d'activité optique (effet vicinal). Il sera alors nécessaire de former un chelate renfermant le carbone asymétrique pour avoir des complexes optiquement actifs.

Région U.V.

Les spectres de NIBA présentent dans le domaine 300-180 nm (fig 42) trois bandes (74-77) :

- une bande négative vers 240-260 nm relative à la transition $n \longrightarrow \pi^*$ du chromophore amide. Son intensité diminue lorsque le pH augmente.
- une bande positive vers 220 nm attribuée aux transitions $\pi_1 \longrightarrow \pi^*$ amide et $n \longrightarrow \pi^*$ acide. Cette bande est également sensible à l'ionisation.
- une bande négative vers 190 nm relative aux transitions $\pi_2 \longrightarrow \pi^*$, $n \longrightarrow \pi^*$ de la fonction amide et $\pi_1 \longrightarrow \pi^*$ de la fonction acide.

En présence de Cu(II) au-delà de pH:4 toutes ces bandes sont fortement perturbées (changement de signe et diminution d'intensité) (78) (fig 43).

Figure 42
Spectres dichroïques
de NIBA sans Cu(II)
([NIBA]= $4 \cdot 10^{-3}$ mole l $^{-1}$)

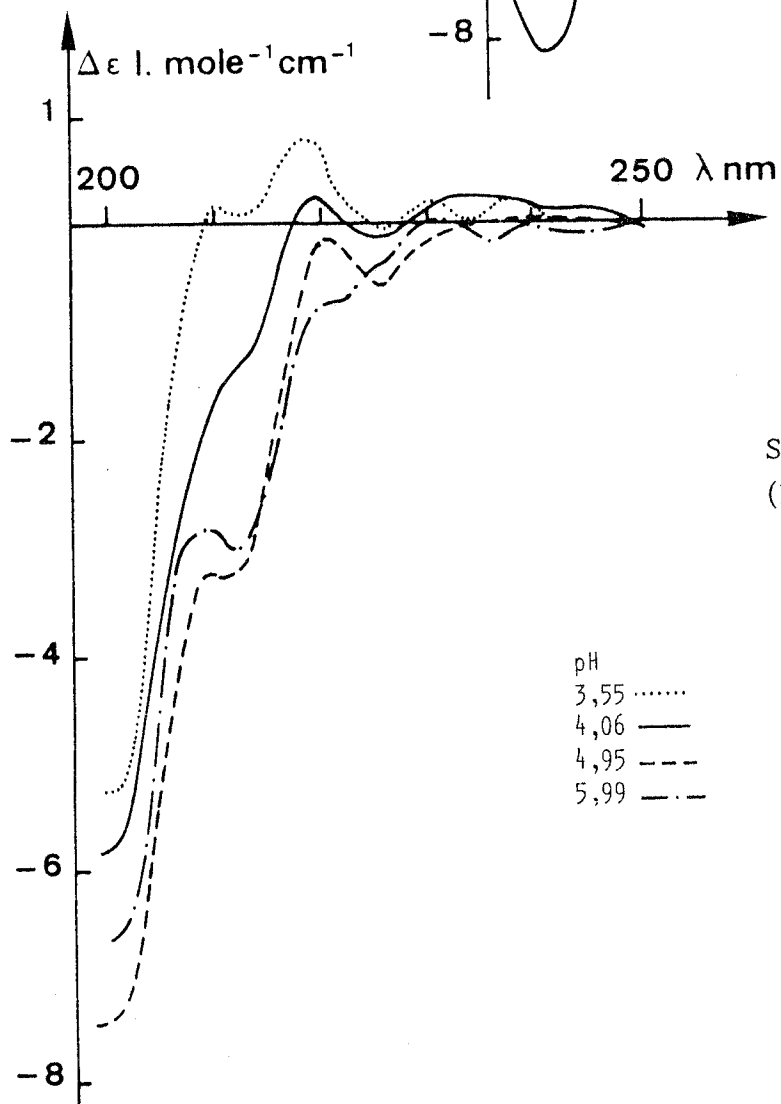
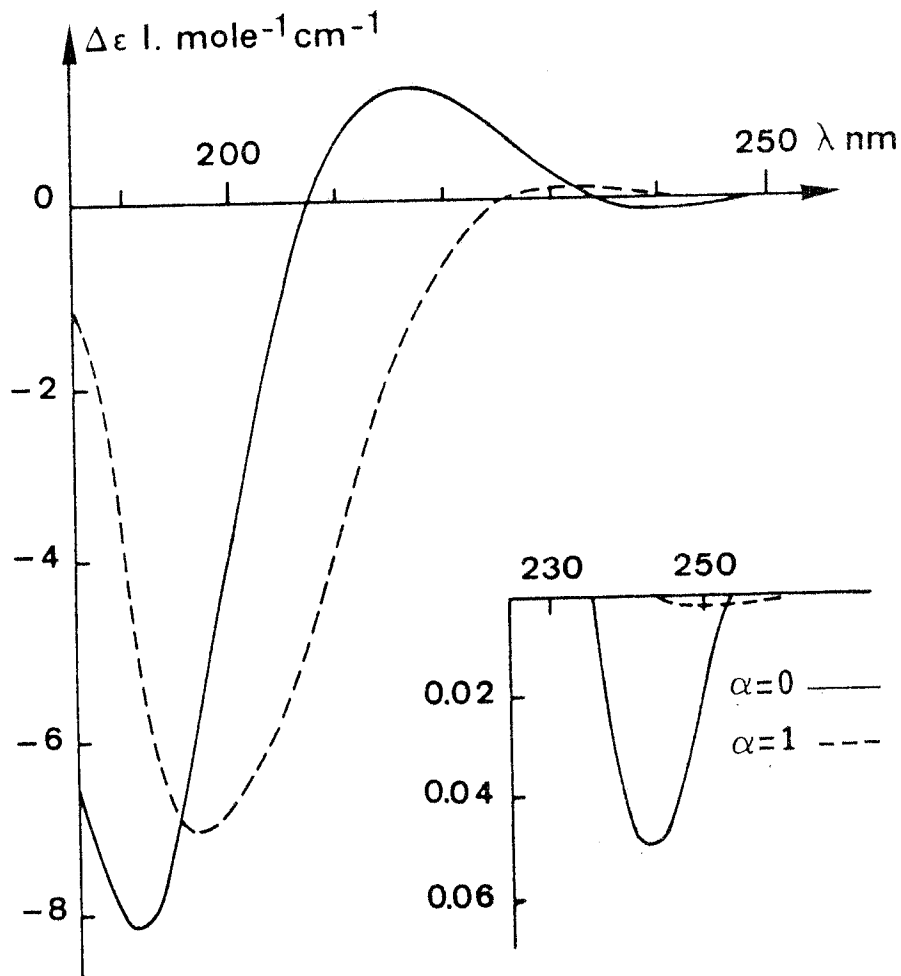


Figure 43
Spectres dichroïques de NIBA:Cu
(R=4, [Cu(II)]= 10^{-3} mole l $^{-1}$)

pH
3,55
4,06 ———
4,95 - - - -
5,99 - . - .

La figure 44 montre que la bande relative à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction amide se déplace vers le rouge et augmente d'intensité quand le pH augmente.

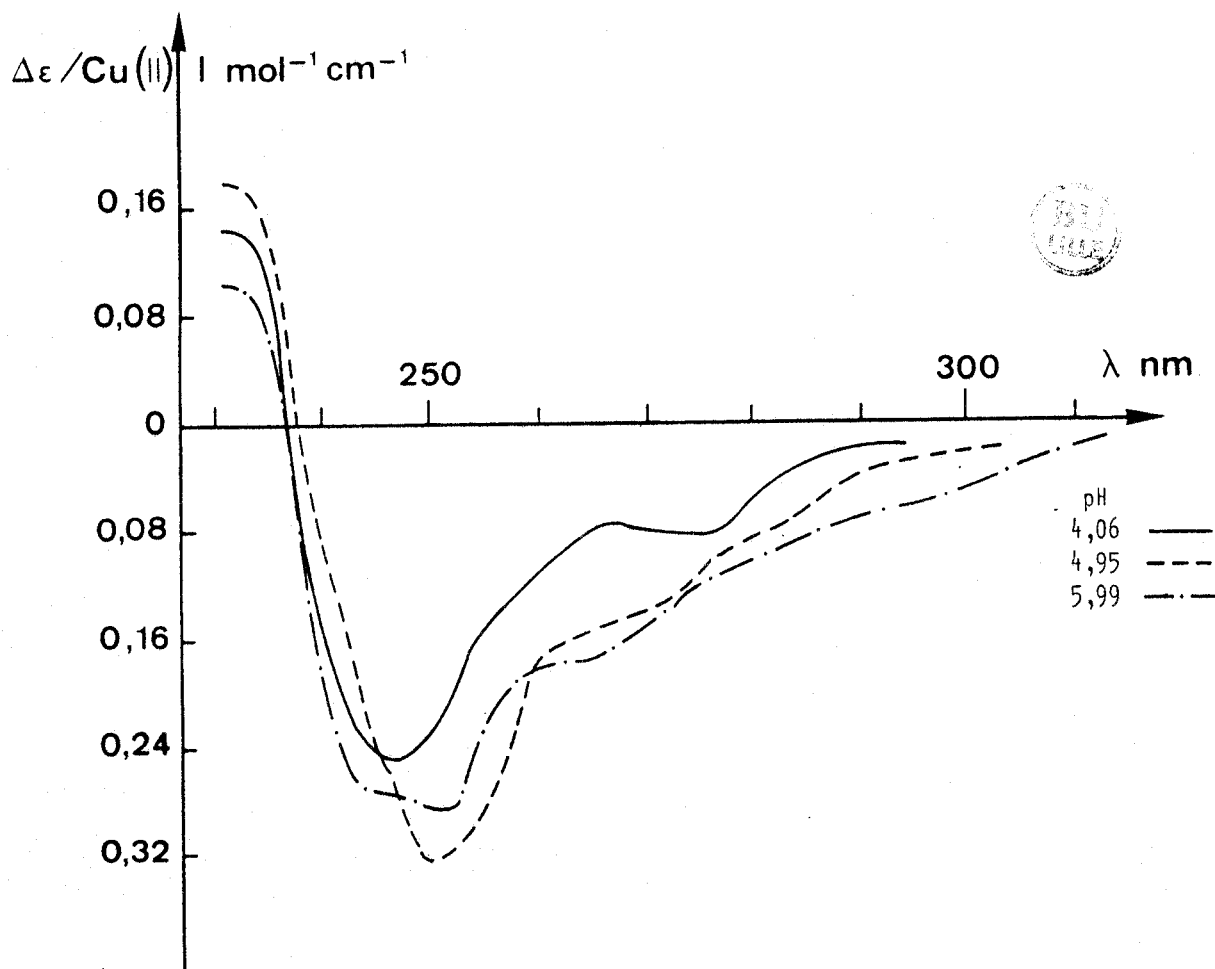


Figure 44

Spectres dichroïques de NIBA:Cu
($R=4$, $[Cu(II)] = 10^{-3}$ mole l^{-1})

De plus, une nouvelle bande apparaît vers 280 nm, relative à la complexation des fonctions $-COO^-$. Cette bande est attribuée à un transfert de charge $COO^- \rightarrow Cu$ (78). Aucune bande n'est observée à $\lambda = 300$ nm, qui traduirait un transfert de charge amide $\rightarrow Cu$.

Ib) PNMA

Nous avons étudié les spectres d'absorption et de dichroïsme circulaire de solutions contenant le PNMA et le Cu(II) en présence et en absence d'un électrolyte, à différents rapports R. Nous présenterons donc les résultats obtenus pour R=4.

a) Absorption électronique

La figure 45 présente les spectres obtenus pour les différentes valeurs de pH, dans la région visible.

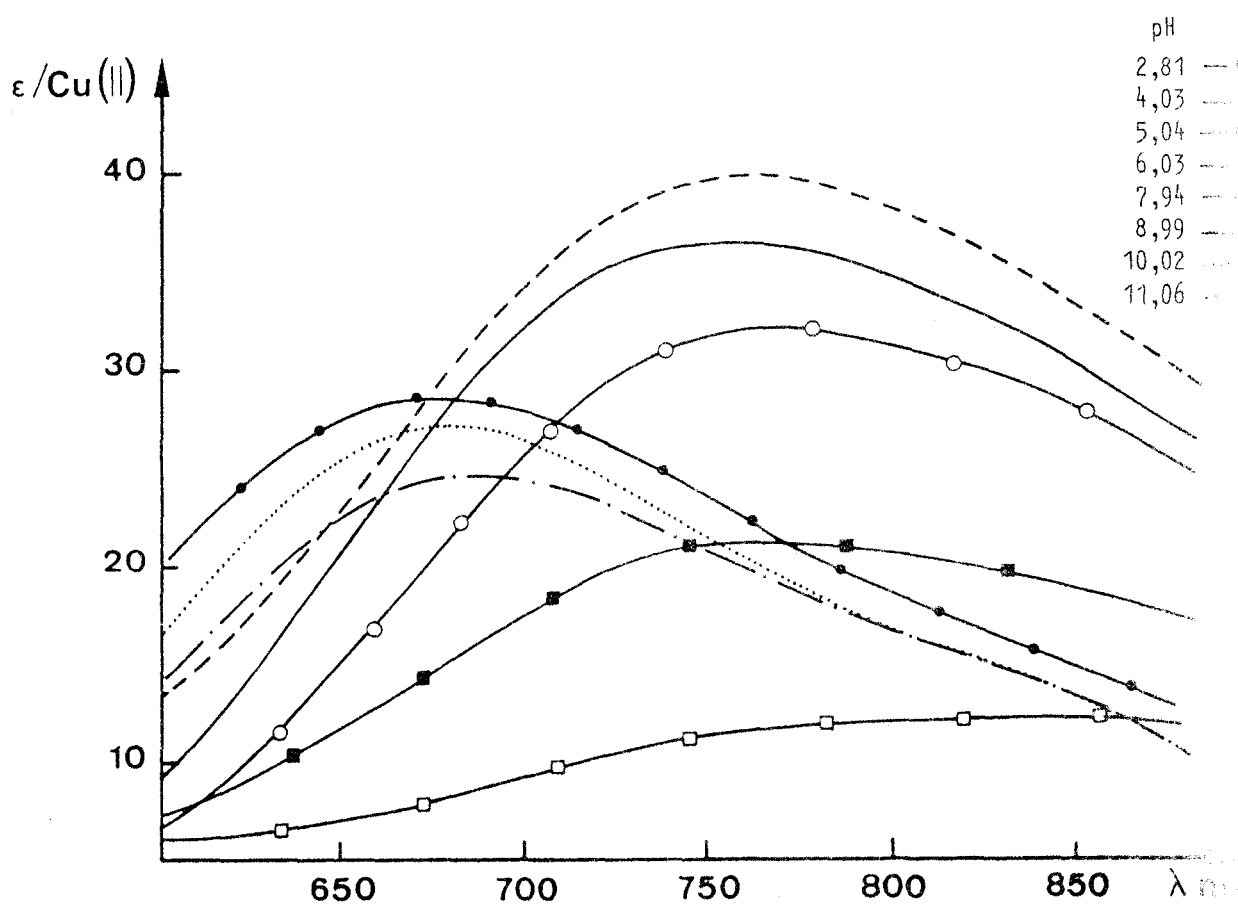


Figure 45

Spectres d'absorption visible de PNMA:Cu
(R=8, $[Cu(II)]=10^{-3}$ mole l^{-1})

A pH 2,8, le spectre ressemble sensiblement à celui du complexe $Cu(H_2O)_6^{++}$. Lorsque le pH augmente, on observe un déplacement de λ_{max} vers les plus petites longueurs d'onde et une augmentation de ϵ . Ceci jusqu'à pH environ 8. Au-delà de ce pH, nous observons toujours

un déplacement vers le bleu mais une diminution de λ_{\max} (tableau XVIII). Aucun point isobestique est observé. Nous supposons alors qu'il y a un mélange continu de plusieurs complexes dans la gamme de pH étudiée.

pH	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
2,80	800	11,52
4,03	775	20,1
5,03	770	30,64
6,03	760	38
6,50	758	39
7,90	755	35
10,02	680	26
11,06	670	27
12,6	650	22

Tableau XVIII

Sur la figure 46 sont représentées les variations de λ_{\max} avec le pH pour le système PNMA-Cu (R=4) en absence et en présence de sel (NaClO_4 0,1 M) ; à titre de comparaison, le système NIBA-Cu (R=4) y est également représenté.

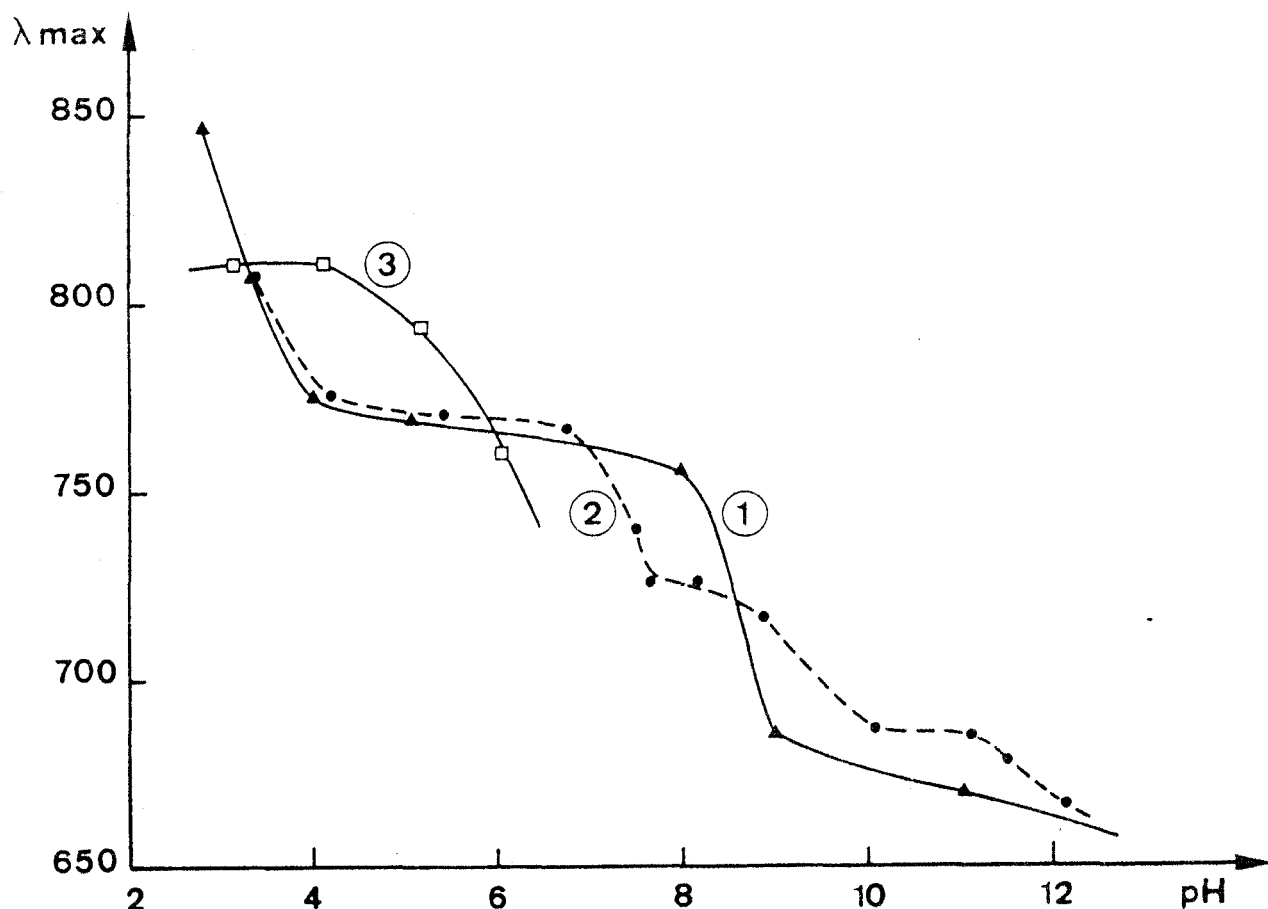


Figure 46

Variation de λ_{\max} en fonction du pH

- (1) PNMA:Cu sans sel (R=4)
- (2) PNMA:Cu avec 0,1 M NaClO₄ (R=4)
- (3) NIBA:Cu sans sel (R=4)

La courbe obtenue en absence de sel suggère une coordination de ligands en deux étapes :

- une première étape entre les pH 4 et 5 se traduisant par une valeur de λ_{\max} comprise entre 780 nm (λ_{\max} calculé pour le complexe I : 1 Cu + 2 COO⁻) et 709 nm (λ_{\max} calculé pour le complexe II : 1 Cu + 1 COO⁻ + 1amide déprotonée). Cette valeur intermédiaire de λ_{\max} peut s'expliquer par la formation du complexe II avant la formation complète du complexe I (résultats potentiométriques)

- une deuxième, après pH=9 (λ_{\max} : 670-650 nm) suggérant la coordination sur le plan de complexation, d'un ligand à champ plus fort. C'est la formation du complexe III, avec 2 amides déprotonées. Dans ce cas, la valeur calculée de λ_{\max} est 630 nm.

La courbe obtenue en présence de sel, montre une complexation en trois étapes :

- entre pH 4 et 6,5, formation du complexe I ($\lambda_{\max} = 770$ nm)
- entre pH 7 et 9, formation du complexe II ($1N^-$, $1COO^-$) - $\lambda_{\max} = 720$ nm.
- à pH > 9,5, formation du complexe III ($2N^-$) - λ_{\max} compris entre 680 et 660 nm.

Comme nous l'avons déjà remarqué par potentiométrie, la présence de sel facilite la formation des complexes II et III.

Les valeurs expérimentales des λ_{\max} , correspondant aux complexes II et III sont plus élevées que celles calculées. Ceci peut s'expliquer par l'empêchement stérique autour du groupe peptidique dû à la chaîne macromoléculaire (l'empêchement stérique augmente généralement le λ_{\max} des bandes d'absorption) (74).

Les spectres dans la region U.V. pour le système PNMA:Cu, en absence de sel, sont présentés sur la figure 47.

Comme pour la molécule modèle NIBA, les spectres de PNMA seul ou avec Cu(II) à pH < 3 ne présentent qu'une forte absorption vers 200 nm relative aux transitions des chromophores acide et amide (74).

Au-delà de pH:3,5-4, une autre bande apparaît à 242 nm d'intensité maximale à pH:7,9 (ϵ/Cu : $3300 \text{ l moie}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

(Le tableau XIX présente les valeurs de λ_{\max} et ϵ_{\max} en fonction du pH dans ce domaine)

pH	λ_{\max}	ϵ_{\max}
2,8	-	-
4,03	242	1704
5,03	242	2527
6,03	242	3122
7,9	242	3320
9	242	2676
10,02	242	2824
11,06	242	2923
12,6	242	2577

Tableau XI X

Cette bande généralement observée vers 255-270 nm dans beaucoup de systèmes polyacides : Cu (PMA (58,59), PAA (60), PGA (60-62)) est souvent attribuée à un transfert de charges $\text{COO}^- \rightarrow \text{Cu}$ (78). Notons qu'un épaulement à 242 nm subsiste aux pH très élevés alors que nous n'avons pas supposé de coordination avec la fonction acide.

Les spectres d'absorption de la figure 47 ne montrent aucune bande dans le domaine de transfert de charge amide $\rightarrow \text{Cu}$ ($\lambda_{\max} > 300$ nm). Cette bande peu intense ($\epsilon \simeq 300-500$) (78) peut être masquée par les autres transitions. En effet les spectres différentiels (fig 48) obtenus en introduisant dans la cellule de référence une solution PNMA:Cu à pH 3,9, montrent une bande à 305 nm au delà de

Figure 47
Spectres U.V. de PNMA:Cu
(R=4, [Cu(II)]=10⁻³ mole l⁻¹)

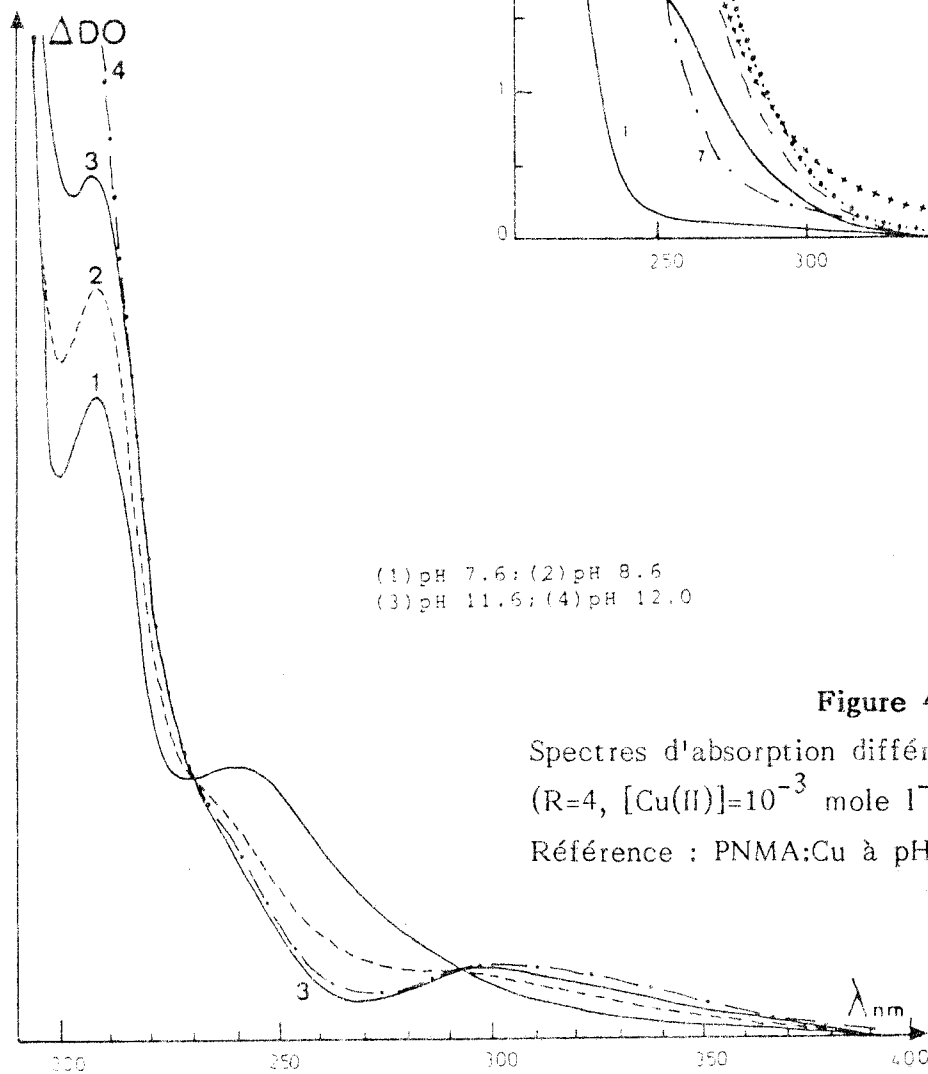
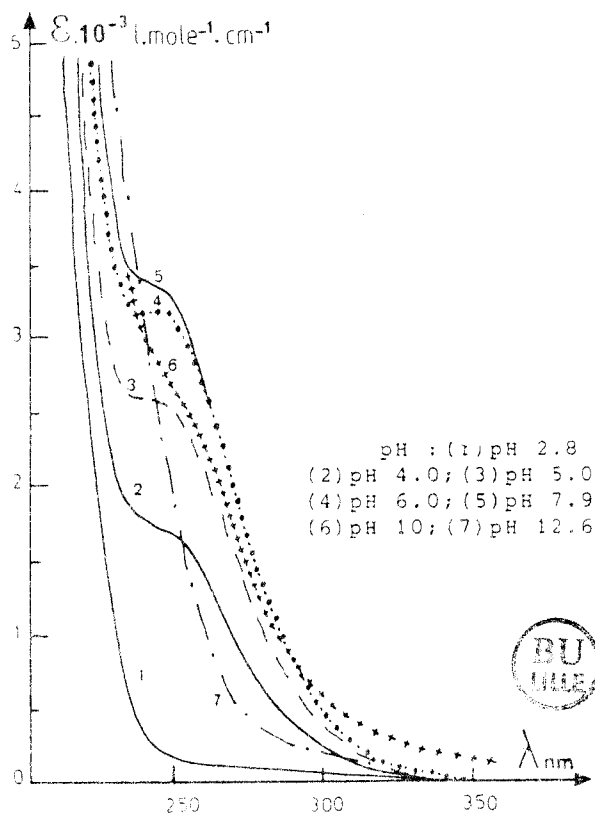


Figure 48

Spectres d'absorption différentiels de PNMA:Cu
(R=4, [Cu(II)]=10⁻³ mole l⁻¹)
Référence : PNMA:Cu à pH:3,8

pH 7,6. On remarque de plus sur ces spectres une diminution de la bande à transfert de charge acide \rightarrow Cu et la présence de deux points isobestiques à 295 et 231 nm caractéristiques de deux complexes.

b) Dichroïsme circulaire

Région visible

Contrairement au système NIBA:Cu, les transitions d-d du Cu(II) pour PNMA:Cu présentent une activité optique dans la zone de pH:4,5-8,5 (fig 49).

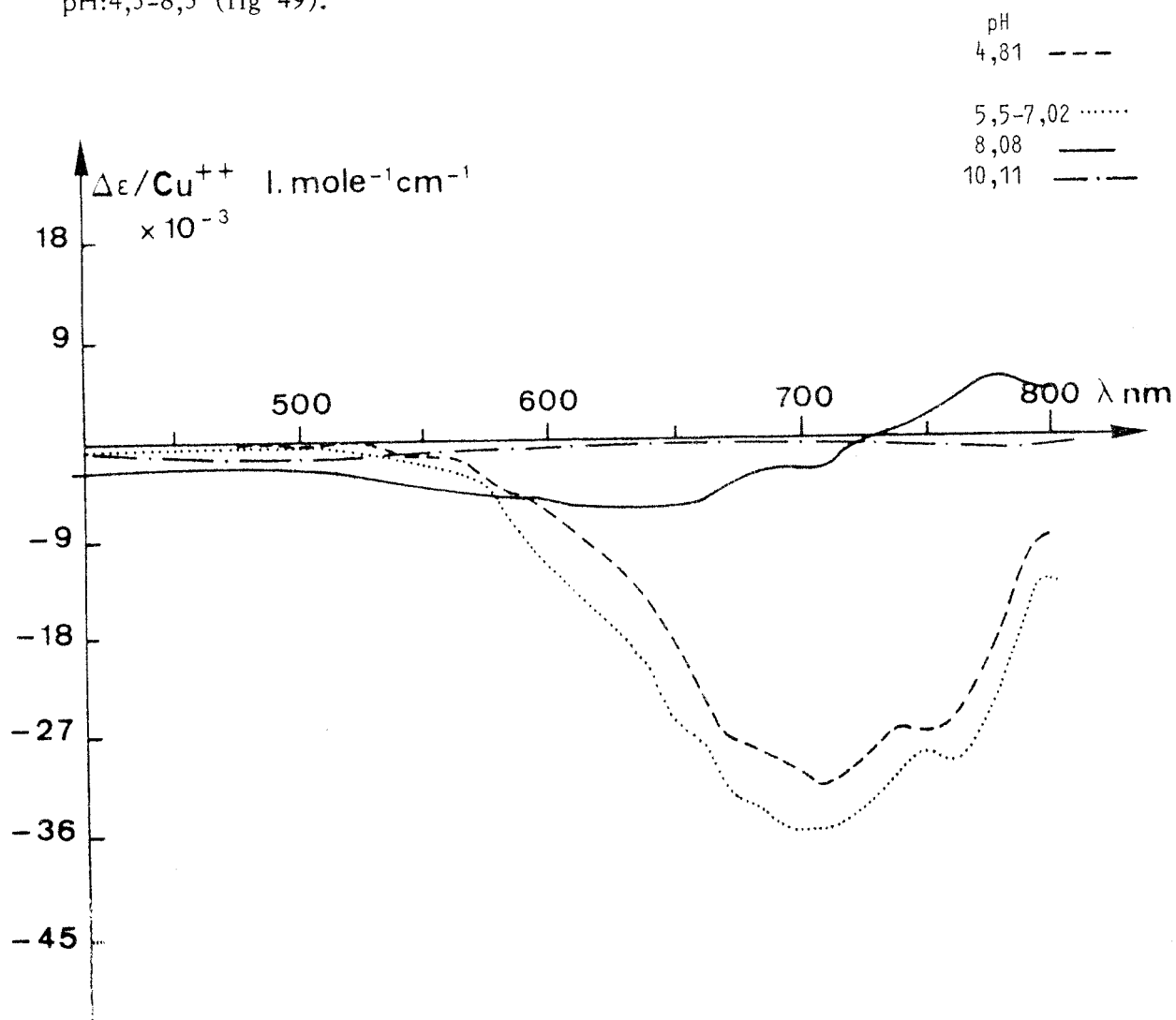


Figure 49

Spectres dichroïques dans le visible pour PNMA:Cu
($R=4$, $[\text{Cu(II)}]=10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$)

A partir du pH:4,5, deux bandes dichroïques sont observées à 760 nm (épaulement) et à 710 nm et attribuées aux transitions $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ et $B_{1g} \rightarrow E_g$ (transitions B et E) respectivement. Ces bandes sont maximales à pH:7. Aux pH supérieurs à 8,5, il n'y a plus de signal dichroïque. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau XX.

La non coincidence de la bande d'absorption ($\lambda_{\max} = 760$ nm) et de la bande dichroïque ($\lambda_{\max} = 700$ nm) se reflète sur le facteur g ($\Delta \epsilon / \epsilon$), (fig 50) : g n'est pas constant entre 680 et 800 nm.

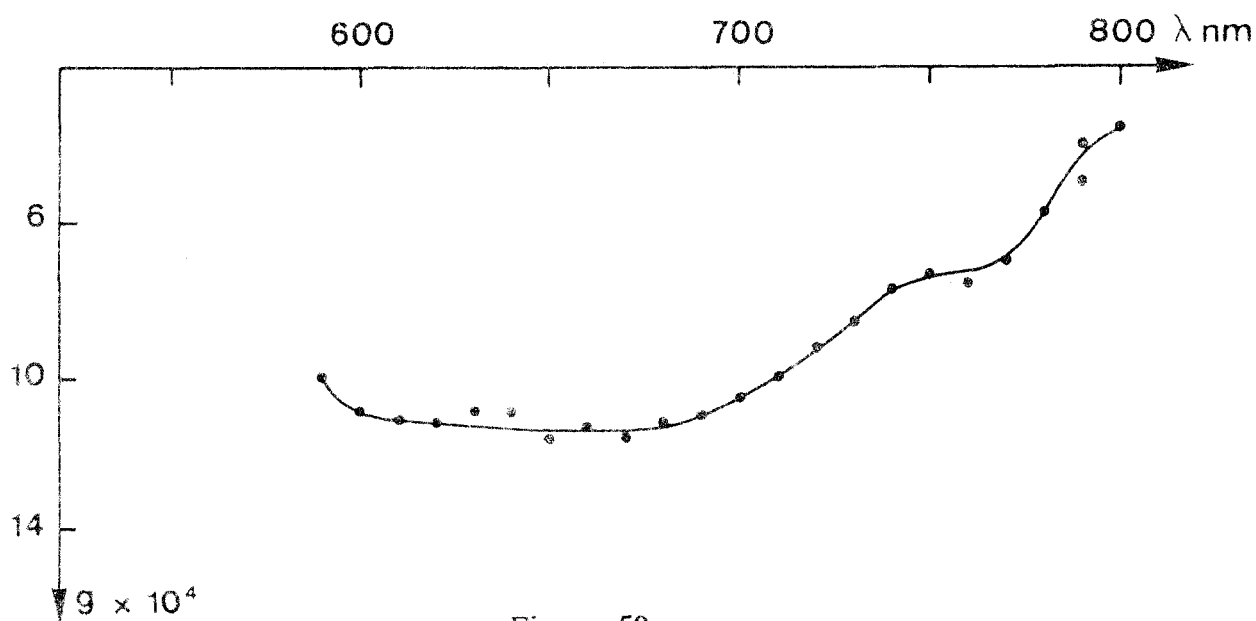


Figure 50

Variation du facteur g en fonction de λ à pH:6,98

Ceci peut indiquer que la bande d'absorption englobe deux ou plusieurs transitions optiquement actives et/ou la bande d'absorption est la résultante de plusieurs absorptions correspondant aux différentes espèces (mélange de complexes) (42,79).

Les faibles valeurs du facteur g signifient une dissymétrie faible des complexes. Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique de la chaîne polymère (9,26,80) qui provoque une déformation du plan du complexe.

Région U.V.

Dans cette région, les spectres dichroïques de PNMA seul ne présentent que les transitions concernant les chromophores acides et amides. Ils ressemblent fortement à ceux du modèle et présentent également trois bandes (74-76,81) (fig 51).

- une bande négative intense vers 200 nm
- une bande positive vers 220-230 nm
- et enfin, une très faible bande négative à 250 nm.

Toutefois, les maxima de ces bandes se situent à des λ plus élevées et cela peut s'expliquer par un effet stérique dû à la chaîne macromoléculaire (74).

En présence de cuivre (fig 52), les spectres sont fortement modifiés. Nous remarquons :

- une diminution de $\Delta\epsilon$, de la bande vers 200 nm; de plus, celle-ci se scinde en deux.
- une inversion du signe de la bande vers 220-230 nm
- une amplification de la bande vers 250 nm ($n \rightarrow \pi^*$ amide).

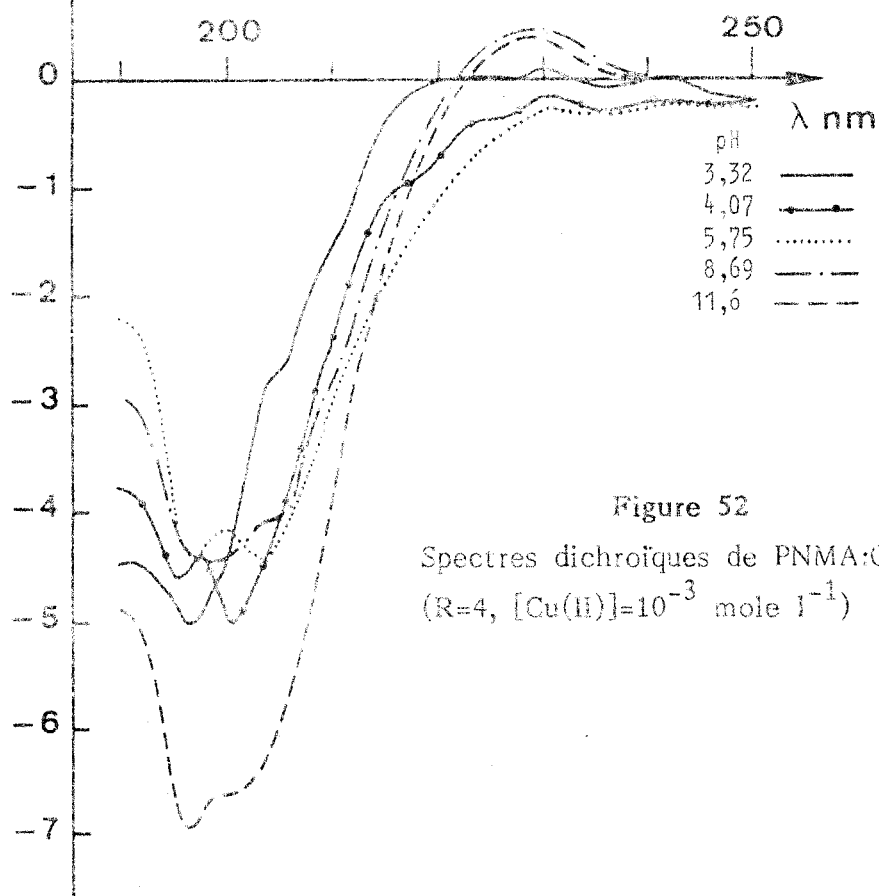
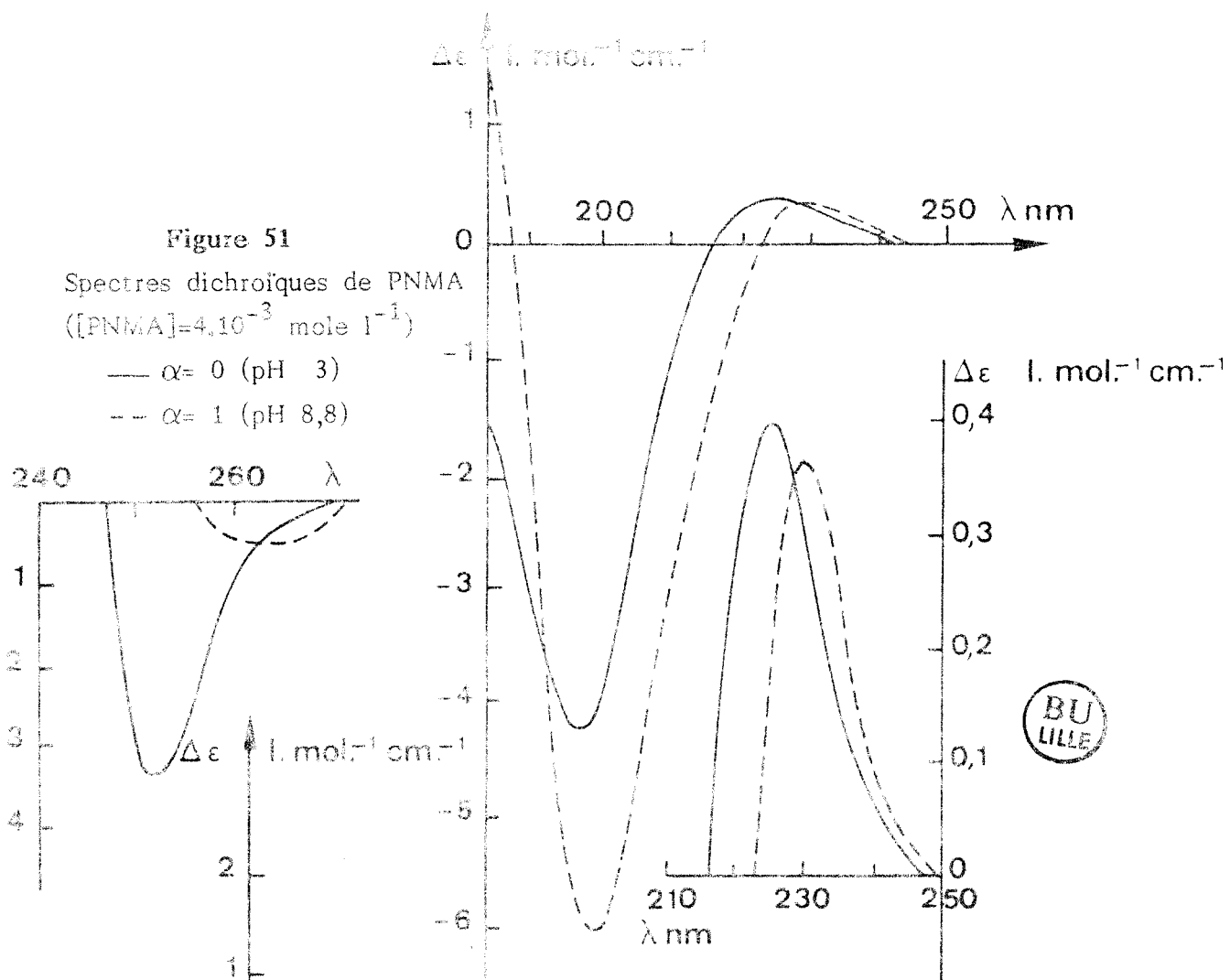
Cette bande dans les spectres de PNMA seul n'était pas bien visible, probablement masquée par la bande positive centrée à 220 nm. Après complexation, son intensité augmente fortement ($\Delta\epsilon = - 0,35$ à pH:5-7) (fig 53). Cela peut venir d'une perturbation de la bande à 220-230 nm et/ou d'un blocage de la conformation qui active la transition ($n \rightarrow \pi^*$ amide).

En même temps, deux épaulements se présentent :

- le premier, vers 280 nm, à partir de pH:3,3 qui donne un maximum à pH:5,6-7,13. Cet épaulement observé aussi pour le système NIBA:Cu et d'autres systèmes polyacide:Cu est attribué à un transfert de charge acide \rightarrow Cu(II) (78) :



- le deuxième à 315 nm, d'intensité constante entre pH:4 et 8, correspond à un transfert de charge N^- (amide) \rightarrow Cu(II) (78) :



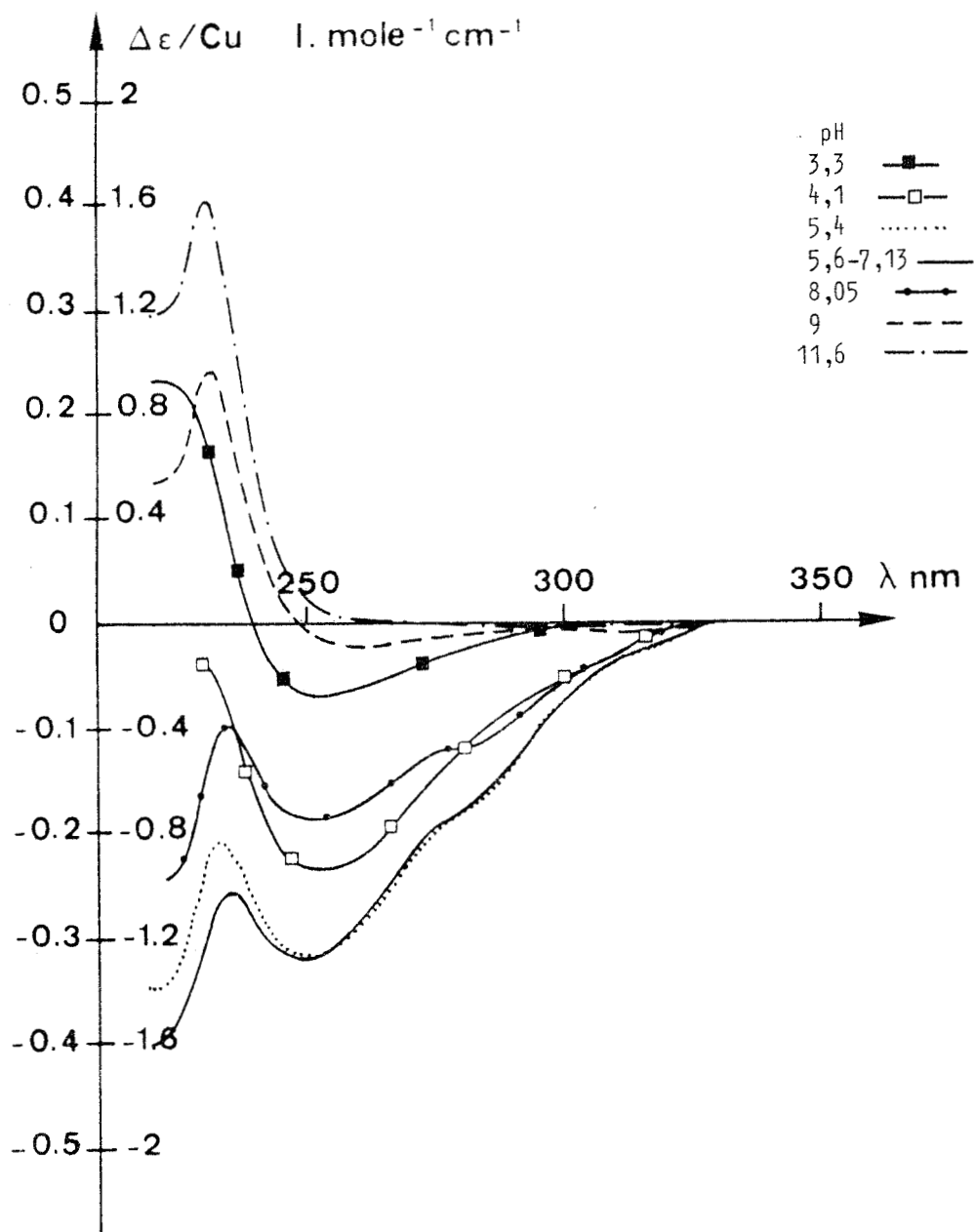
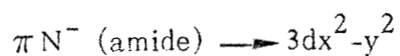


Figure 53

Spectres dichroïques de PNMA:Cu
 (R=4, [Cu(II)]=10⁻³ mole l⁻¹)



A partir de pH:9, toutes les bandes observées dans cette région diminuent et au-delà de pH:10 aucune activité optique n'est présente.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau XX.

pH	λ_{\max} en nm ($\Delta\epsilon/\text{Cu}$)	Attribution
4,07	766 (-0,016)	d-d (B)
	710 (-0,016)	d-d (E)
	310 (-0,14) Sh	$\pi \text{N}^- \text{Cu}$
	265 (-0,90) Sh	$\sigma \text{COO}^- \text{Cu}$
4,81	250 (-0,96)	n π amide
	760 (-0,024)	
	710 (-0,028)	
	660 Sh	
	315 (-0,12) Sh	
	280 (-0,60) Sh	
	250 (-1,2)	
5,47-7,13	760 (-0,029)	
	700 (-0,036)	
	660 (-0,027) Sh	
	315 (-0,14)	
	280 (-0,70)	
8,05	250 (-1,34)	
	775 (+0,006)	
	650 (-0,006)	
	315 (-0,14) Sh	
9	280 (-0,48) Sh	
	250 (-0,71)	
	PAS D'ACTIVITE OPTIQUE	

Tableau XX

L'étude optique et structurale du système PNMA:Cu permet de confirmer l'existence de trois complexes mis en évidence précédemment par l'étude potentiométrique :

♦ Complexe I entre le Cu(II) et deux (ou plusieurs) fonctions acides, dominant jusqu'à pH:5. C'est un complexe qui donne une bande à transfert de charge vers 280 nm et qui ne présente aucune activité optique dans le visible.

♦ Complexe II existant entre pH:4 et 9. La présence d'une activité optique dans le visible suggère la formation d'un chélate contenant un carbone asymétrique.

L'énergie des transitions d-d, ainsi que l'existence de deux transferts de charge $\text{COO}^- \longrightarrow \text{Cu}$, $\text{N}^- (\text{amide}) \longrightarrow \text{Cu}$ implique la structure suivante du complexe II :



♦ Complexe III formé à partir de pH:9. Ce complexe présente :

- une bande d'absorption à $\lambda=680$ nm (complexe 2N)
- un transfert de charge $\text{N}^- (\text{amide}) \longrightarrow \text{Cu}$ mis en évidence par les spectres d'absorption différentielle.
- une activité optique nulle dans le domaine des transitions d-d et à transfert de charge.

L'insuffisance de ces résultats ne permet pas de conclure sur la structure du complexe III. Nous avons été amenés à compléter nos résultats par R.P.E.

Les spectres R.P.E. obtenus avec le système PNMA:Cu au pH:9, pH à partir duquel on a disparition de l'activité optique, ainsi que les valeurs de $A//$ et $g//$ (fig 34) comparées à celles de la littérature (22,25,55,82,83), tableau XXI, ont permis de confirmer l'existence du complexe à deux azotes.

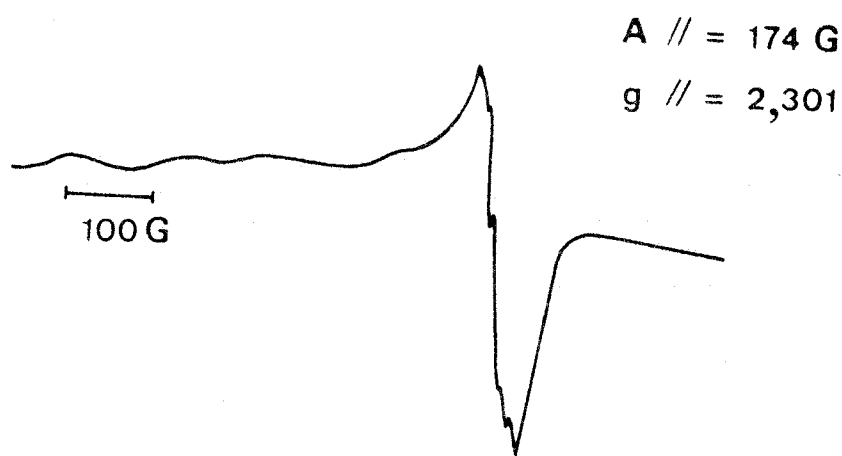


Figure 54

Spectre R.P.E. de PNMA:Cu - pH=9 ; T=77°K

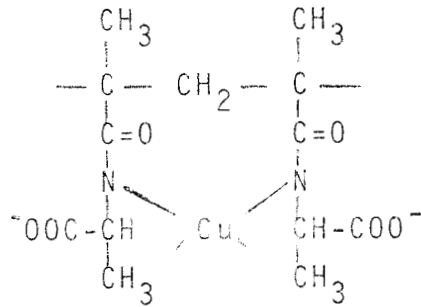
	A //	g //	Réf.
4O			
1N	150	2,288	84
2N	175	2,235	83
	170	2,243	22
	177	2,272	82
3N	190	2,190	22
	193	2,202	84
Cu(OH)_4^{--}	177	2,261	85
	177	2,252	86

Tableau XXI

Il reste à expliquer l'absence d'activité optique pour le complexe III malgré la proximité du carbone asymétrique.

Les répulsions électrostatiques importantes aux $\text{pH} \geq 9$ confèrent

à la macromolécule une structure étendue et favorisent donc un complexe entre 2 motifs voisins. De ce fait, un complexe "cis" est favorisé. Dans ce cas, à ces pH élevés, les fonctions acides participent difficilement à la complexation (87) pour des raisons électrostatiques. Aussi nous proposons la structure suivante pour le complexe III :



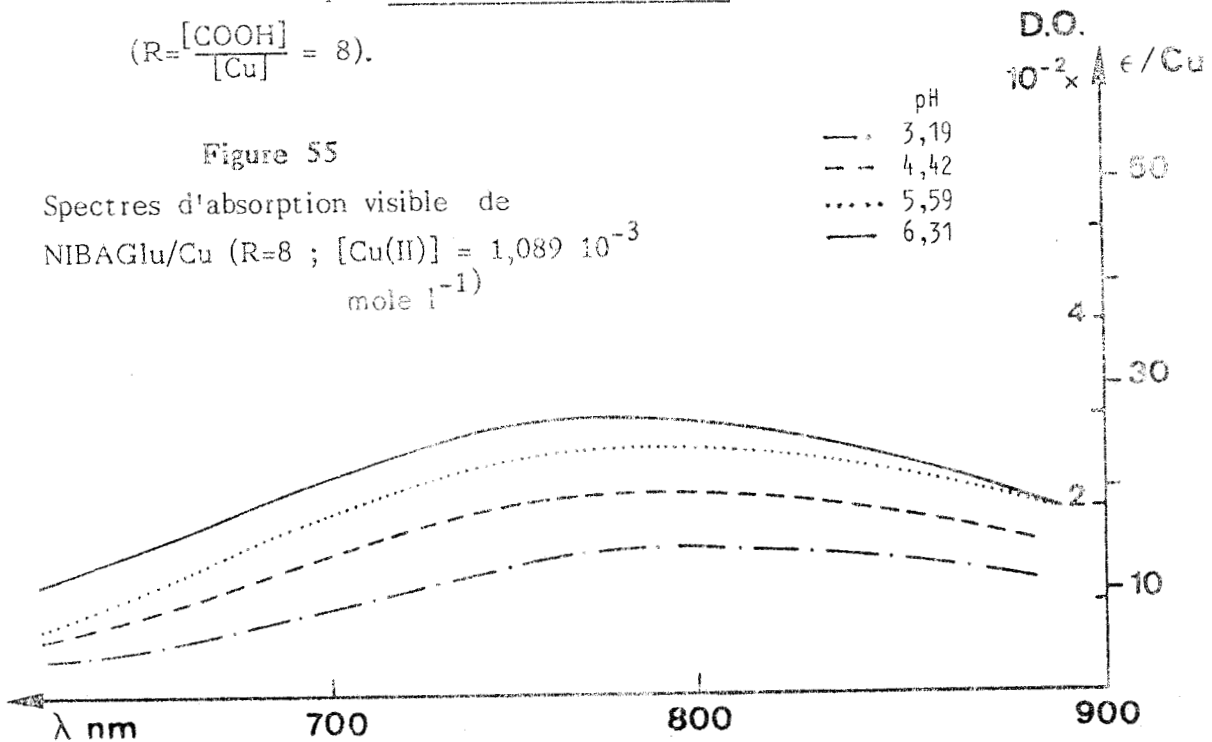
Dans cette hypothèse, les carbones asymétriques des motifs voisins situés en dehors du cycle à 8 chaînons sont de part et d'autre du plan dans des secteurs de signe opposé (9,17,24,88). Ceci expliquerait l'absence d'activité optique de ce complexe.

II a) NIBAGlu

a) Absorption électronique

Sur la figure 55 sont présentés les spectres d'absorption en fonction du pH dans la région visible, du système NIBAGlu:Cu(II) ($R = \frac{[\text{COOH}]}{[\text{Cu}]} = 8$).

Figure 55
Spectres d'absorption visible de
NIBAGlu/Cu ($R=8$; $[\text{Cu(II)}] = 1,089 \cdot 10^{-3}$
mole l⁻¹)



Nous retrouvons comme dans le cas du système NIBA-Cu les larges bandes d'absorption ($770 \text{ nm} < \lambda_{\text{max}} < 790 \text{ nm}$ et $13 < \epsilon < 28 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.)

Les maxima sont un peu plus déplacés vers le bleu et les ϵ sont légèrement plus grands, si l'on compare avec NIBA:Cu. La différence est due à la deuxième fonction acide participant à la complexation. Par potentiométrie, nous avons mis en évidence le complexe $\text{Cu}(\text{COO})_2$ (chélate à 8 chaîons).

Néanmoins, la population de cette espèce doit être faible car les larges bandes sont significatives d'un mélange de $\text{Cu}(\text{COO})_2$ et de $\text{Cu}(\text{II})$ non complexé.

Dans ce cas aussi, nous n'avons pas de protonation de la fonction amide. Après $\text{pH}:6,5$ il y a précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Dans la région U.V., les spectres d'absorption sont présentés sur la figure 56.

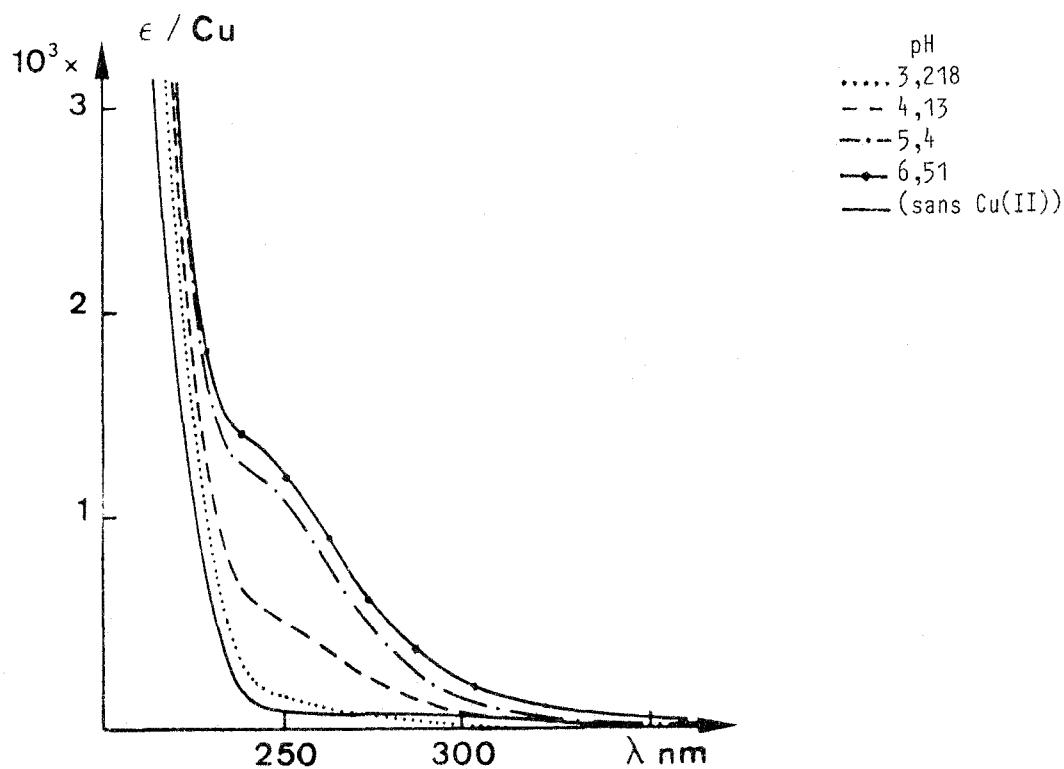


Figure 56

Spectres d'absorption U.V. de NIBAGlu:Cu
($R=8$; $[\text{Cu}(\text{II})]=1,089 \cdot 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$)

Nous retrouvons l'épaulement vers 250 nm à partir du pH:4 attribué au transfert de charge $\text{COO}^- \longrightarrow \text{Cu}$.

Remarque : Les valeurs de ϵ sont plus élevées que celles relatives au système NIBA:Cu. Ceci prouve bien qu'il y a plus de fonctions acides qui se complexent.

b) Dichroïsme circulaire

Région visible

Comme pour le système NIBA:Cu, il n'y a aucune activité optique dans la région des transitions d-d du Cu(II).

Dans ce cas aussi, l'effet vicinal induit par le carbone asymétrique n'entraîne pas d'activité optique malgré la formation d'un chélate : ceci peut s'expliquer par la flexibilité du cycle (chélate à 8 chaînons) (40-42).

Région U.V.

Dans le domaine 250-180 nm, les spectres de NIBAGlu sans Cu (fig 57) présentent deux bandes :

- une bande positive vers 210-230 nm relative aux transitions $n \longrightarrow \pi^*$ des fonctions acides et à la transition $\pi_1 \longrightarrow \pi^*$ de la fonction amide.

Comparativement au spectre de NIBA, à pH acide, cette bande est plus intense, son λ_{max} est déplacé vers les plus petites longueurs d'onde. De plus, on note un épaulement supplémentaire vers 210 nm. Ces remarques suggèrent une contribution positive à l'activité optique de la deuxième fonction acide.

Quand le pH augmente, on constate de fortes modifications dans la région des transitions électroniques des fonctions acides.

- une bande négative vers 200 nm qui englobe les transitions $\pi_1 \longrightarrow \pi^*$ des fonctions acides et $\pi_2 \longrightarrow \pi^*$, $n \longrightarrow \sigma^*$ de la fonction amide.

Cette bande moins intense que pour NIBA peut indiquer une contribution positive de la deuxième fonction acide.

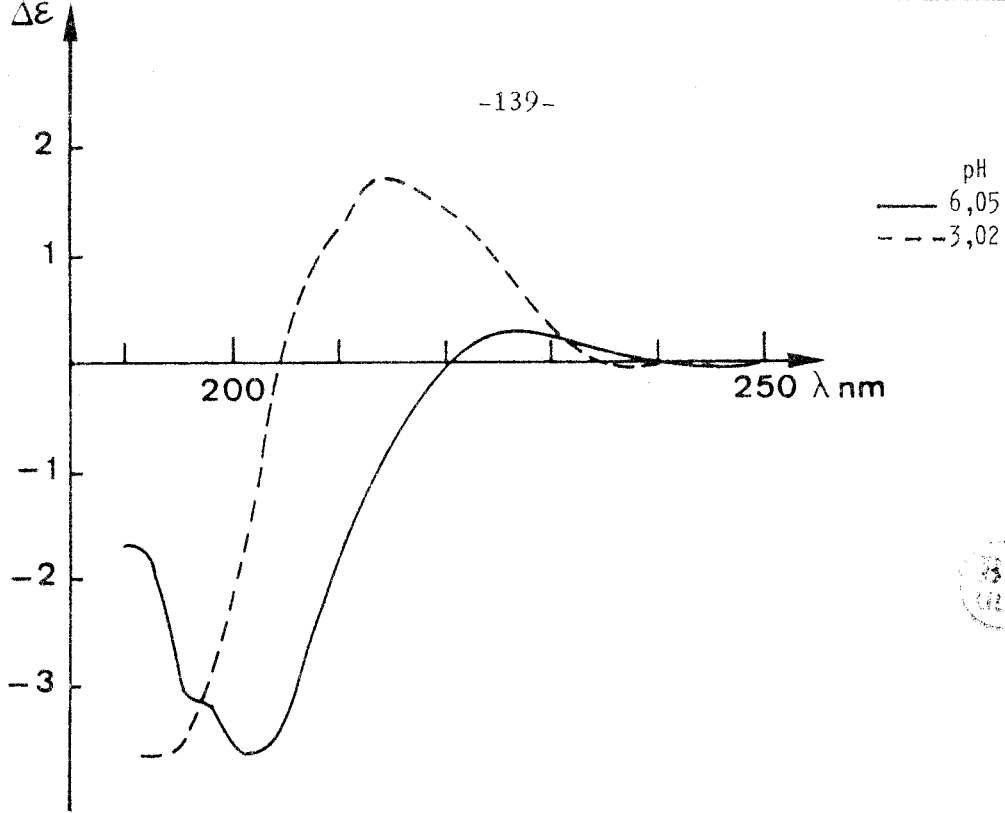


Figure 57
Spectres dichroïques de NIBAGlu sans Cu(II)
([NIBAGlu] = $4 \cdot 10^{-5}$ mole l⁻¹)

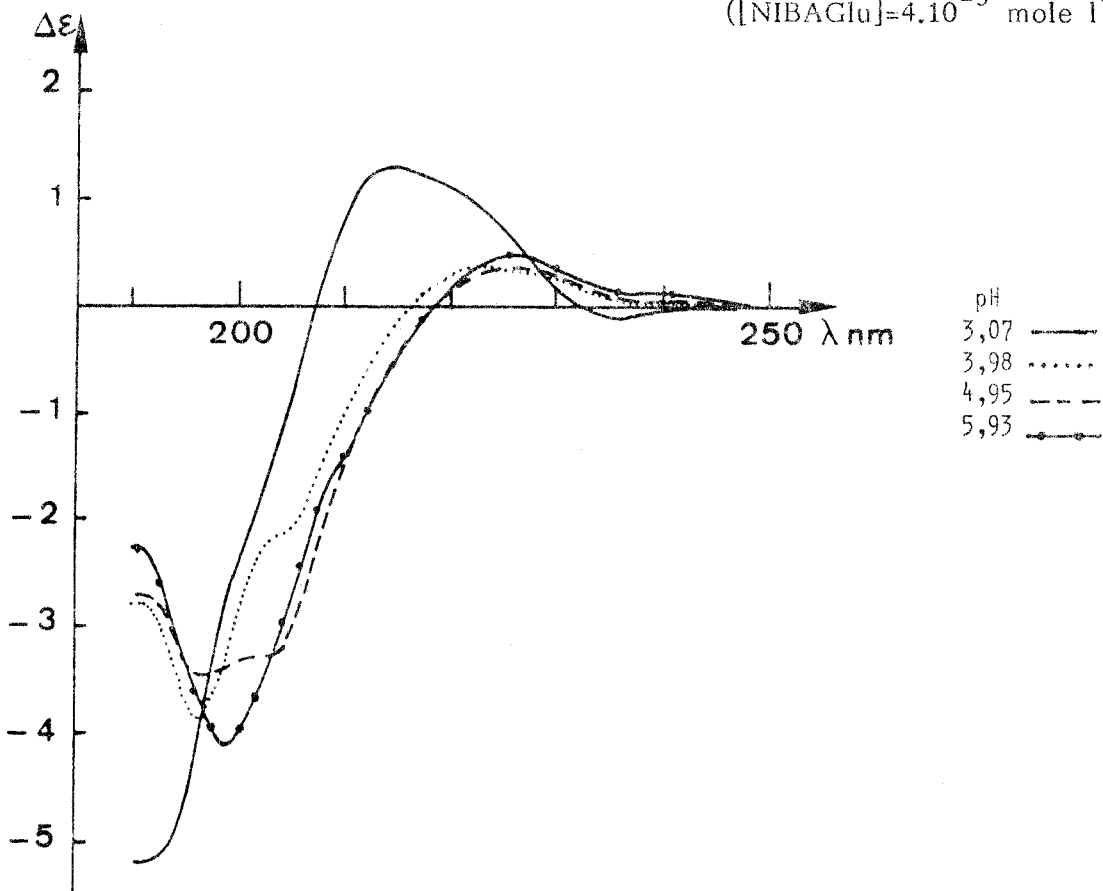


Figure 58
Spectres dichroïques de NIBAGlu:Cu
(R=8 ; [Cu(II)] = 10^{-3} mole l⁻¹)

Elle est également sensible à l'ionisation : quand le pH augmente, une autre bande négative vers 205 nm apparaît, traduisant l'inversion de signe de la bande relative à la transition, $n \rightarrow \pi^*$ acide.

En présence de Cu(II), (fig 58) la région des transitions électroniques des fonctions acides (entre 210 et 200 nm) est perturbée : ceci indique la participation de ces fonctions à la complexation.

Dans la région comprise entre 320 et 230 nm, NIBAGlu seul présente une bande négative vers 240 nm à pH acide (fig 59).

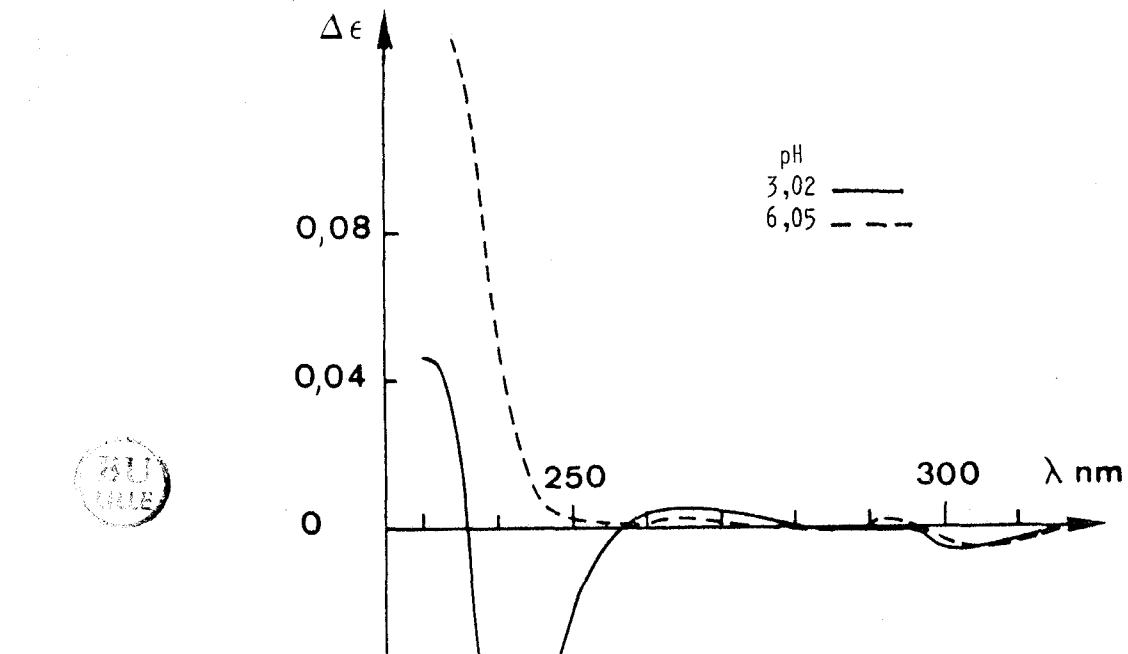


Figure 59
Spectres dichroïques de NIBAGlu sans Cu(II)
([NIBAGlu] = $4 \cdot 10^{-3}$ mole l⁻¹)

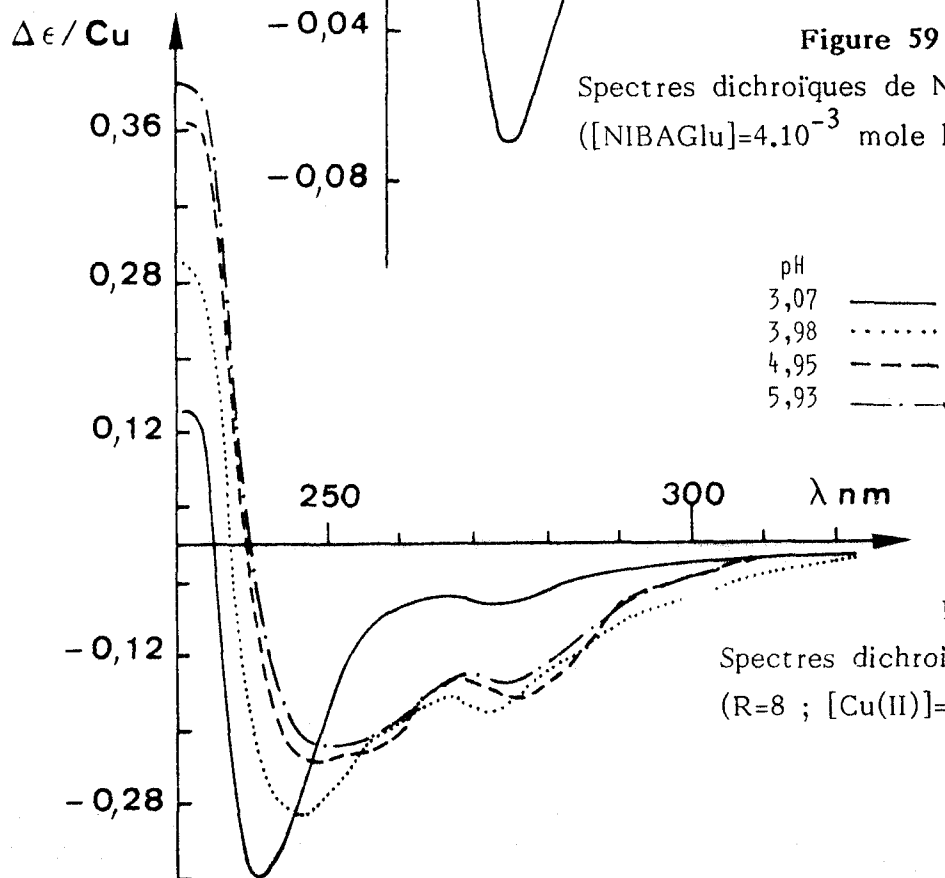


Figure 60
Spectres dichroïques de NIBAGlu:Cu
(R=8 ; [Cu(II)] = 10^{-3} mole l⁻¹)

Cette bande relative à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction amide diminue d'intensité lorsque le pH augmente et elle n'existe plus à pH:6.

En présence de Cu(II) (fig 60), cette bande est inchangée à bas pH et existe encore à pH:6.

Quand le pH augmente, elle se déplace vers le rouge et son $\Delta\epsilon$ diminue légèrement. En même temps, un épaulement apparaît vers 280 nm, relatif au transfert de charge $\text{COO}^- \rightarrow \text{Cu}$.

Aucune bande à transfert de charge amide $\rightarrow \text{Cu}$ n'apparaît au delà de 300 nm.

En conclusion, l'étude optique du modèle NIBAGlu en présence de cuivre confirme les résultats obtenus par potentiométrie : complexation seulement par les fonctions acides.

II b) PNMGLu

a) Absorption électronique

Les spectres d'absorption de PNMGLu en présence de Cu $[\text{R} = \frac{[\text{COOH}]}{[\text{Cu}]} = 8]$ dans la région visible sont représentés sur la figure 61.

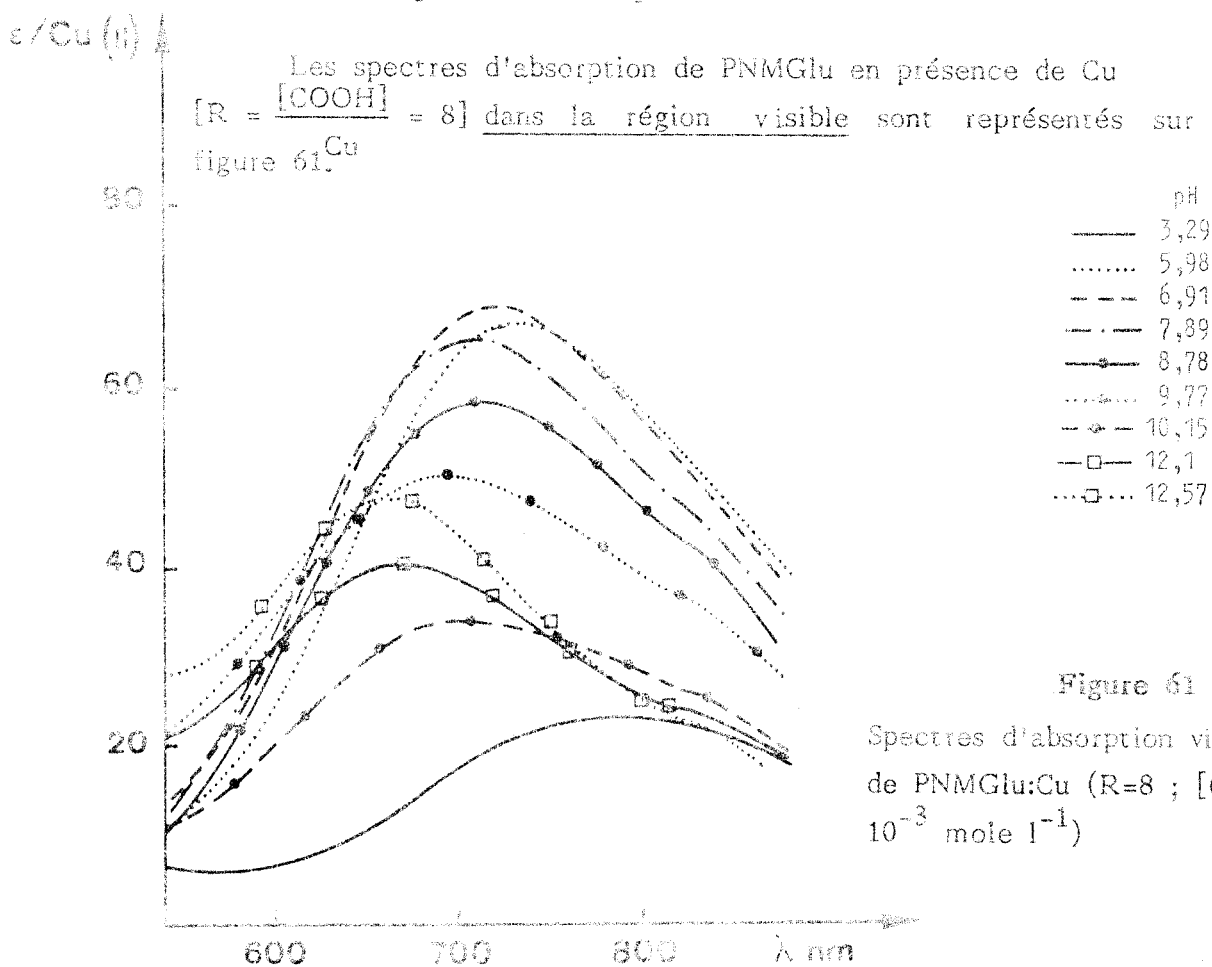


Figure 61
Spectres d'absorption visible
de PNMGLu:Cu (R=8 ; $[\text{Cu(II)}]=10^{-3}$ mole l^{-1})

Nous avons fait varier le pH entre 3 et 12.

On constate un déplacement des maxima d'absorption vers les basses longueurs d'onde quand le pH augmente. Ceci traduit le remplacement des molécules d'eau du complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ existant à très bas pH ($\text{pH} < 3$) par des ligands à champ plus fort (COO^- , N^- amide). On remarque en même temps une augmentation de ϵ entre pH 3 et 8 ($\epsilon_{\text{max}} \sim 65 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) puis ϵ diminue jusqu'à pH ~ 11 ($\epsilon_{\text{pH}=10,7} = 32$). A très haut pH, on constate de nouveau une croissance de ϵ .

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau XXII.

pH	λ_{max} (nm)	ϵ / Cu ($\text{l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
3,28	778	22
4,17	740	60
5,11	742	60
5,98	729	64
6,90	718	66
7,88	708	62
8,77	708	56
9,74	692	48
10,74	700	33
11,36	695	33
12,57	660	46

Tableau XXII
PNMGlu+Cu

La figure 62 représentant les variations de λ_{\max} et ϵ_{\max} en fonction du pH indique une complexation en plusieurs étapes (24).

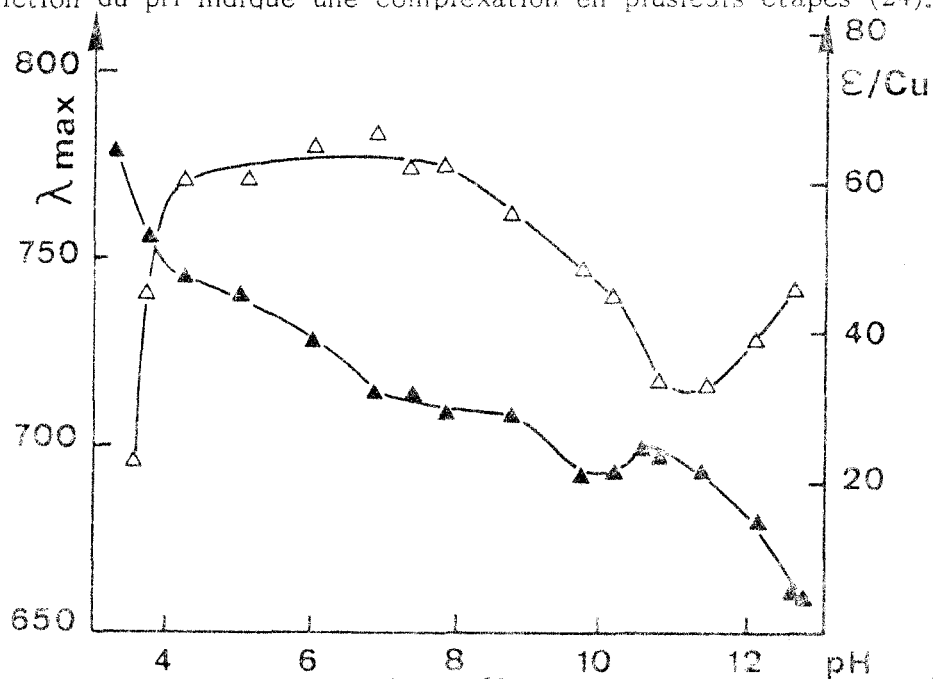


Figure 62

Variation de λ_{\max} (▲) et ϵ_{\max} (△) en fonction du pH pour le PNM:Glu:Cu (R=8)



◇ Entre pH 3 et 4, l'amide ne pouvant être déprotonée dans cette zone de pH, on remarque en effet une complexation uniquement avec les carboxylates : avec deux carboxylates à pH \sim 3 ($\lambda_{\max} = 778$ nm, λ_{\max} calculé = 780 nm) et plus de deux carboxylates à pH \sim 4 car λ_{\max} diminue ($\lambda_{\max} = 740$ nm, λ_{\max} calculé pour $3\text{COO}^- = 753$ nm)

◇ Au delà de pH=4, la diminution continue de λ_{\max} indique la participation des fonctions amides à la complexation. Nous avons un mélange de complexes et l'espèce 1 N⁻, 1 COO⁻ semble être majoritaire entre les pH 7 et 9 ($\lambda_{\max} \sim 710$ nm, λ_{\max} calculé = 700 nm).

- A partir de pH=9, λ_{\max} diminue de nouveau, ce qui indique l'augmentation de la proportion du complexe à 2 azotes.

- Entre pH 10 et 11, on remarque une augmentation de λ_{\max} qui ne peut s'expliquer que par le remplacement de sites complexants à champ faible (28,29)(coupure de liaisons Cu-carboxylates). Ainsi le complexe à 2 N évoqué jusqu'à présent faisait participer les carboxylates.

$\epsilon / \text{Cu(II)}$
 $\times 10^3$

-144-

Figure 63

Spectres d'absorption U.V.
 de PNMGlu:Cu (R=8 ;
 $[\text{Cu(II)}]=10^{-3}$ mole l^{-1})

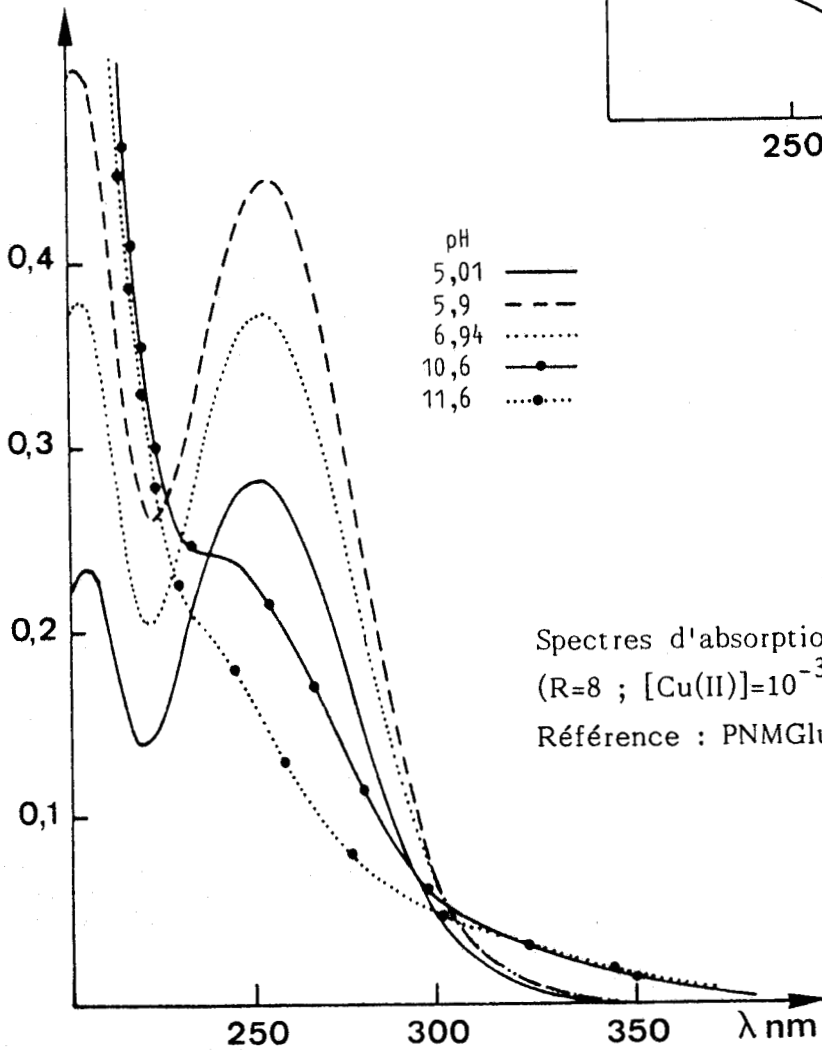
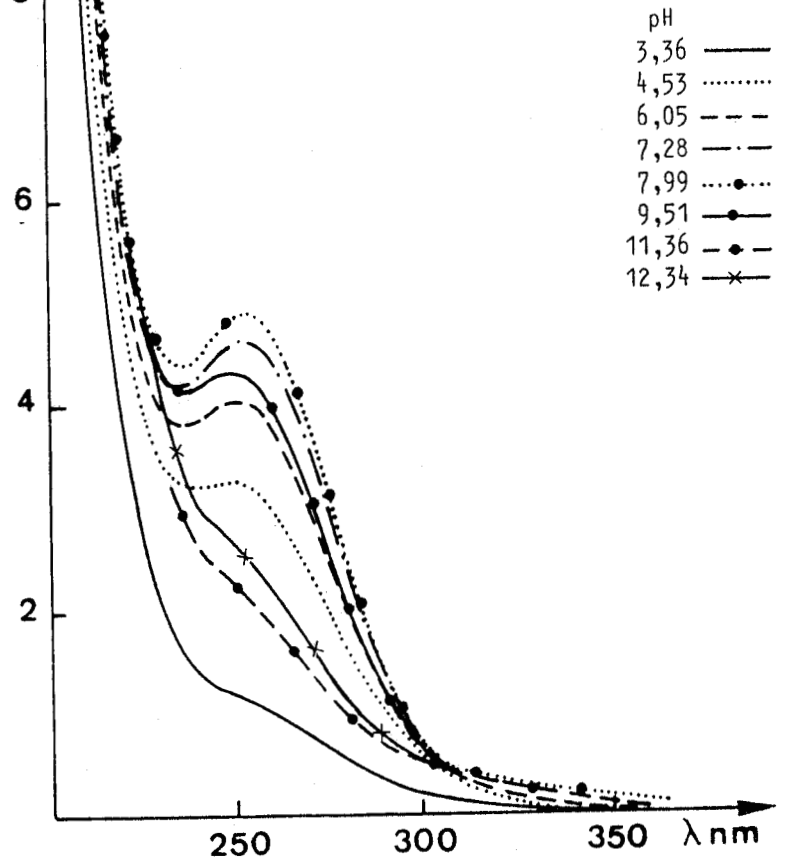


Figure 64

Spectres d'absorption différentiels de PNMGlu:Cu
 (R=8 ; $[\text{Cu(II)}]=10^{-3}$ mole l^{-1})
 Référence : PNMGlu:Cu à pH:3,26.

- A plus haut pH, λ_{\max} diminue de nouveau jusqu'à $\lambda_{\max} = 660$ nm. Le complexe à 2 N est alors le seul existant en solution.

Dans le domaine U.V., PNMGlU seul ne présente qu'une bande d'absorption intense vers 200 nm (transitions intraligands acide, amide).

En présence de cuivre (fig 63), une bande située entre 248 et 254 nm selon le pH (tableau XXIII) est due ici aussi, au transfert acide \rightarrow Cu. Cette bande subsiste à très haut pH bien que les liaisons COO^- cuivre soient coupées. Il existe donc certainement une transition de l'amide dans ce domaine de longueur d'onde. A haut pH, une absorption assez faible existe au delà de 300 nm indiquant un transfert amide \rightarrow Cu. De plus, un point isobestique à 305 nm indique un équilibre entre deux complexes. Les spectres différentiels (fig 64) permettent de mieux mettre en évidence les différentes bandes d'absorption dans ce domaine.

pH	λ_{\max}	ϵ /Cu
3,36	248	1208 (ep)
4,53	248	3228
5,18	249	3444
6,05	251	4003
7,28	253	4581
7,99	254	4833
9,51	249	4292
10,35		2525
11,36		2200 (ep)
12,34		2615 (ep)

Tableau XXIII

b) Dichroïsme circulaire

Région du visible

Contrairement au comportement du modèle, on observe ici une activité optique à partir de pH 4,5 (fig 65).

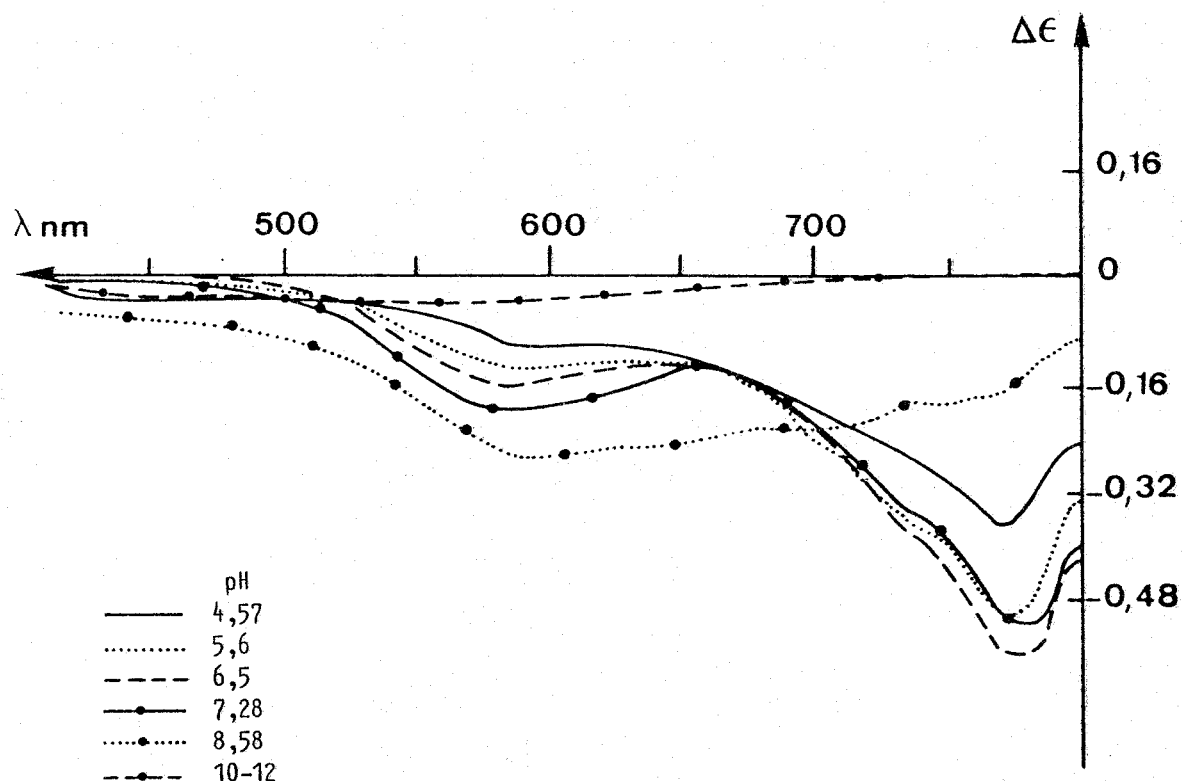


Figure 65

Spectres dichroïques dans le visible de PNMGluc:Cu
(R=8 ; [Cu(II)]= 10^{-3} mole l⁻¹)

Il existe alors une bande négative à 770 nm d'intensité maximum à pH 6,5 et un épaulement à 730 nm, attribués aux transitions B et E respectivement pour un complexe à 1 azote. Ces longueurs sont plus élevées que celle trouvées pour le système PNMA/Cu et reflètent probablement une interaction apicale (24,46-50). La bande à 770 nm diminue après pH 6,5. Une autre bande à 590 nm, déjà présente à pH 4,5, augmente d'intensité. Cette bande est maximum à pH 8,8 ($\lambda = 600$ nm) et présente alors un épaulement à 640 nm. L'énergie de ces transitions est caractéristique de l'existence d'un complexe à deux azotes (transitions E et B respectivement) (tableau XXIV).

pH	λ_{\max} en nm ($\Delta\epsilon/\text{Cu}$)	Attribution
4,57	770 (-0,037)	B (1N,10)
	730	E (1N,10)
	590 (-0,0104)	E (2N)
	295 (-0,68)	COO ⁻ Cu
	256 (-2,04)	+ N ⁻ Cu
		n * amide
5,66	770 (-0,0544)	
	730	
	590 (-0,0144)	
	295 (-0,8)	
	256 (-2,92)	
6,49	770 (-0,0584)	
	730	
	590 (-0,0184)	
	295 (-0,76)	
	256 (-3,04)	
8,58	600 (-0,0272)	E (2N)
	640	B (2N)
	770 (-0,0168)	
	290 (-0,48)	
	254 (-1,88)	
10-12	AUCUNE ACTIVITE OPTIQUE	



Tableau XXIV

Le facteur g est faible et indique une faible dissymétrie dans les complexes, comme dans le cas de PNMA.

Au delà de pH 10, toute activité optique disparaît.

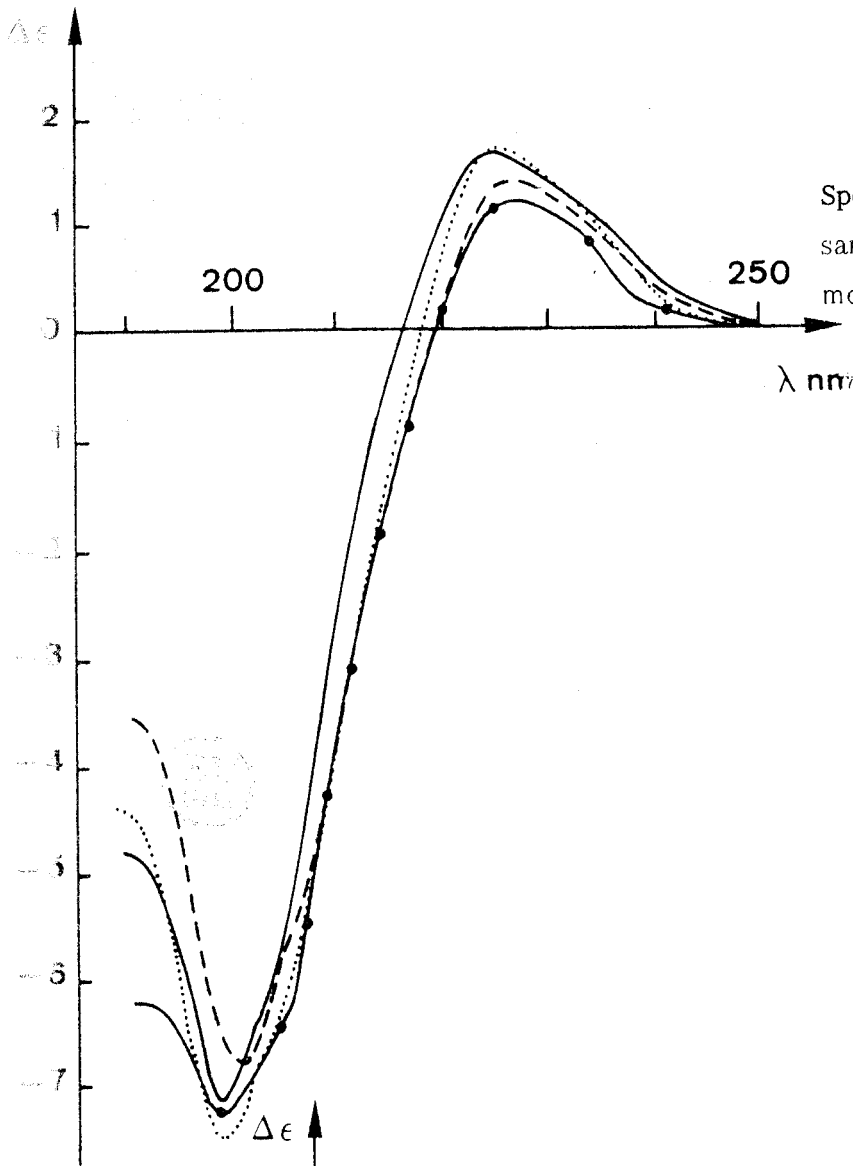
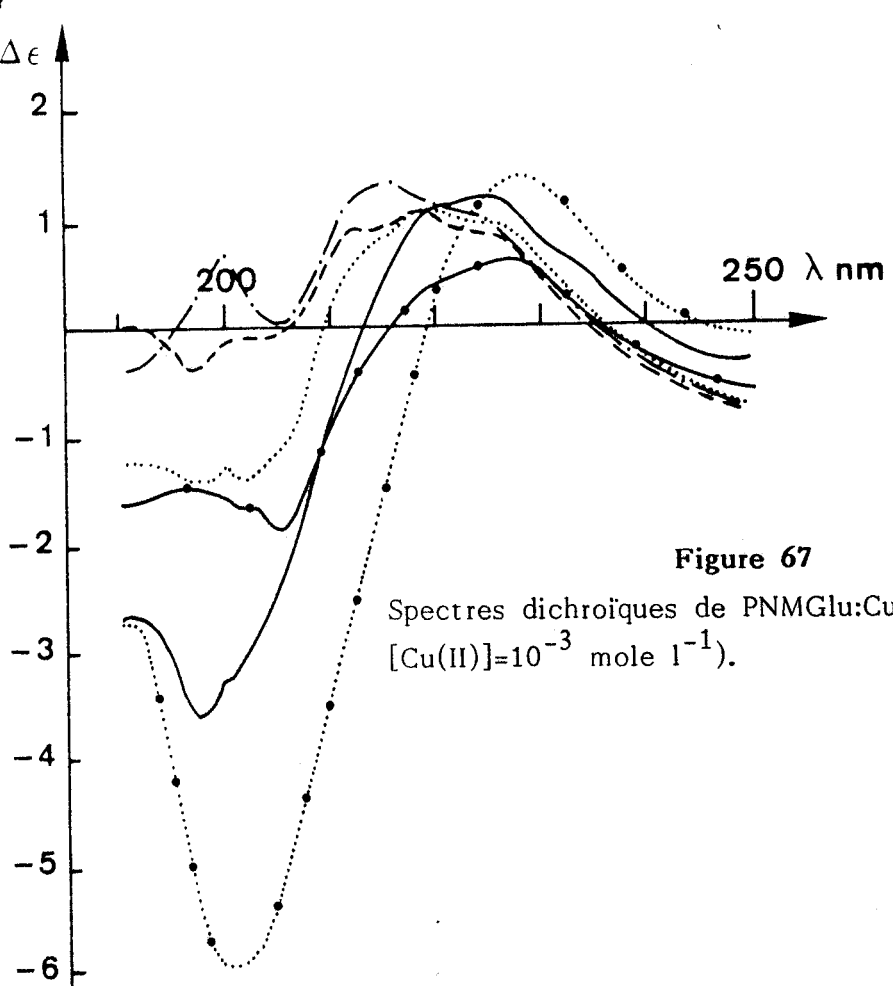


Figure 66
Spectres dichroïques de PNMglu
sans Cu(II) - $[PNMglu]=4 \cdot 10^{-3}$
mole l^{-1} .

pH
4,87 —
6,48
8,17 - - -
11,44 —



pH
4,57 —
5,66
6,49 - - -
7,28 — · —
8,58 — · —
11,04 · · · · ·

Figure 67
Spectres dichroïques de PNMglu:Cu (R=8 ;
 $[Cu(II)]=10^{-3}$ mole l^{-1}).

Région U.V.

Entre 200 et 250 nm, PNMGLu seul ne présente que les transitions intraligands, peu perturbées par l'ionisation (fig 66). :

- une bande négative vers 200 nm,
- une bande positive vers 225-230 nm selon le pH.

Ces bandes sont attribuées aux mêmes transitions que pour NIBAGlu.

En présence du métal, tout ce domaine spectral est perturbé (fig 67) ce qui indique que les fonctions responsables de ces transitions participent à la complexation (acide et amide). A haut pH, le spectre ressemble à celui de PNMGLu seul. Ceci est en faveur de l'hypothèse selon laquelle les liaisons COO^- -Cu sont coupées.

Entre 250 et 350 nm, l'activité optique de PNMGLu seul est négligeable (fig 68 a). La transition $n \rightarrow \pi^*$ amide n'apparaît pas nettement, contrairement à PNMA. Elle est certainement masquée par la bande vers 230 nm qui est beaucoup plus intense que pour PNMA.

En présence de cuivre (fig 68 b), une activité optique notable apparaît dès pH 4,5 pour être maximum vers pH 6,5.

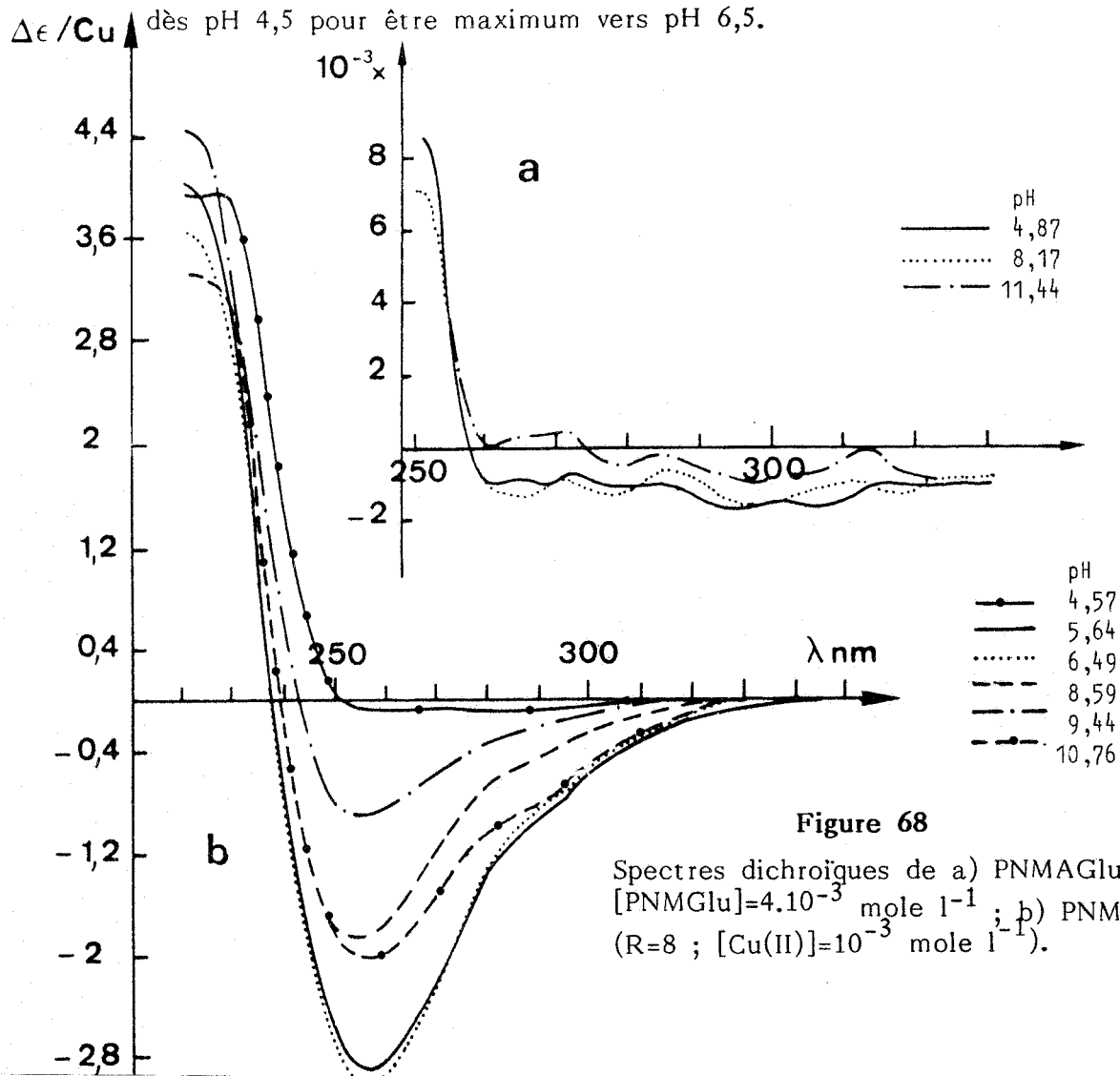


Figure 68

Spectres dichroïques de a) PNMAGlu sans Cu(II) $[\text{PNMAGlu}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$; b) PNMAGlu:Cu (R=8 ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$).

On observe une bande principale à 256 nm (transition $n \rightarrow \pi^*$ amide amplifiée par la complexation) et un épaulement vers 290 nm qui regroupe les transferts de charge acide \rightarrow Cu et amide \rightarrow Cu.

A partir de pH 10, l'activité optique disparaît dans cette région, comme dans le domaine visible. Les résultats expérimentaux pour ces deux domaines sont présentés dans le tableau XXIV.

L'étude optique du polymère PNMGLu en présence de Cuivre a confirmé l'existence de trois complexes mis en évidence par potentiométrie.

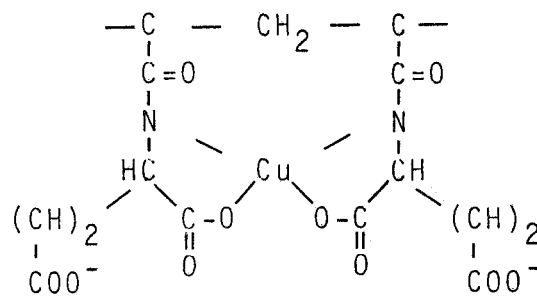
Les complexes comme dans le système PNMA:Cu(II) font intervenir les fonctions acide et amide du polymère. Nous avons distingué :

♦ le complexe I, entre le Cu et plus de deux fonctions acides, dominant entre les pH 3 et 5.

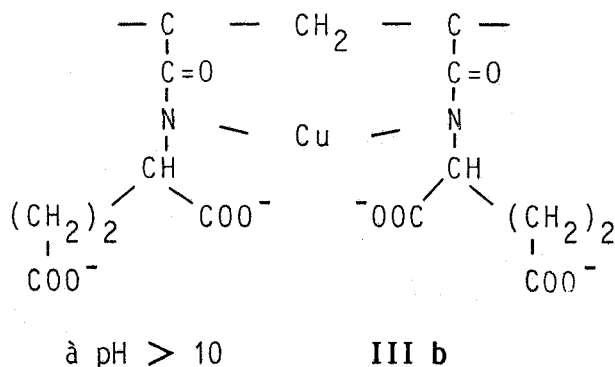
♦ le complexe II, prépondérant jusqu'au pH=9, fait participer la fonction amide (formation d'un chelate à 5 chaînons) et très probablement la deuxième fonction acide (interaction apicale).

♦ le complexe III, existant à partir de pH=5, met en jeu comme dans le cas de PNMA la déprotonation d'une deuxième fonction amide. Nous avons pu remarquer pour ce complexe la participation des fonctions carboxylates jusqu'à pH=10 environ.

Jusqu'à ce pH, ce complexe est optiquement actif. Au delà de ce pH, il y a coupure des liaisons Cu-COO⁻ et le complexe devient optiquement inactif : c'est le complexe à deux azotes mis en évidence pour le système PNMA-Cu. Nous suggérons les structures suivantes pour ce complexe :



à pH < 10 III a



Un complexe du type III a n'existe pas dans le cas du système PNMA-Cu. Dans le cas de PNMGlu, la présence d'une deuxième fonction acide placée en position apicale favorise le rapprochement entre le métal et les deux chaînes latérales et stabilise ainsi le complexe. Les résultats expérimentaux ne permettent pas de préciser si une ou deux fonctions carboxylates sont liées au métal (dans le plan) pour ce complexe.

III A) NIBAS

a) Absorption électronique

Les résultats obtenus à R=8 pour les régions visibles et U.V. sont tout à fait semblables à ceux du système NIBAGlu-Cu :

- faible absorption dans le visible ($15 < \epsilon < 27$),
- faible déplacement de λ_{\max} (de 800 à 770 nm),
- présence de bandes à transfert de charge acide \rightarrow cuivre.

Nous en concluons que NIBAs est coordonné au cuivre par ses deux fonctions acides uniquement.

b) Dichroïsme circulaire

Région visible

Comme pour NIBA et NIBAGlu, NIBAs ne présente aucune activité optique en présence de cuivre.

Région U.V.

NIBAs présente, en absence de cuivre, et à bas pH (< 5), un spectre différent de celui de NIBA et NIBAGlu (Fig 69). La bande positive à 222 nm n'apparaît pas. Au delà de pH 5, on retrouve un spectre analogue à ceux de NIBA et NIBAGlu. L'hypothèse suivante peut expliquer cette différence : les pK des fonctions acides en α et β sont de 3 et 4,5 respectivement. Entre pH 3 et 4,5, la fonction en α est ionisée alors que celle en β est sous forme protonée. Des liaisons hydrogènes peuvent alors s'établir (81) entre les deux fonctions acides avec formation d'un cycle à 7 chaînons. Ceci n'est pas observé pour NIBAGlu car le cycle serait trop grand. Le spectre dichroïque peut alors s'expliquer par une bande négative (au lieu de positive) pour la transition $n \longrightarrow \pi^*$ acide en α et une autre bande négative (décalée vers le rouge) pour la transition $n \longrightarrow \pi^*$ acide en β . La transition

$\pi_1 \longrightarrow \pi^*$ amide positive est alors masquée par ces deux bandes. La transition $n \longrightarrow \pi^*$ amide apparaît alors sous forme d'une faible bande négative vers 235 nm. Lors de l'ionisation de la fonction en β , les liaisons hydrogènes disparaissent. On retrouve alors un spectre dichroïque semblable à celui de NIBA ou NIBAGlu avec réapparition de la bande positive à 220 nm ($\pi_1 \longrightarrow \pi^*$ amide).

Dans le cas de la N isobutyroyl-L-asparagine (89) où des liaisons hydrogène sont également possibles entre la fonction acide et l'amide primaire, la même évolution des spectres dichroïques a été observée.

Les spectres obtenus en présence de cuivre sont peu différents (fig 70). On note la présence, dans le domaine 200-210 nm, de plusieurs transitions qui apparaissent sous forme d'épaulement à bas pH. On observe aux environs de 260-290 nm la présence de bandes à transfert de charge acide \longrightarrow cuivre (fig 71).

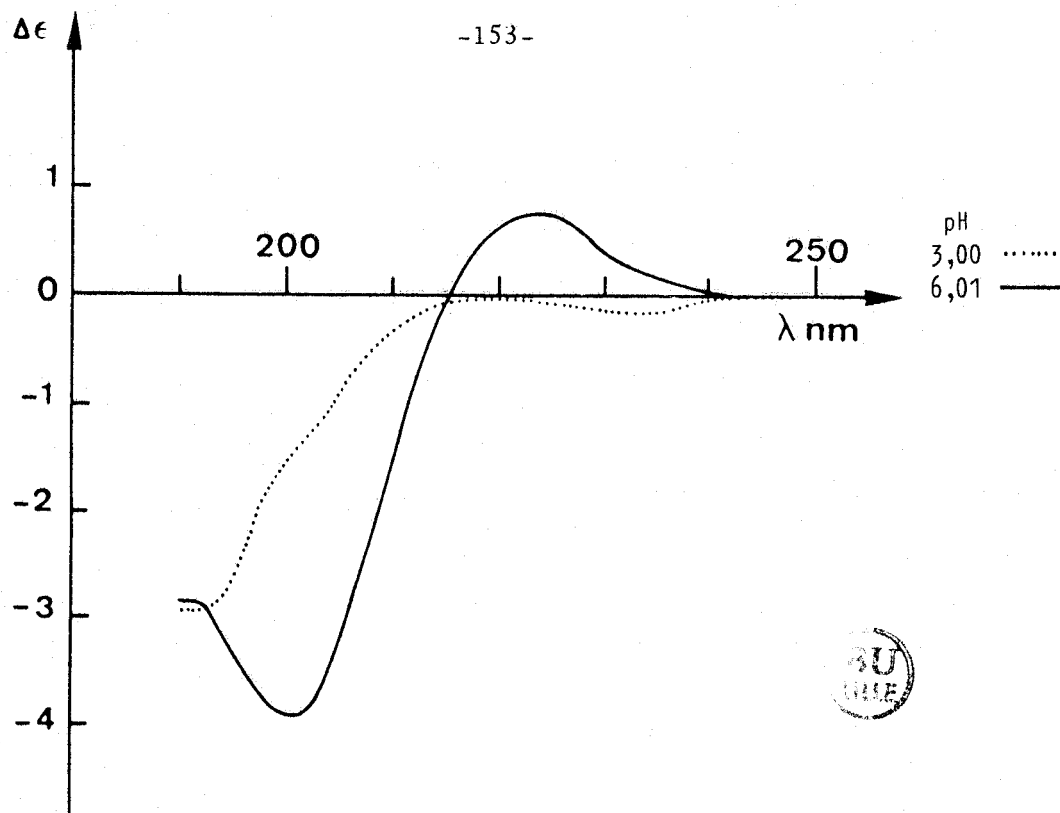


Figure 69
Spectres dichroïques de NIBAs
($[NIBA]=4.10^{-3}$ mole/l $^{-1}$)

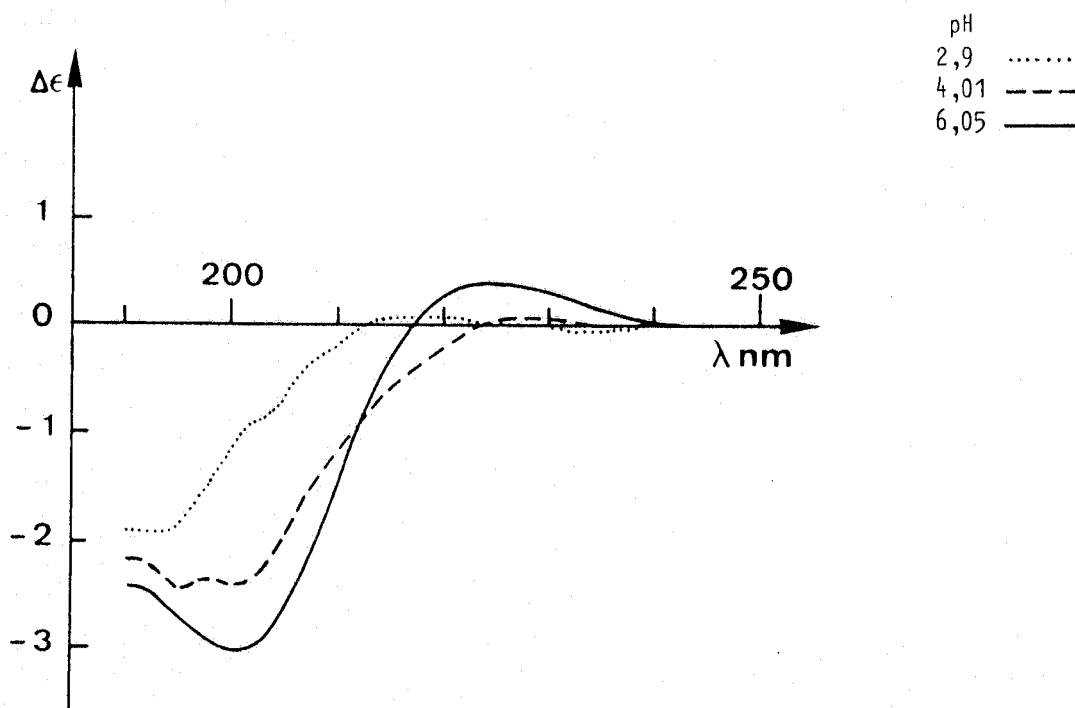


Figure 70
Spectres dichroïques de NIBAs
($R=8$; $[Cu(II)]=10^{-3}$ mole/l $^{-1}$)

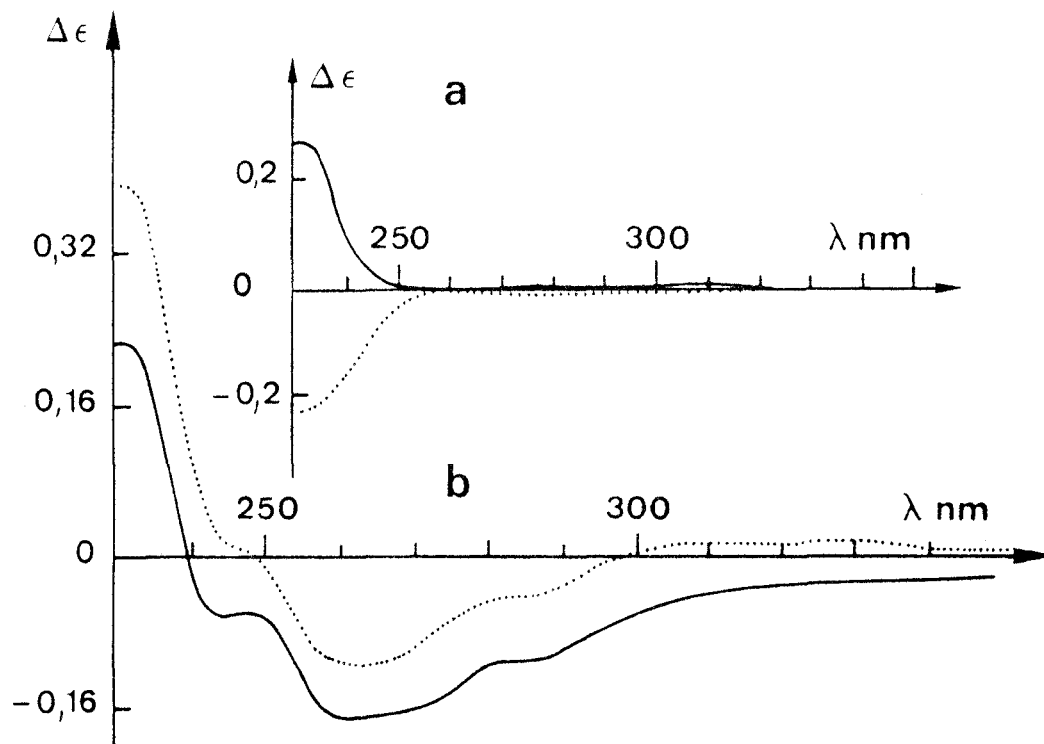


Figure 71

Spectres dichroïques de a) NIBAs sans Cu(II) ($[NIBAs]=4 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1}) (pH : (.....) 3,5 - (—) 6,01) ; b) NIBAs:Cu ($R=8$; $[Cu(II)]=10^{-3}$ mole l^{-1}) (pH : (—) 5,15 - (.....) 6,1)

III_B) PNMA s

a) Absorption électronique

Région visible

Les spectres ont été enregistrés en présence de cuivre aux rapports $R=8$ et $4,9$. On observe lors de l'augmentation du pH, un déplacement de λ_{max} vers le bleu et une augmentation de ϵ jusqu'à pH 9 (fig 72 et 73). A haut pH, ϵ diminue fortement tandis que les bandes s'élargissent. On note à partir de pH 10, un épaulement vers 830 nm (90,91) indiquant la présence d'un complexe cis. Les résultats correspondent à la présence de plusieurs complexes : jusqu'à pH 4, coordination par les fonctions acides, puis participation de une puis deux fonctions amides. Le complexe à deux azotes est majoritaire après pH 9.

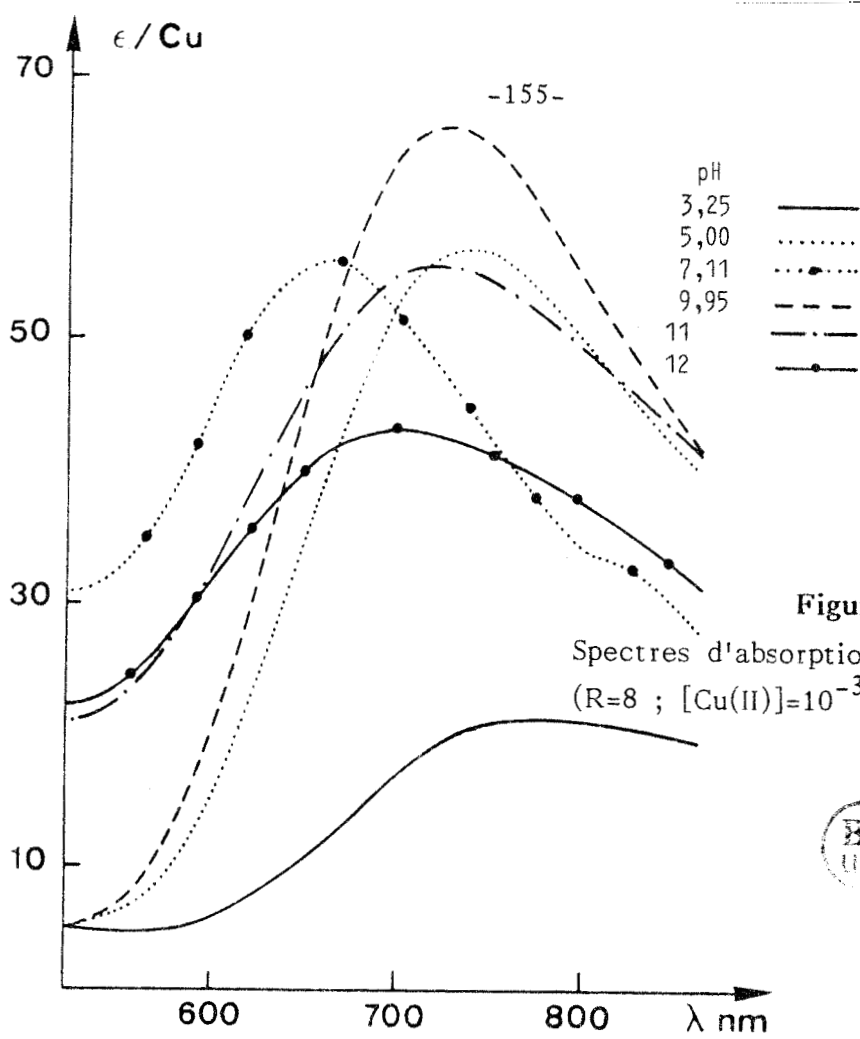


Figure 72

Spectres d'absorption visible de PNMA:Cu
 (R=8 ; [Cu(II)]=10⁻³ mole l⁻¹)

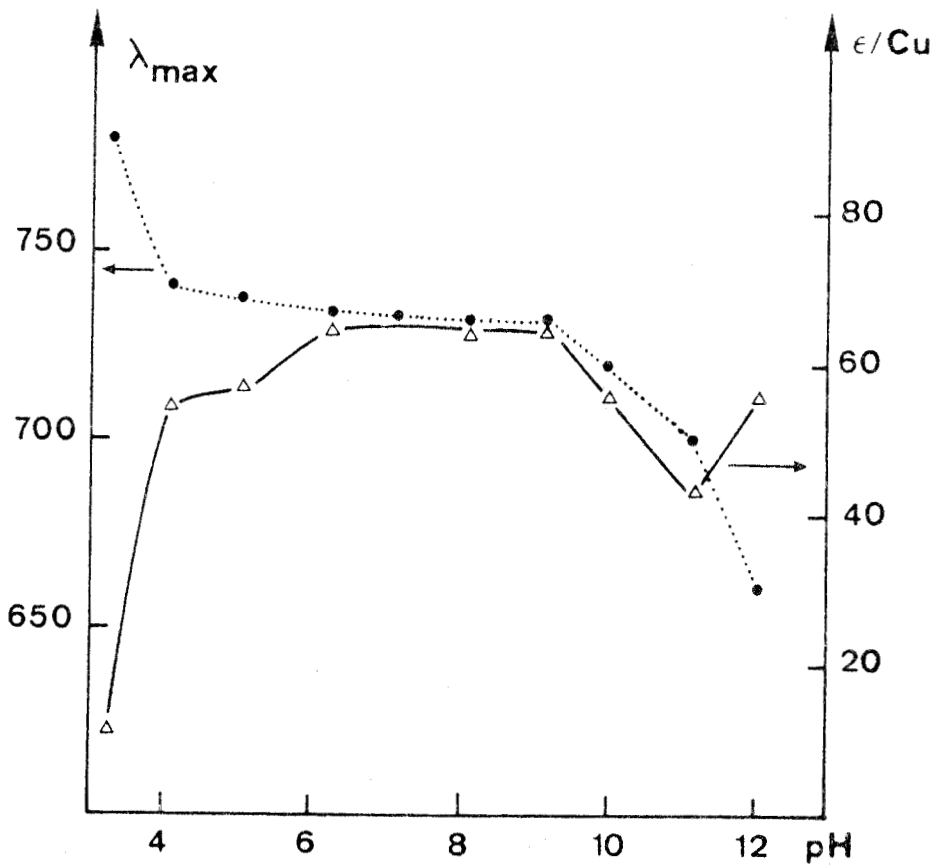


Figure 73

Variation de λ_{\max} (·····) et ϵ_{\max} (—△—)
 en fonction du pH pour le PNMA:Cu (R=8)

Les valeurs de λ_{\max} sont élevées pour des complexes à 1 et 2 azotes : ceci peut s'expliquer par une interaction apicale de la fonction acide en β souvent présente dans les complexes de l'acide aspartique (46,47,92-97).

Région U.V.

Les spectres U.V. ou U.V. différentiels (fig 74 et 75) présentent les mêmes caractéristiques que ceux du système PNMGLu-cuivre :

- ◇ transfert de charge acide \longrightarrow cuivre vers 248-251 nm.
- ◇ l'existence d'un épaulement vers 250 nm, même à haut pH où les liaisons $\text{COO}^- \longrightarrow \text{Cu}$ n'existent plus suggère la présence d'une transition intraligand dans ce domaine.
- ◇ transfert de charge amide \longrightarrow cuivre à 320 nm à haut pH.

b) Dichroïsme circulaire

Les spectres obtenus dans le domaine visible pour PNMA_s-Cu R=8 (fig 76) sont très différents de ceux de PNMA et PNMGLu. Nous constatons dès pH 4,5 et jusqu'à pH 7,5, la présence d'une bande positive contenant les transitions B et E pour un complexe 1 N 1 COO^- . Le signe de cette bande prouve bien l'existence d'une interaction apicale (9,24,30,98). A partir de pH 8, la bande positive diminue et une bande négative apparaît vers 600 nm. On est alors en présence d'un complexe à deux azotes. A pH 9, le spectre est différent : il y a deux bandes négatives à 770 et 640 nm. L'espèce dominante est à deux azotes et il y a rupture des liaisons apicales. A pH 10, on retrouve le spectre classique d'un complexe à deux azotes : bande négative à 640 nm et bande positive à 760 nm (transitions E et B respectivement)(9,40,94).

L'activité optique a totalement disparu à pH 12. Le tableau XXV résume ces résultats.

Domaine U.V. : la figure 77 présente les spectres de PNMA_s en absence de cuivre en dessous de 250 nm. Ils sont voisins de ceux du modèle. A bas pH, une large bande négative vers 212 nm, englobant les transitions $n \longrightarrow \pi^*$ acide en α et β , masque complètement la transition $\pi_1 \longrightarrow \pi^*$ amide. Cette dernière réapparaît à haut pH,

Figure 74

Spectres d'absorption U.V. de PNMA:Cu
 Cu (R=8 ; [Cu(II)]= 10^{-3} mole l $^{-1}$)

- | | |
|---------|-------|
| — | pH |
| | 3,27 |
| ----- | 5,15 |
| - - - - | 8,05 |
| - . - . | 10,2 |
| | 11,2 |
| —●— | 12,23 |

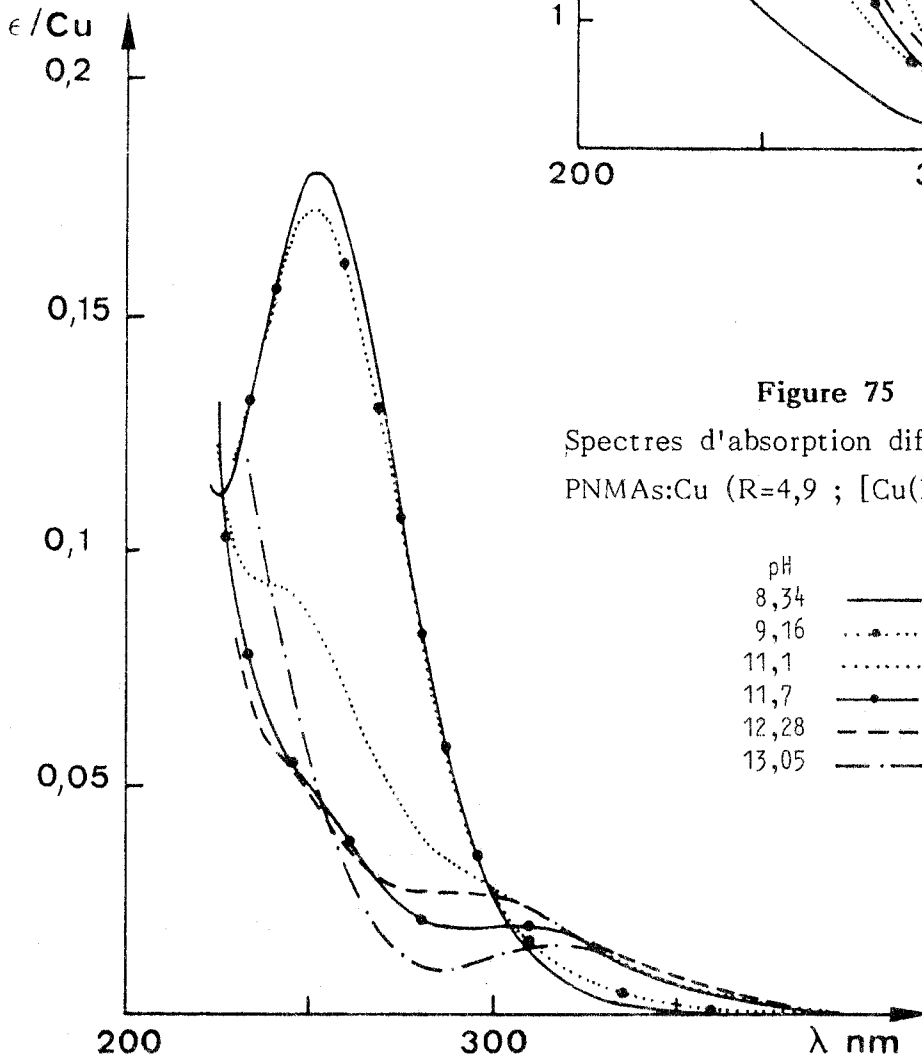
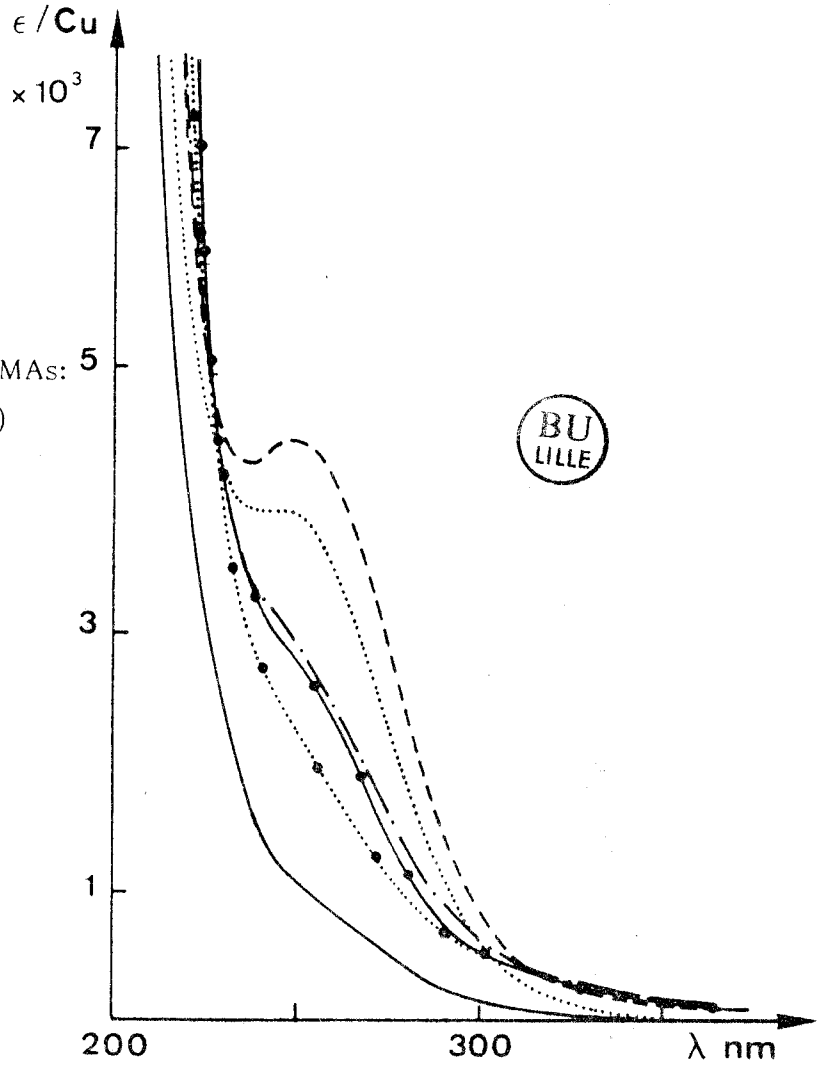


Figure 75

Spectres d'absorption différentielle de
 PNMA:Cu (R=4,9 ; [Cu(II)]= 10^{-3} mole l $^{-1}$)

- | | |
|---------|-------|
| — | pH |
| | 8,34 |
| | 9,16 |
| | 11,1 |
| —●— | 11,7 |
| - - - - | 12,28 |
| - . - . | 13,05 |

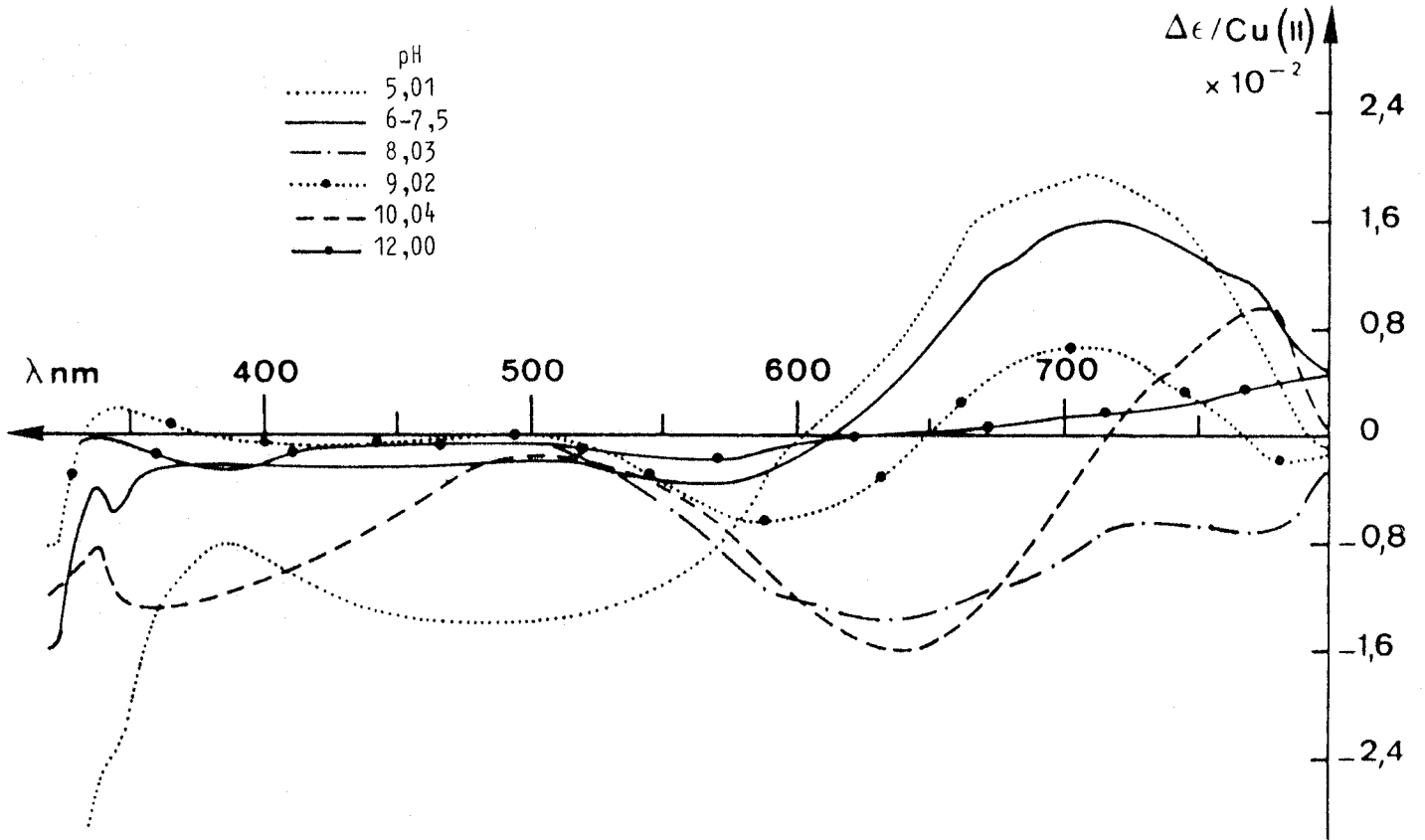


Figure 76

Spectres dichroïques visibles de PNMA:Cu
($R=8$; $[\text{Cu(II)}]=10^{-3}$ mole/l)

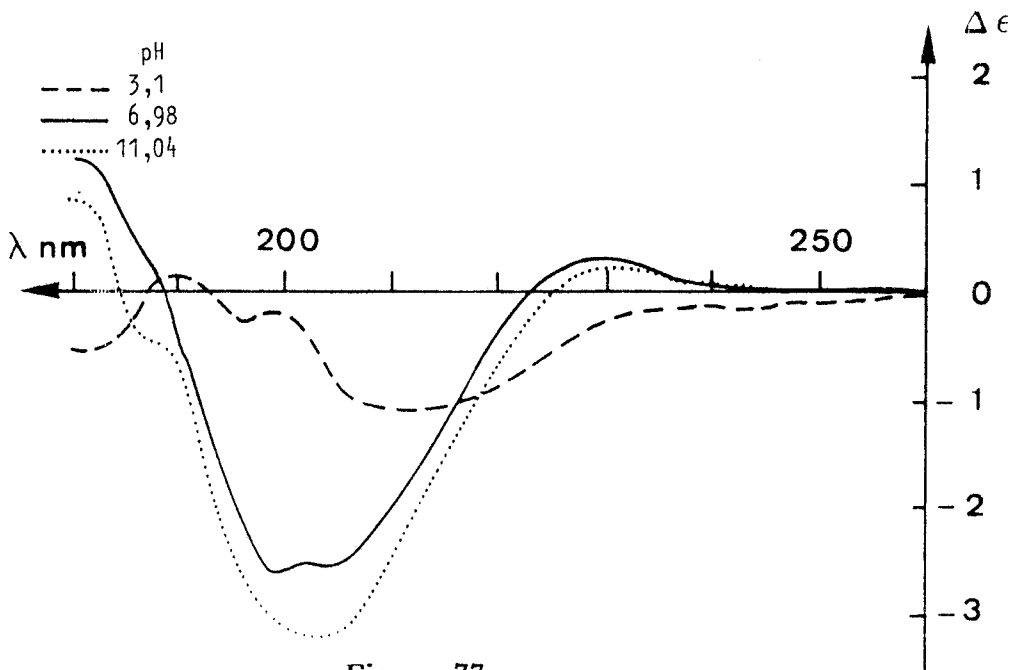


Figure 77

Spectres dichroïques U.V. de PNMA
($[\text{PNMA}] = 4 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1})

comme dans le cas du modèle. En présence de Cu(II), les spectres ne sont pas très modifiés (fig 78).

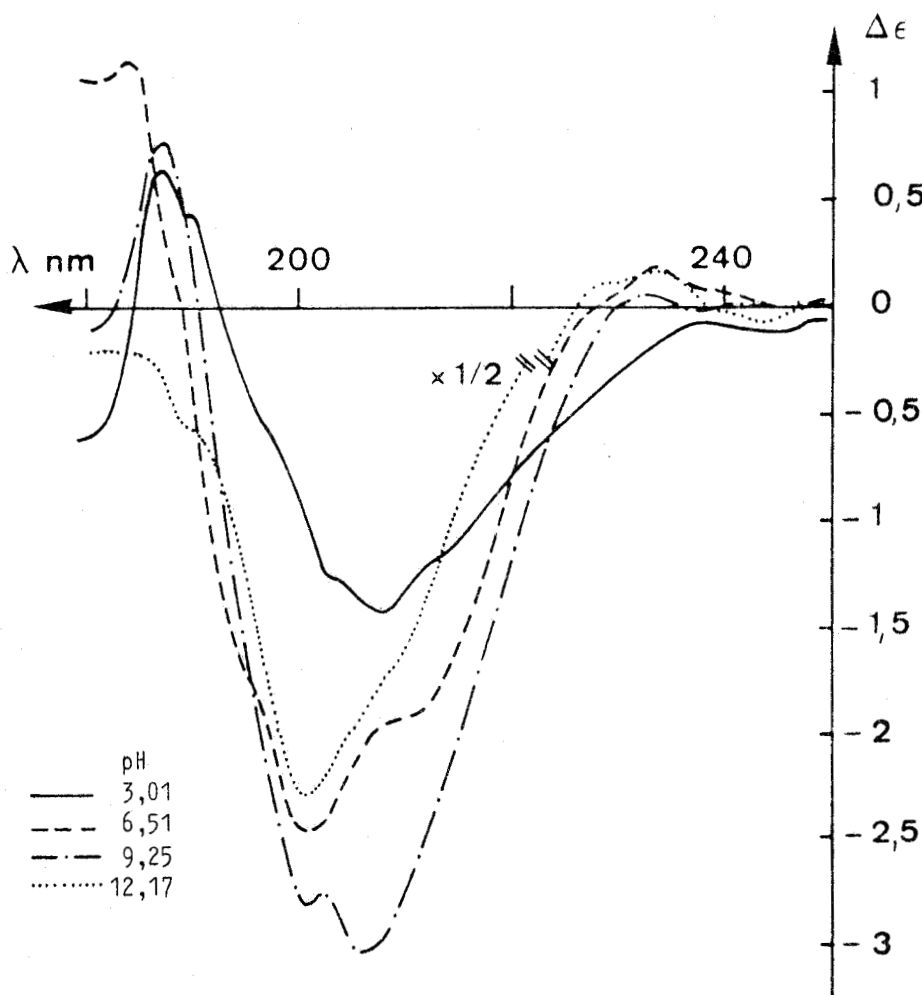


Figure 78

Spectres dichroïques U.V. de PNMA:Cu
 (R=8 ; [Cu(II)]= 10^{-3} mole l $^{-1}$)

Dans la zone 250 à 300 nm (fig 79), les bandes dichroïques semblent résulter de la superposition de transferts de charges de différentes espèces : on distingue à bas pH, une bande négative vers 285 nm relative au transfert $\text{COO} \rightarrow \text{Cu}$ de l'espèce $\text{Cu}(\text{COO})_n^{(2-n)}$ et, à partir de pH 6, un transfert $\text{COO} \rightarrow \text{Cu}$ à 265 nm pour le chelate 1 N/1 COO^- et 2 N/2 COO^- . Cette bande est positive en raison de l'interaction apicale de la deuxième fonction acide. Entre pH 3,8 et 6,5, les spectres sont les résultantes de ces deux bandes. A partir de pH=9, une diminution de la bande positive à 265 nm peut s'expliquer par la coupure des liaisons acide-Cu du bichelate (2COO^- , 2N). A

pH=12, le complexe 2N est optiquement inactif. Les résultats expérimentaux pour ce domaine, sont présentés dans le tableau XXVI.

pH	λ_{\max} (nm)	$\Delta \epsilon_{\max}/\text{Cu(II)}$	Attribution
3,53	760		B
	710	+ 0,007	E
5,01	760		B
	705	+ 0,02	E
	500	- 0,014	?
6 - 7,5	760		B
	700	+ 0,016	E
8,03	~700	+ 0,0072	B+E (1N)
	~600	- 0,0068	E
9,02	760	- 0,0072	
	640	- 0,014	B+E (2N)
10,04	770	+ 0,0092	
	730		
	650	- 0,016	B+E (2N)
12	PAS D'ACTIVITE OPTIQUE		

Tableau XXV

pH	λ_{\max} (nm)	$\Delta\epsilon_{\max}/\text{Cu}$	Attribution
2,98	272	- 0,156	$\left\{ \begin{array}{l} \text{COO}^- \rightarrow \text{Cu} \\ n \rightarrow \pi^* \text{ amide} \end{array} \right.$
3,77	281	- 0,296	$\text{COO}^- \rightarrow \text{Cu}$
4,78	286	- 0,264	$\text{COO}^- \rightarrow \text{Cu}$
	310	- 0,08	$n^- \rightarrow \text{Cu}$
6,32	294	- 0,104	$\left\{ \begin{array}{l} \text{COO}^- \rightarrow \text{Cu} \\ \text{N}^- \rightarrow \text{Cu} \end{array} \right.$
	265	+ 0,192	$\left\{ \begin{array}{l} n \rightarrow \pi^* \text{ amide} \\ \text{COO}^- \rightarrow \text{Cu} \end{array} \right.$
700	296	- 0,1	
	272		
	265	+ 0,236	
8,91	300	- 0,036	$\text{N} \rightarrow \text{Cu}$
	278		$\text{COO}^- \rightarrow \text{Cu}$
	265	+ 0,34	$n \rightarrow \pi^* \text{ amide}$
10,06	280		$\text{COO}^- \rightarrow \text{Cu}$
	262	+ 0,184	$n \rightarrow \pi^*$
11,35	295	+ 0,056	$\text{N} \rightarrow \text{Cu}$
	270	+ 0,096	$\text{COO}^- \rightarrow \text{Cu}$
	262	+ 0,092	$n \rightarrow \pi^*$

Tableau XXVI

En conclusion, l'étude optique du polymère PNMA en présence de Cu(II) a permis de mettre en évidence comme dans les systèmes PNMGluc-Cu et PNMA-Cu une complexation des fonctions acides et amide aboutissant à la formation d'un complexe à deux azotes. De plus, l'existence de fortes interactions apicales renforce la stabilité des complexes : ceci explique que l'activité optique est conservée jusqu'à très haut pH (pH=11,3).

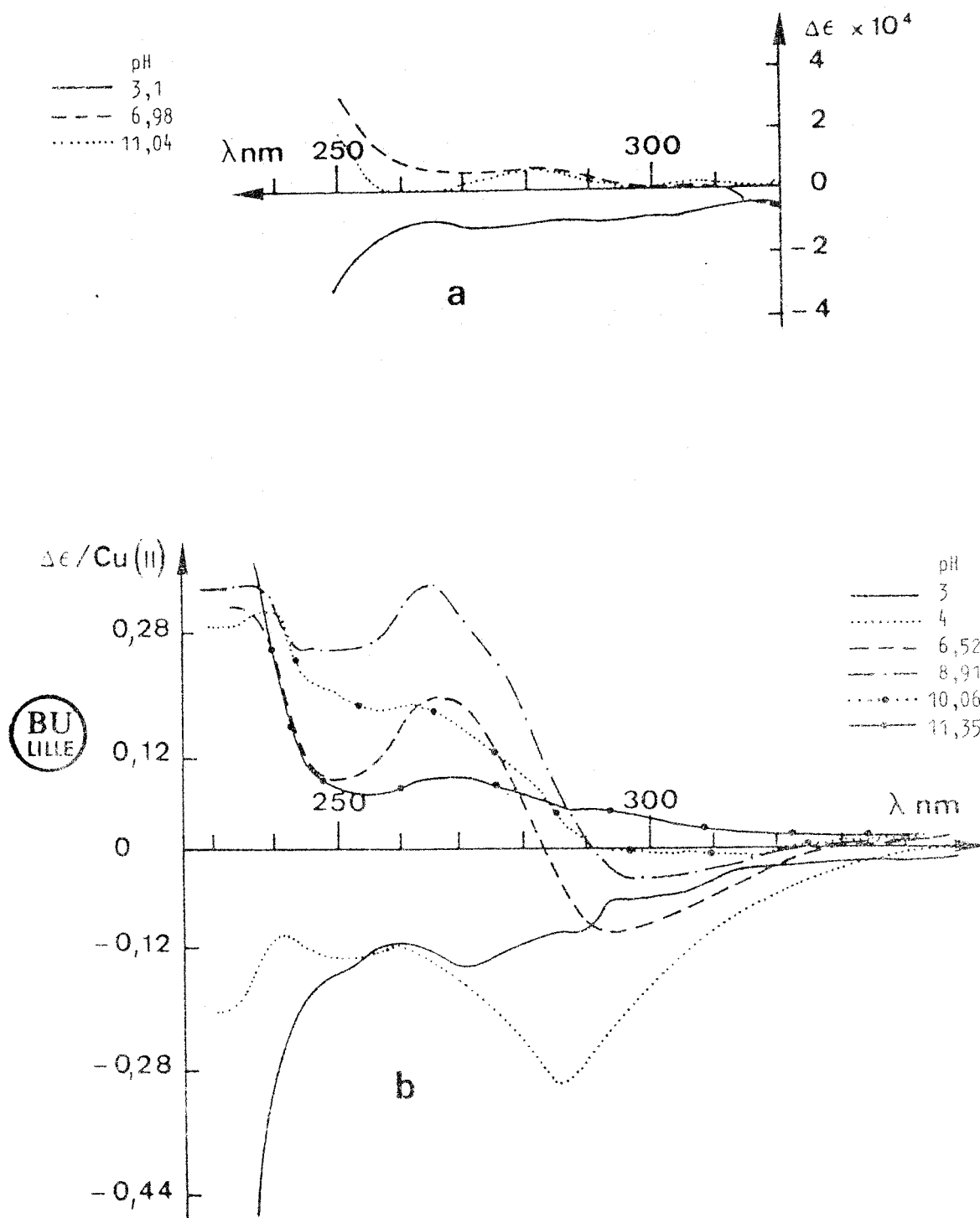


Figure 79

Spectres dichroïques de :

- a) PNMA ($[\text{PNMA}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$)
- b) PNMA:Cu ($R=8$; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$)

C - ETUDE DES COMPLEXES

AVEC LE PALLADIUM

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

--=000O000=-

Les différentes transitions électroniques pouvant intervenir sur les couches d du métal complexé ont été présentées dans la partie A du chapitre III.

Ces bandes de transitions sont provoquées par la présence des différents ligands dans la sphère de coordination du métal. Il sera donc utile de regarder de plus près comment les ligands modifient l'énergie, l'intensité et le signe de l'effet Cotton.

Dans des solutions de Pd seul et des solutions à très bas pH (pH <2), le Pd ne forme des complexes qu'avec les Cl⁻ qui donnent des bandes caractéristiques du complexe PdCl_n⁽²⁻ⁿ⁾ (n=1-6 à λ_{\max} 380-470 nm et $\epsilon_{\max} = 100-250 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (99,100).

La substitution de Cl⁻ par d'autres ligands de champ plus fort, tels que NH₂, N⁻ (amide), H₂O, OH, provoque un déplacement des maxima vers les plus petites longueurs d'onde. Dans ce cas, comme pour le Cu(II), le λ_{\max} exprime la somme des contributions individuelles de chaque groupe fonctionnel du ligand qui participe à la complexation.

Les paramètres δ_x qui expriment les contributions individuelles, pour différentes fonctions liées au Pd(II) sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Fonction	δ_x (kk)	Fonction	δ_x (kk)
H ₂ O	6,6	COO ⁻	7,5
Cl ⁻	5,3	N ⁻ peptide(1)	8,3
S ⁻	5,3	N ⁻ peptide(2)	9,4
NH ₂	8,1		



Ils ont été évalués empiriquement par comparaison des spectres d'absorption de différents complexes du Pd(II) portant ces groupes fonctionnels (101).

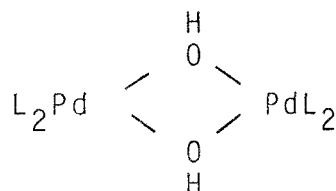
En ce qui concerne le comportement des différentes fonctions, nous pouvons dire que le Pd préfère se lier à l'azote qu'à l'oxygène. Ainsi, il a été observé dans le complexe ornithinate: Pd la formation d'un chélate à 7 chaînons avec la participation de deux N, malgré l'empêchement stérique au lieu de la formation d'un chélate à 5 chaînons en principe favorisé entre un N et un O (10). De même, le palladium a une préférence pour le soufre plutôt que l'oxygène (10). D'autre part, le Pd est le métal qui a la plus grande capacité à déprotoner une fonction amide ($pK = 2,4$ pour les petits peptides) (24).

L'ordre de capacité croissante pour la déprotonation de la fonction amide pour différents métaux est le suivant :



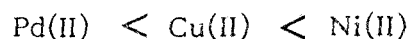
Le remplacement de Cl^- par H_2O ou OH^- dans le plan de coordination au cours de l'augmentation du pH se traduit par une diminution de la longueur d'onde du maximum, conformément à la règle de la série spectroscopique dans la théorie du champ de ligand.

Ainsi à $\text{pH} > 7$, il est possible d'avoir la formation d'un dimère du type :



C'est un dimère formé par pontage via deux OH^- venant des espèces $\text{CisL}_2\text{Pd(OH)Cl}$ ou $\text{CisL}_2\text{Pd(OH)H}_2\text{O}$ (102).

A très haut pH ($\text{pH} \sim 11$), l' OH^- peut remplacer aussi le carboxylate (24,103,104). Le pK pour ce remplacement augmente dans l'ordre suivant (24) :



Il faut noter que la présence d'une chaîne latérale ou d'un

groupe volumineux près de la fonction COOH augmente le pKa de ce remplacement (24,105).

Enfin, les complexes de Pd sont plan carré (D_{4h}) et il n'y a pas de ligand en position apicale (24,10).

Transitions d-d

Les maxima d'absorption pour les bandes d-d du Pd(II) sont situés entre 300 et 500 nm. En spectroscopie U.V., la mise en évidence des transitions d-d est difficile, elles se manifestent souvent sous la forme d'un épaulement englobant ces différentes transitions masquées par les bandes de transfert de charge et intraligand. Les ϵ des transitions d-d sont faibles comparés aux ϵ des transitions de transfert de charge.

Néanmoins, dans les cas favorables où ces transitions peuvent être mises en évidence, elles donnent des maxima entre 400 et 280 nm ($\epsilon = 200-1300$) pour les complexes de un à quatre azotes (103,105).

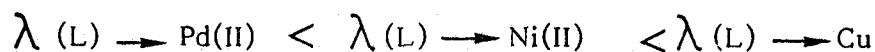
La proximité immédiate, dans l'espace, du carbone asymétrique des ligands coordonnés au métal provoque une perturbation asymétrique des transitions électroniques d-d. Il y a ainsi création d'un effet Cotton qui va permettre d'individualiser ces transitions par le phénomène de dichroïsme circulaire. La région d-d ne se présente plus alors comme un épaulement mais devient bien indépendante du reste du spectre.

Le signe de l'effet Cotton dépend de la position du groupement R dans l'espace (règle de l'héxadécant) (9-24,103).

Région des transitions par transfert de charge (< 300 nm)

D'après la théorie du champ de ligand, plus l'atome de métal est volumineux, plus les électrons affectés par les ligands sont sensibles à la levée de dégénérescence.

Les transitions électroniques sont donc plus énergétiques. Aussi, est-il possible de prévoir l'ordre dans lequel vont se situer les transitions par transfert de charge $L \rightarrow M$.



où L : COO^- , NH_2 , N^- amide.

De ce fait, les transitions électroniques par transfert de charge se situent à un niveau d'énergie ($\lambda < 210$ nm) trop haut pour être visibles en spectres d'absorption et dichroïsme circulaire (106-107).

D'autres ligands comme Cl^- , OH^- donnent des transitions par transfert de charge dans la région 200-300 nm.

Nous pouvons donc observer dans les spectres d'absorption d'une solution du complexe $[\text{PdCl}_2]$ une bande située vers 270 nm relative à la transition $\pi (\text{Cl}^-) \longrightarrow 3d_{x^2-y^2}$ et une autre vers 230 nm relative à la transition $\delta (\text{Cl}^-) \longrightarrow 3d_{x^2-y^2}$ (5,12,106,108). Pour les complexes contenant OH comme ligand, une bande vers 250 nm a été signalée comme étant transfert de charge OH vers le Pd (109).

RESULTATS & DISCUSSION

--oooOooo--

Les spectres d'absorption et les spectres dichroïques de polymères et des molécules modèles ont été examinés dans la région 500-180 nm. Différents rapports R ($R = \frac{\text{motif}}{\text{Pd}}$) ont été utilisés pour cette étude. Nous présentons donc les résultats ainsi obtenus.

I A - NIBA

a) Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption du système NIBA:Pd (R=2) de pH 2 à 12 sont présentés sur la figure 80.

Nous avons fait les remarques suivantes :

De pH 2,25 à 4,08, le spectre ressemble à celui de PdCl_4^{2-} . Nous avons donc observé une bande vers 420-424 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 180-220 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) attribuée à la transition A ($d_{xy_1} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$) et un épaulement vers 310 nm ($\epsilon = 550-1100 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) attribué à la transition E ($d_{xz,yz} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$). Ces bandes diminuent d'intensité et se déplacent légèrement vers les plus petites longueurs d'onde lorsque le pH passe de 2,25 à 4,08.

En même temps, dans la région U.V., nous observons une très intense bande vers 270 nm ($\epsilon = 3250 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à pH:2,25) attribuée au transfert de charge $\pi \text{Cl}^- \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ et une autre à 237 nm ($\epsilon = 10000 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à pH:2,5) attribuée au transfert $\sigma \text{Cl}^- \rightarrow d_{x^2-y^2}$.

A pH :5, toutes les bandes correspondant au transfert de charge diminuent d'intensité et dans le domaine d-d, l'intensité augmente mais nous ne pouvons pas individualiser aucune transition. Tout cela nous indique le remplacement des Cl^- par des ligands de plus haut champ. Enfin, à partir de pH:5,5 jusqu'à 12,2, on constate une large bande, maximale à 270 nm ($\epsilon = 3000 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) regroupant les transitions d-d, à transfert de charge et intraligands.

Il est évident que les spectres d'absorption apportent peu de renseignements en ce qui concerne les complexes formés.

Toutefois, en comparant les spectres du Pd tout seul et du système NIBA: Pd, nous pouvons dire qu'il y a formation de(s) complexe(s) impliquant NIBA.

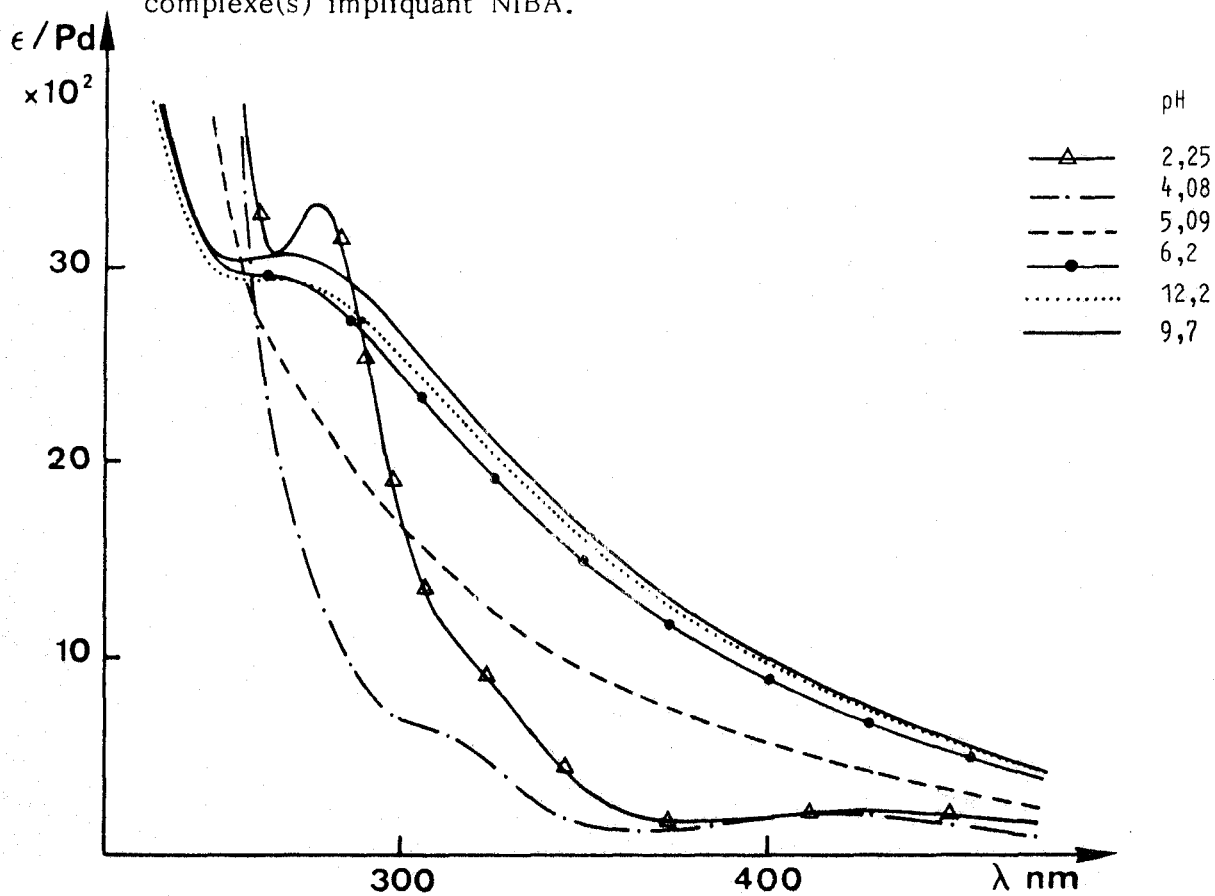


Figure 80

Spectres d'absorption du système NIBA-Pd (R=2)

b) Dichroïsme circulaire

Contrairement aux spectres d'absorption qui ne sont pas significatifs des espèces complexantes, les spectres dichroïques apportent plus de renseignements.

Les spectres dichroïques ont été réalisés pour $R=1,2$ et 8 . Nous présentons les résultats pour $R=1$ où un complexe 1 azote est probable et $R=8$ où il est a priori possible d'observer un complexe à plus d'un azote.

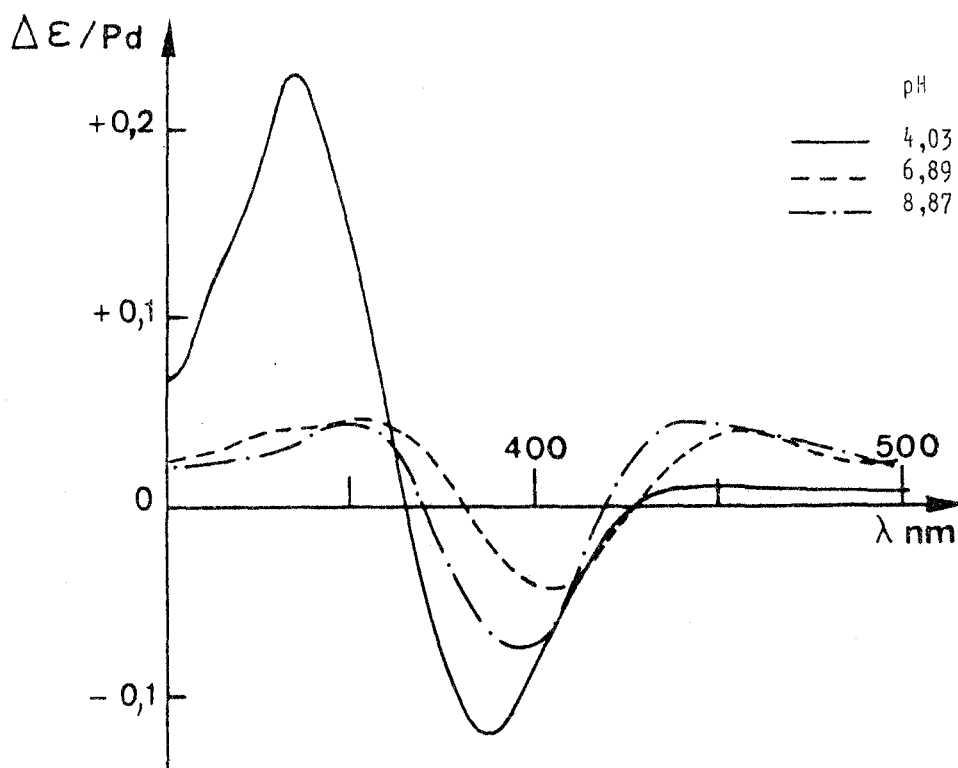


Figure 81

Spectres dichroïques du système NIBA-Pd ($R=1$)

Au rapport 1, dès pH 3,5-4, une activité optique apparaît. On observe une bande négative à 390 nm et une autre positive à 330 nm (transitions A et E)(110) avec un épaulement vers 315 nm. Ceci correspond à un mélange de deux espèces à 1 et 2 azotes. L'épaulement à 315 nm est attribué à une transition de l'espèce à deux azotes (10,11,103,111,112). Quand le pH augmente, les deux bandes mentionnées ci-dessus diminuent d'intensité et se déplacent vers le rouge. Elles correspondent aux transitions A et E pour une espèce à

1 azote prédominante. De plus, une large bande positive apparaît vers 450 nm. Une telle bande a été attribuée pour la N-méthylalanine à une transition singulet \rightarrow triplet (S \rightarrow T)(11). (fig 81)

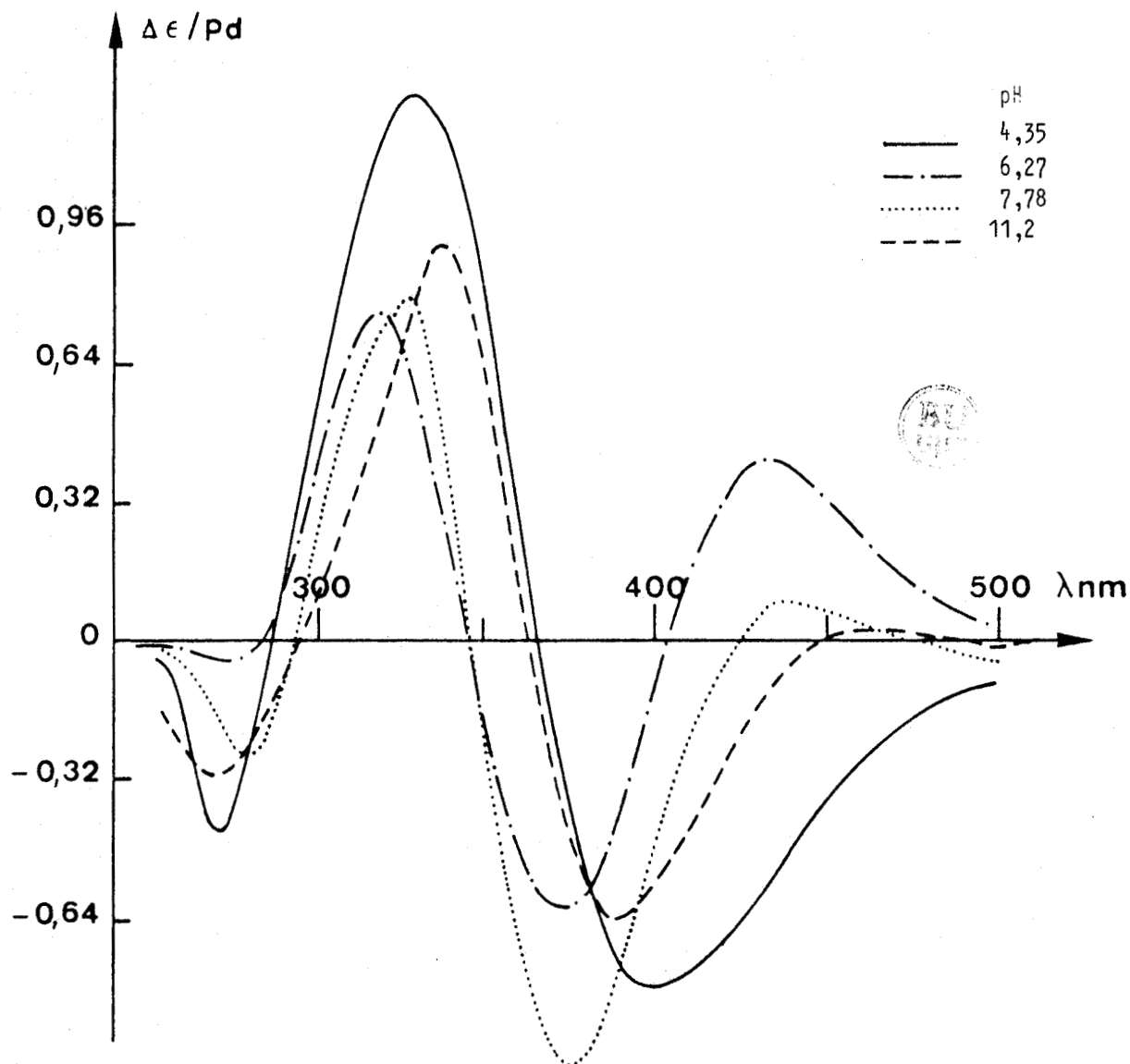


Figure 82

Spectres dichroïques du système NIBA-Pd (R=8)

Au rapport 8, à bas pH, une large bande négative apparaît vers 400 nm, englobant les transitions A des deux espèces à un et deux azotes. Les transitions E de ces deux espèces apparaissent sous l'aspect d'une bande positive à 328 nm. (fig 82)

Par augmentation du pH, l'espèce 1 azote disparaît et à partir de pH 6, le spectre dichroïque est caractéristique d'un complexe à deux azotes (10,11,106,113) :

- une bande négative à 375 nm (transition A),
- une bande positive à 328 nm (transition E).

La bande positive à 430 nm correspond peut-être aux transitions B ou S → T (11).

A très haut pH, les deux bandes citées ci-dessus sont localisées à 388 nm (A) et 337 nm (E). Ce déplacement peut être dû à la coupure des liaisons Pd-COO⁻, possible à ces pH, avec remplacement des COO⁻ par OH⁻ (104,105,114,115). Dans ce cas, NIBA fonctionne comme un ligand monodentate et on observe néanmoins une activité optique (38,117). Le principal facteur responsable de l'activité optique est, dans ce cas, un effet vicinal.

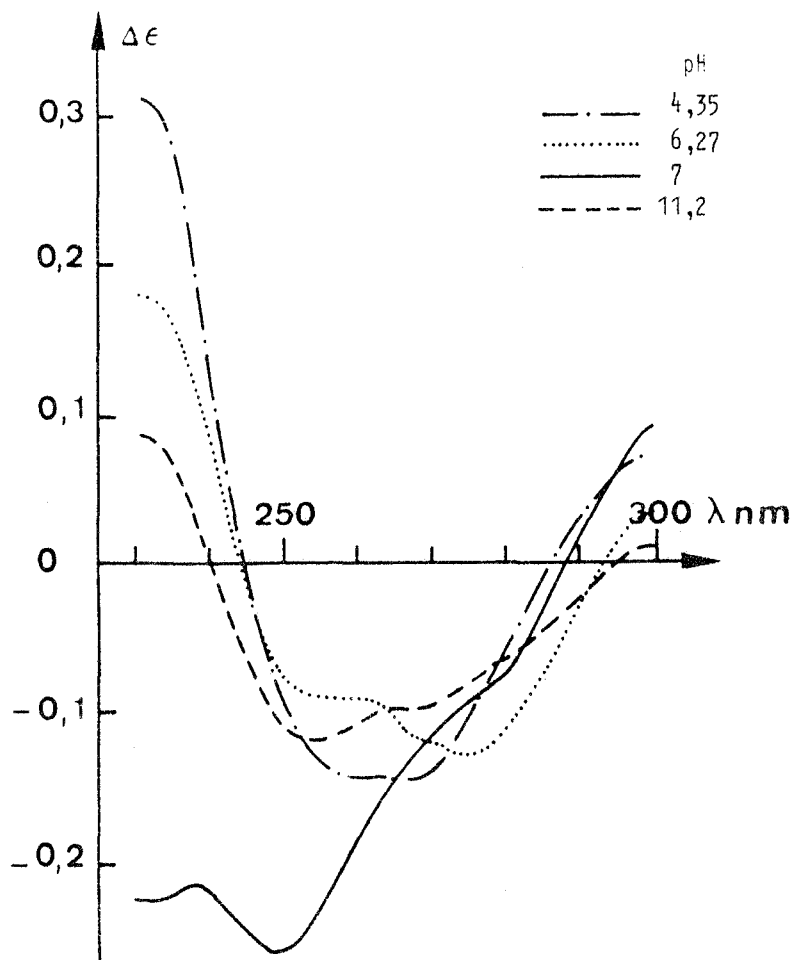


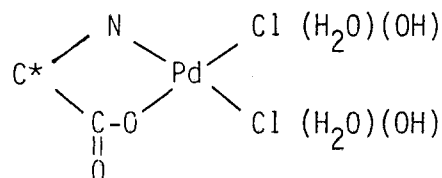
Figure 83

Spectres dichroïques du système NIBA-Pd dans l'U.V. (R=8)

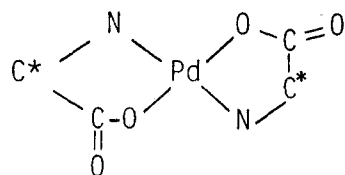
Dans le domaine U.V., à R=8, on constate une forte perturbation de la transition $n \rightarrow \pi^*$ amide. On observe un épaulement vers 280 nm qui peut être dû à un transfert de charge $\pi_{Cl^-} \rightarrow Pd$ (1N)

qui devient optiquement actif après formation du chélate, ou à une transition B (102,108,112), en principe interdite. (fig 83)

Nous proposons les complexes suivants :



Complexe 1N



Complexe 2N

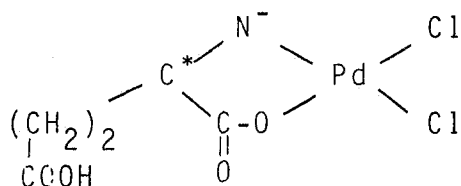
I_B - N I B A G I u

Ce système a été étudié aux rapports [modèle]/[Pd] égaux à 1,2 et 8. Nous décrivons essentiellement les résultats obtenus à R=1 et 8.

Les spectres dichroïques sont très complexes. L'intensité des bandes, leur position et l'allure générale des spectres varient beaucoup avec le pH. Il est très difficile d'individualiser chacune des transitions. Nous proposons néanmoins l'interprétation suivante.

Au rapport 1, l'activité optique apparaît dès pH 3,5. A bas pH, deux espèces sont en équilibre : (fig 84)

- une espèce 1N,1COO⁻



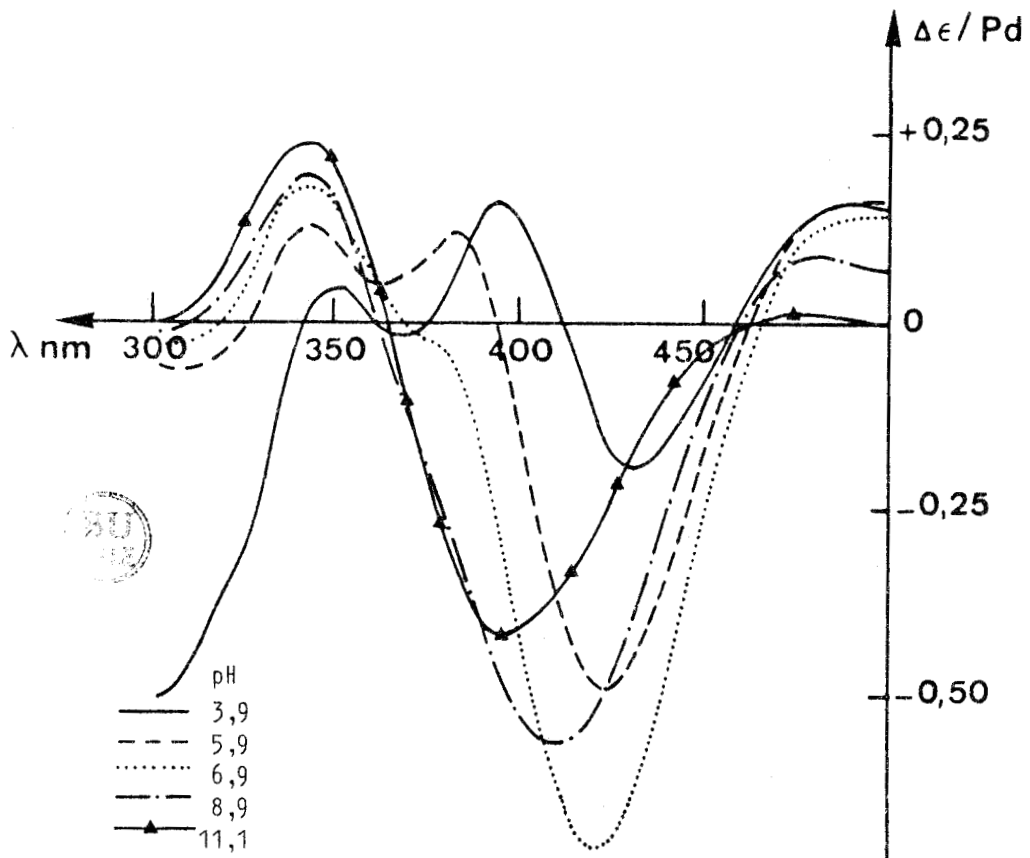
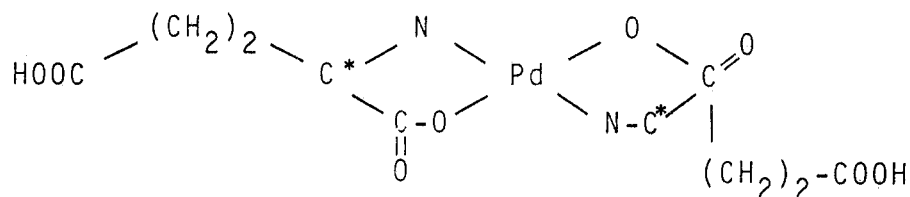


Figure 34

Spectres dichroïques du système NIBAGlu-Pd (R=1)

Celle-ci est caractérisée par :

- une bande positive vers 480 nm (transitions interdites),
- une bande négative à 430 nm (A) : son intensité augmente avec le pH et elle se déplace vers le bleu lors de la substitution de Cl^- par H_2O puis OH^- (101,119),
- une espèce 2N, 2COO^-

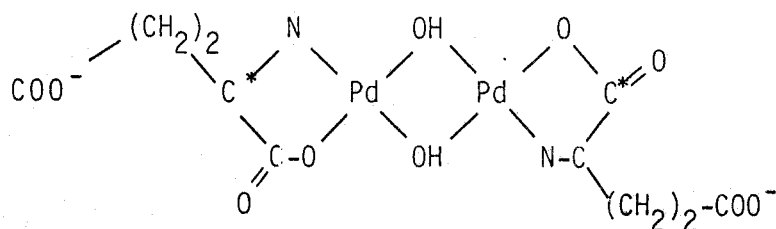


Celle-ci est caractérisée par un épaulement vers 320 nm (E) (10,11).

Les spectres entre 350 et 400 nm résultent de la superposition des transitions E de l'espèce à 1 azote et A de l'espèce à 2 azotes. Quand le pH augmente, la bande à 315 nm disparaît et la seule espèce existante est le complexe à un azote.

Lorsque le pH augmente, l'allure des spectres suggère la présence de deux espèces à 1N différentes :

- la première résulte de la substitution de Cl^- par H_2O ou OH^- et de l'ionisation de la deuxième fonction acide en γ^2 ,
- l'autre qui domine après pH 7, caractérisée par une bande négative à 400 nm (A) et une positive à 340 nm (E), est probablement un complexe à un azote où tous les Cl^- sont substitués par OH^- et la fonction COOH en γ totalement ionisée. La formation d'un dimère est également possible.



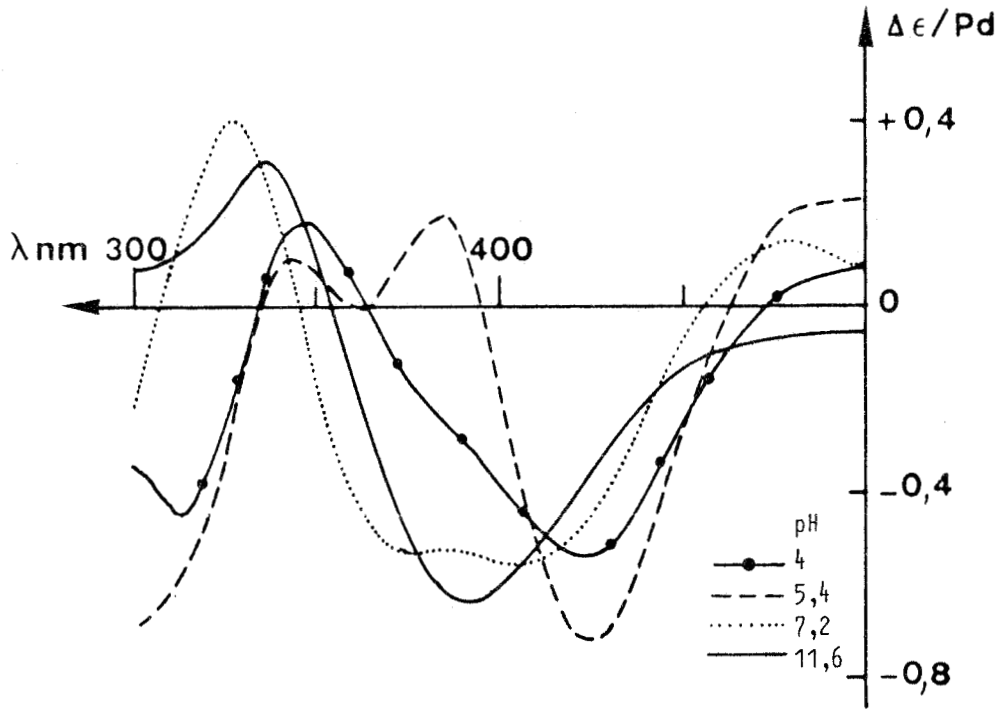


Figure 85

Spectres dichroïques du système NIBAGlu:Pd (R=8)

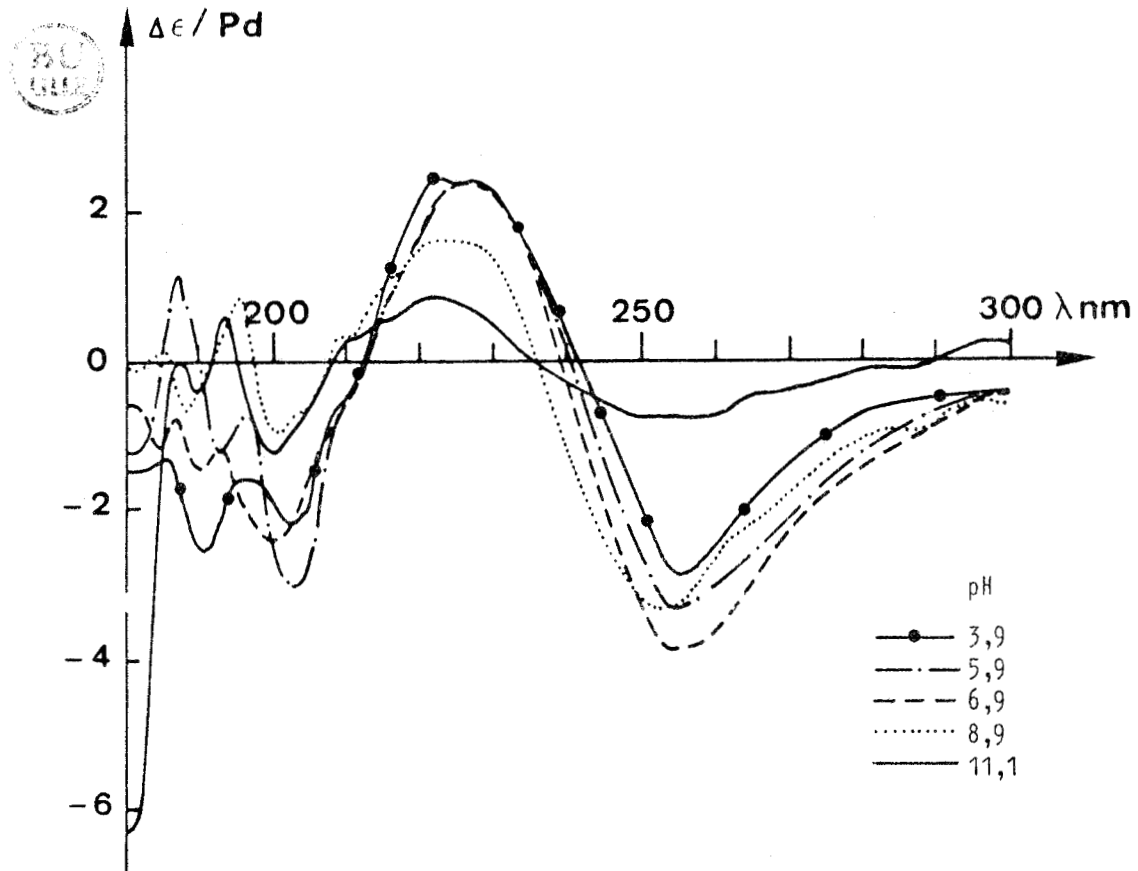


Figure 86

Spectres dichroïques du système NIBAGlu:Pd dans l'U.V. ((R=1))

Aux rapports plus élevés ($R=2$ ou 8) (fig 85), on retrouve toutes ces bandes et à haut pH, on a toujours un spectre caractéristique de l'espèce à $1N$ alors qu'on aurait pu s'attendre à favoriser l'espèce à $2N$ qui existe néanmoins à bas pH. On peut penser que celle-ci est destabilisée par les fortes répulsions électrostatiques entre les fonctions carboxylates en γ (la charge nette du complexe à $2N$ est de -4).

Les spectres dans l'U.V. (fig 86) montrent une forte perturbation vers 200 nm, une augmentation et un déplacement vers le rouge de la bande vers 220 nm (transitions $\pi_1 \rightarrow \pi^*$ amide et $n \rightarrow \pi^*$ acide) ainsi qu'une exaltation de la transition $n \rightarrow \pi^*$ amide vers 250 nm. La diminution d'activité optique à haut pH est en accord avec la coupure des liaisons COO^- -Pd.

I C - N I B A s

Les rapports 1 , 2 et 8 ont été étudiés. Les figures 87 et 88 présentent les résultats pour $R=1$ et $R=8$ respectivement.

La comparaison des figures 87 et 88 indique que les principaux complexes sont identiques.

A bas pH, on distingue : un complexe à un azote caractérisé par une bande positive vers 380 nm englobant les transitions A et E, et un complexe à deux azotes qui semble en plus grande proportion au rapport 8 et qui est caractérisé par une bande vers 310 nm (E).

Lorsque le pH augmente (vers pH 6), le complexe à deux azotes disparaît. En même temps, la fonction acide en β s'ionise et provoque des changements dans l'allure du spectre du complexe à un azote. Il est alors caractérisé par une bande négative de λ_{max} supérieur à 450 nm (transition interdite), une bande positive vers 400 nm (A) et une bande négative vers 350 - 360 nm (E).

Vers pH 7 - 8 , l'allure des spectres change complètement et nous trouvons une large bande négative vers 390 nm englobant les transitions $A + E_1$, et les transitions interdites, plus une faible bande positive à 330 nm, attribuée à la transition E_2 . Un tel changement peut être expliqué par la formation d'un dimère, probable à ces pH (102).

A très haut pH, cette bande se déplace vers le rouge (400 nm)

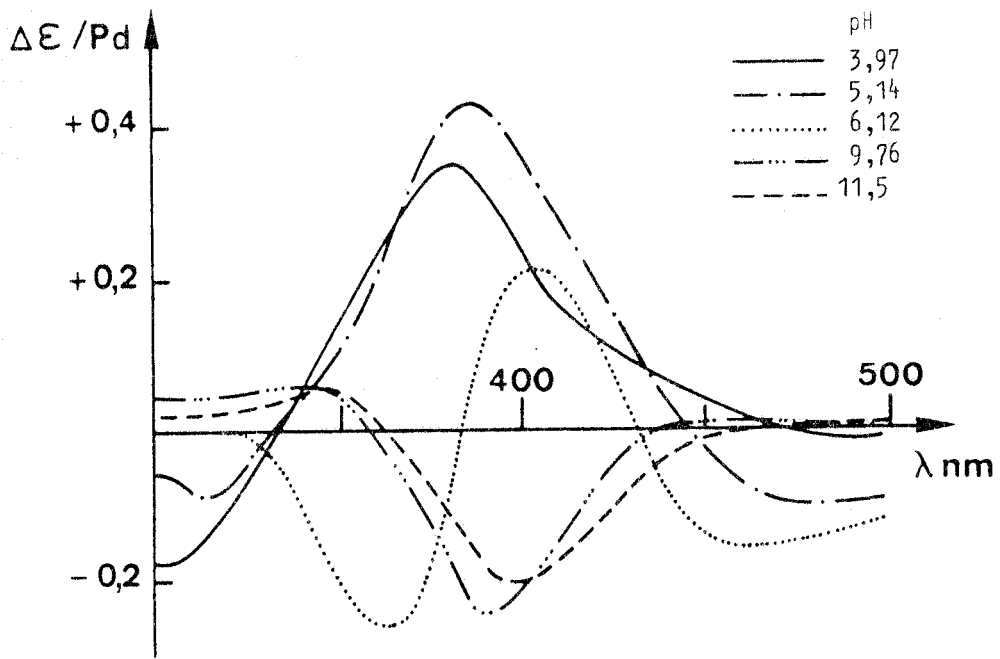


Figure 87

Spectres dichroïques du système NIBAs-Pd (R=1)

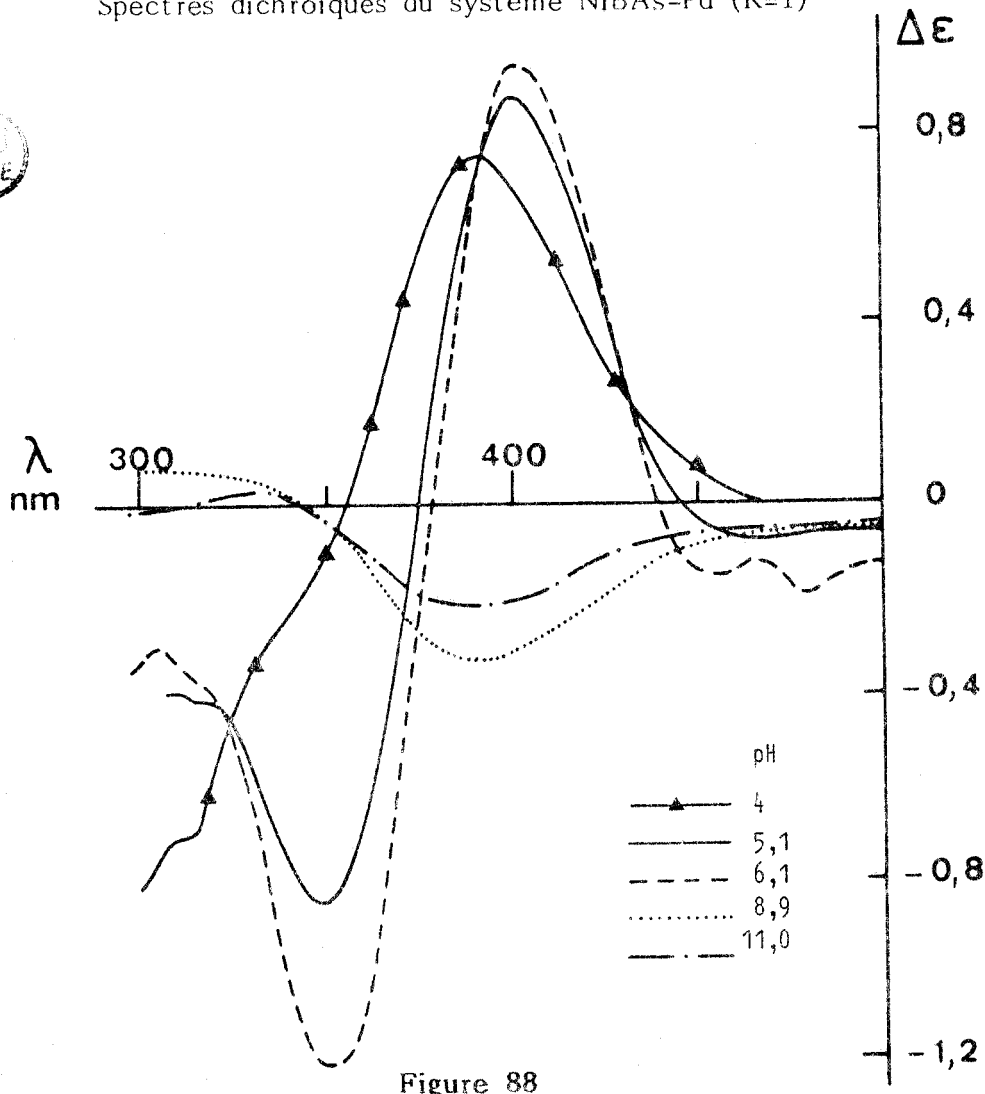


Figure 88

Spectres dichroïques du système NIBAs-Pd (R=8)

(103) : coupure des liaisons COO⁻-Pd.

Dans le domaine de l'U.V., les conclusions sont les mêmes que pour NIBAGlu.

II - POLYMERES

a) Spectres d'absorption

Les trois polymères présentent des spectres d'absorption très voisins aux rapports étudiés (R=2, 4, 8). Nous commentons ci-dessous ceux obtenus pour le système PNMA-Pd à R=8 (fig 89).

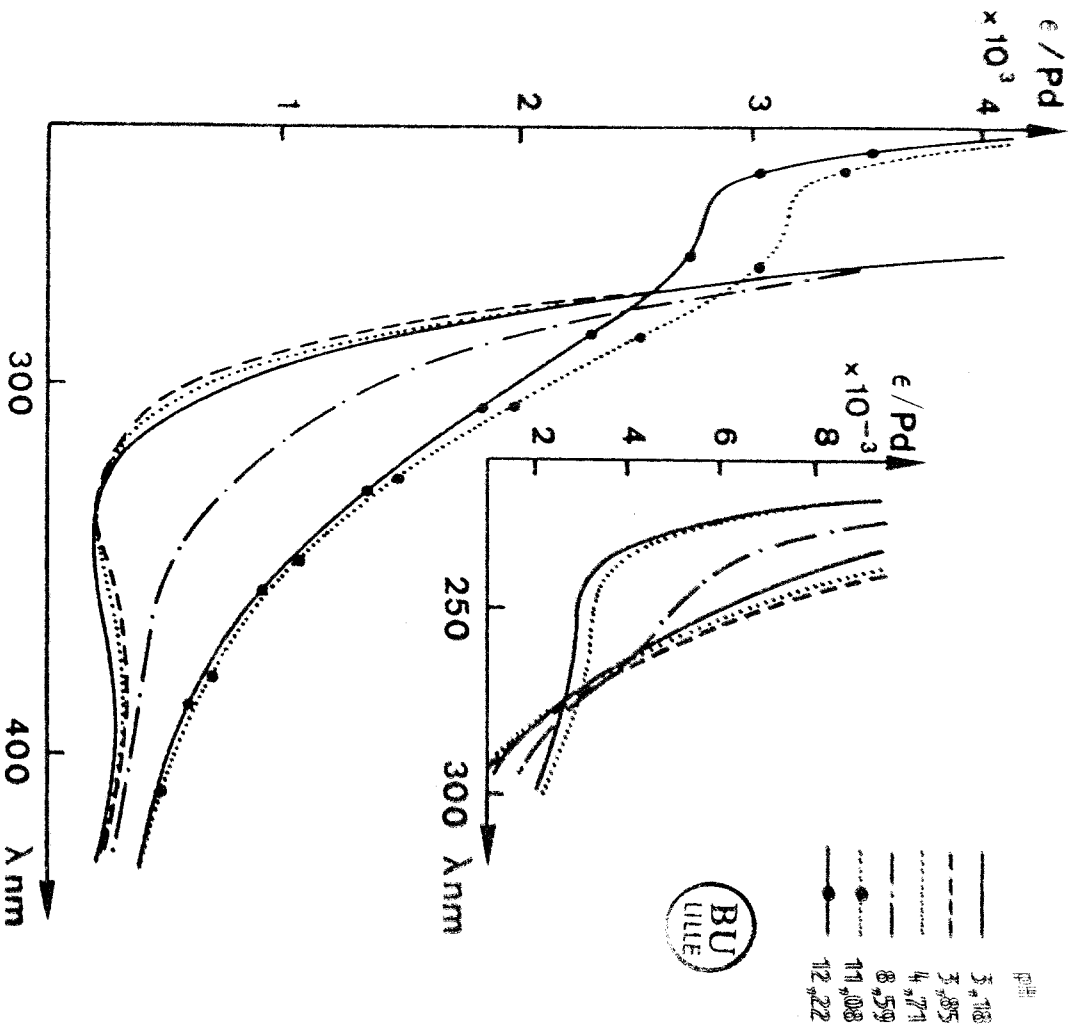


Figure 89

Spectres d'absorption du système PNMA-Pd (R=8)

A pH 2, on retrouve le spectre caractéristique de $(\text{PdCl}_4)^{2-}$ (absorption vers 430 nm). Lorsque le pH augmente, la bande située vers 430 nm se déplace vers les plus petites longueurs d'onde et augmente d'intensité : il y a substitution des Cl^- par d'autres ligands. Cette bande est située vers 380 nm à pH 6,5.

A partir de pH 8 environ, la superposition de plusieurs transitions relatives à plusieurs espèces complexantes se manifeste par une forte absorption entre 300 et 350 nm.

On remarque une absorption supplémentaire vers 260 nm. Son énergie et son intensité excluent l'hypothèse d'une bande d-d. Elle est probablement la résultante de transitions intraligands ($n \rightarrow \pi^*$ amide) (74) et de transition à transfert de charge ($\text{OH}^- \rightarrow \text{Pd}$) (109).

b) Spectres dichroïques

PNMA + Pd

Quelquesoit le rapport étudié ($R=2, 4, 8$), on décèle une activité optique dès $\text{pH} < 3$, c'est-à-dire plus tôt que pour le modèle.

Sur les spectres visibles apparaissent (fig 90) :

- une bande négative centrée vers 430 nm, d'intensité constante jusqu'à $\text{pH}=4,5$ et qui diminue au delà de ce pH,
- une bande négative vers 370 nm qui augmente jusqu'à $\text{pH}=6,2$ et diminue ensuite.

Ces deux bandes séparées de 60 nm et variant en sens inverse, traduisent la présence de deux espèces : une simple substitution de Cl^- par H_2O ou OH^- ne peut expliquer ces résultats. Nous les avons attribuées aux transitions A+E de l'espèce $1\text{N}^-, 1\text{COO}^-$ (bande vers 430 nm) et de l'espèce $2\text{N}^-, 1$ ou 2COO^- (bande vers 370 nm). Les transitions A+E sont peu séparées ce qui est caractéristique d'un complexe cis (8,109,113).

La diminution de la bande à 370 nm après pH 6,2 s'explique par la coupure des liaisons Pd-COO^- favorisée par les fortes répulsions

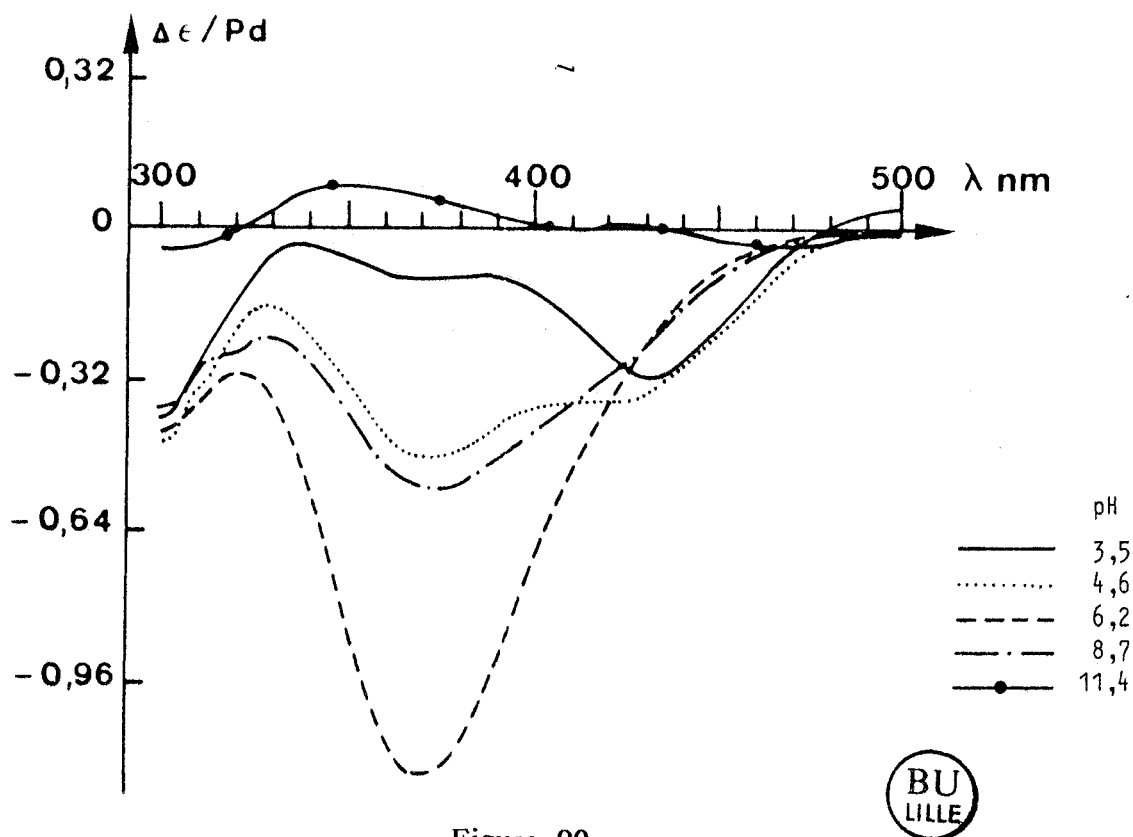


Figure 90

Spectres dichroïques du système PNMA+Pd (R=8)

électrostatiques le long du polymère. A $\text{pH} > 10$, on est en présence de l'espèce 2N^- , optiquement inactive (9,120).

P N M G l u + P d

Les rapports $[\text{COOH}]/[\text{Pd}]$ étudiés, pour ce système sont R= 2 et 8.

Pour R=8, on distingue dans le visible (fig 91) :

- une bande positive à 445 nm dont l'intensité diminue quand le pH augmente et s'annule à partir de pH 9,5
 Cette bande attribuée aux transitions A+E de l'espèce $1\text{N}^-, 1\text{COO}^-$ est négative dans le cas du système FNMA-Pd : cette différence est probablement due à la nature du groupement latéral.
- une bande négative à 365 nm, attribuée aux transitions

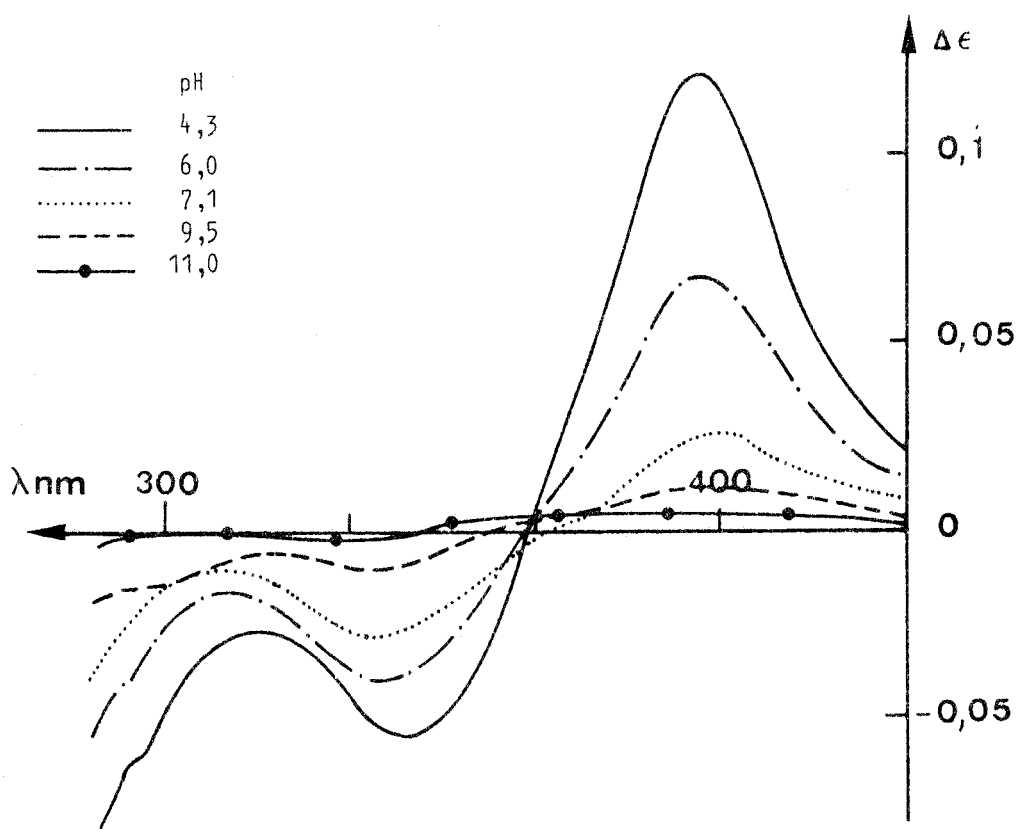


Figure 91

Spectres dichroïques du système PNMglu-Pd (R=8)

A+E de l'espèce 2N, 1 ou 2 COO^- comme pour le système PNMA-Pd. Quand le pH augmente, elle diminue et se déplace légèrement vers les basses longueurs d'onde.

A pH élevé, l'activité optique disparaît.

Pour R=2, les spectres présentent toujours une bande positive et une bande négative mais l'espèce $1\text{N}^-, 1\text{COO}^-$ demeure jusqu'à un pH plus élevé (pH=10,5).

PNMAs + Pd

Les spectres dichroïques visibles sont différents suivant le rapport R.

Au rapport R=2 (fig 92), comme pour les deux polymères précédents, on met en évidence les deux espèces à 1 azote et à 2

azotes. L'espèce à 1 azote se manifeste par une bande positive vers 445 nm (A+E) qui change de signe et se déplace jusqu'à 400 nm au delà de pH 6.

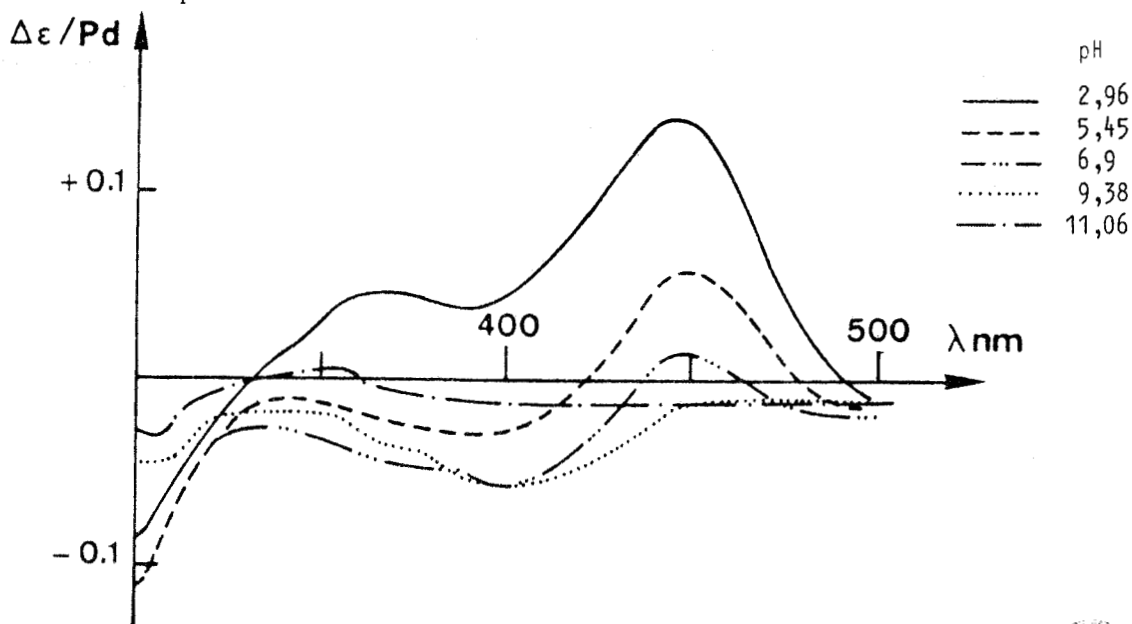


Figure 92

Spectres dichroïques du système PNMA-s-Pd (R=2)



L'espèce à 2 azotes se traduit par une bande positive vers 360 nm (A+E) qui devient négative à partir de pH 5,5. Elle se confond alors avec la bande précédente.

Nous pensons que le signe de ces deux bandes dépend fortement de l'ionisation de la fonction acide en β .

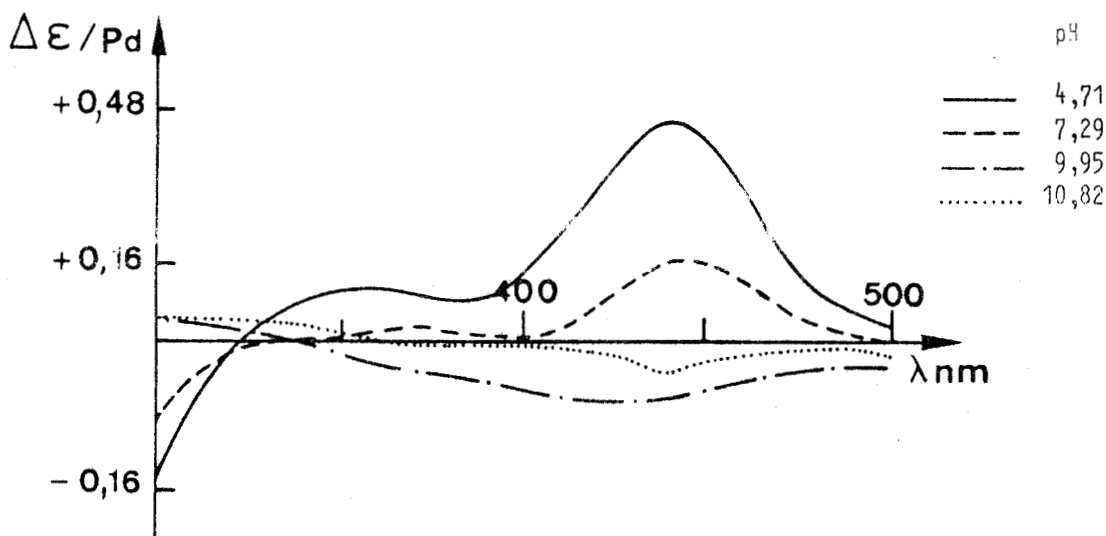


Figure 93

Spectres dichroïques du système PNMA-s-Pd (R=8)

A partir de pH 10, l'absence d'activité optique s'explique par la coupure des liaisons Pd-COO⁻, comme pour les deux polymères précédents.

Au rapport R=8, on distingue les deux espèces uniquement à bas pH (pH=4,7). Entre les pH 5,5 et 10, les spectres ne présentent que la bande située vers 445 nm correspondant à l'espèce 1N,1COO⁻.

Domaine U.V.

Pour les trois polymères, les spectres dichroïques U.V. sont très compliqués et apportent peu de renseignements sur la nature des complexes formés.

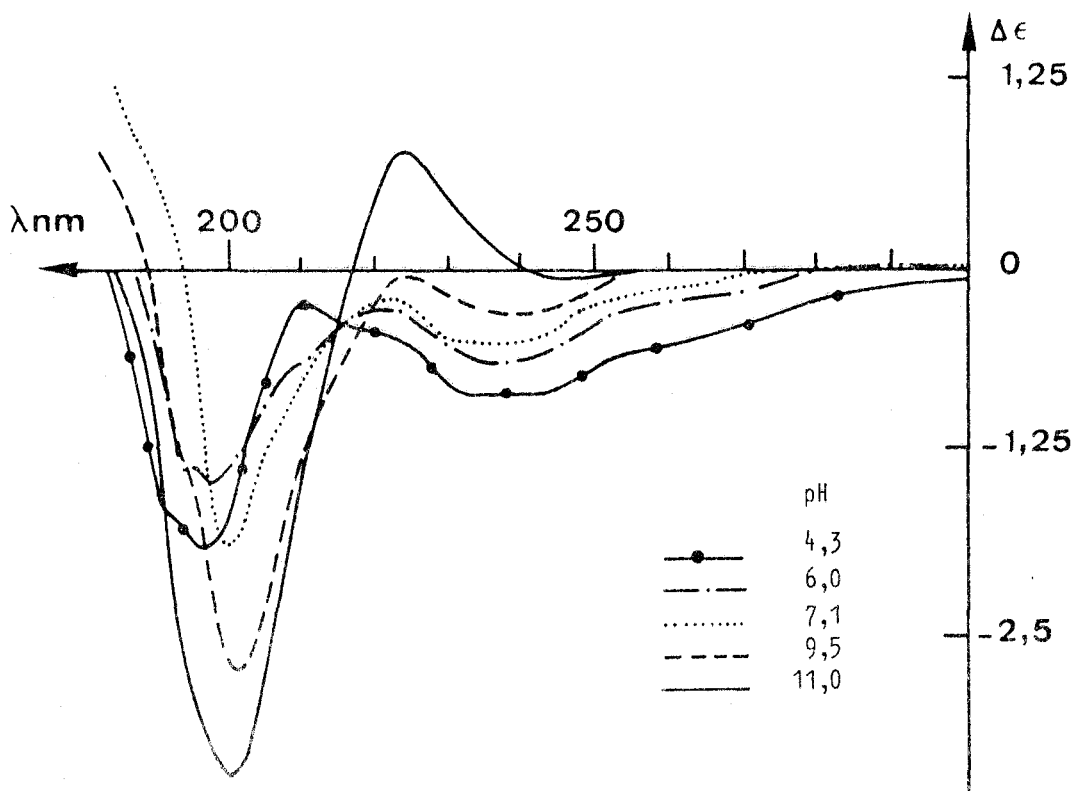


Figure 94

Spectres dichroïques du système PNMGlu-Pd dans l'U.V. (R=2).

Globalement, on distingue :

- une bande négative à 270 nm (transfert $\pi_{Cl^-} \rightarrow Pd$) qui diminue quand le pH augmente au fur et à mesure que le chlore est substitué,

- une bande négative à 250 nm ($n \longrightarrow \pi^*$ amide amplifiée).
- une forte perturbation des transitions des ligands situées entre 250 et 180 nm. La forte intensité des bandes peut s'expliquer par la présence des bandes à transfert de charges ($\sigma_{Cl}^- \longrightarrow Pd$, $OH^- \longrightarrow Pd$).

En conclusion, l'étude de l'activité optique des trois polymères PNMA, PNMGlU, PNMA s en présence de PdII, a montré l'existence de trois complexes impliquant la déprotonation de la fonction amide secondaire dès le pH 3.

La participation des carboxylates à la complexation rend les deux premiers complexes optiquement actifs. Le troisième complexe est l'espèce à 2 azotes, rendue optiquement inactive après coupure des liaisons Pd-COO $^-$. L'effet vicinal n'est donc pas suffisant pour rendre le complexe optiquement actif. Cette coupure commence dès le pH 7, contrairement aux exemples bibliographiques (104,105,115). L'effet polymère et la formation de complexes cis peuvent expliquer ce phénomène.

Le deuxième complexe (2N $^-$, carboxylate(s)) se forme plus facilement avec le système PNMA-Pd. Les répulsion électrostatiques des COO $^-$ en β (PNMA s) et γ (PNMGlU) défavorisent cette espèce.

PARTIE EXPERIMENTALE

- = o o o O o o o = -

Les spectres d'absorption visible et ultra-violet ont été enregistrés avec un spectrophotomètre CARY 219 en utilisant des cuves en quartz de trajet optique 1 cm.

Les spectres dichroïques ont été réalisés avec un dichrographe JOBIN et YVON MARK III équipé d'un système d'acquisition et de traitement des données. Les mesures ont été faites sous balayage d'azote avec des cellules en quartz de trajet optique 1 cm, 1 mm et 0,1 mm.

Les spectres de résonance paramagnétique électronique ont été obtenus avec un spectromètre VARIAN E 9 à la température de 77° K, avec une modulation de 100 kHz.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) W.B. GRATZER "Ultraviolet Absorption Spectra of Polypeptides" dans Poly- -Amino Acides - Vol. 1 - Ed. G.D. Fasman M. Dekker, INC. N.Y. (1968)
- 2) M. GOODMAN, C. TONIOLO *Biopolymers* 6, 1673 (1968)
- 3) Γ. ΜΑΝΟΥΣΑΚΗ, Κ. ΤΣΙΠΗ "ΕΙΔΙΚΑ ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ - ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΚΑΙ ΟΞΕΔΑΝΟΝΟΜΙΑ" ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ (1978)
- 4) G.A. GROSSBY *J. Chem. Educ.* 60, 791 (1983)
- 5) H. ITO, J. FUJITA, K. SAITO *Bul. Chem. Soc. Jpn* 40, 2584 (1967)
- 6) CHIN-YAH YEH, F.S. RICHARDSON *Inorg. Chem.* 15, 682 (1976)
- 7) R.W. STRICKLAND, F.S. RICHARDSON *J. Phys. Chem.* 80, 164 (1976)
- 8) G.J. HAWKINS "Circular Dichroism" dans "Absolute Configuration of Metal Complexes" J. Wiley - Interscience (1971)
- 9) J.M. TSANGARIS, R.B. MARTIN *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4255 (1970)
- 10) E.W. WILSON JR, R.B. MARTIN *Inorg. Chem.* 9, 528 (1970)

- 11) G.W. WILSON JR, R.B. MARTIN
Inorg. Chem. 10, 1197 (1971)
- 12) K. NAKAYAMA, T. KOMORITA, Y. SHIMURA
Bul. Chem. Soc. Jpn 57, 972 (1984)
- 13) R. ZANT
"Optical Rotary Dispersion"
Encyclopedia of Polymer Sc. and Tech. 9, 610 Inters. Publ.
N.Y. (1968)
- 14) F.A. COTTON, G. WILKINSON
"The Transition Elements and the Electronic Structures of
their Compounds" dans *ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY* Ed. F.A.
COTTON, G. WILKINSON, J. WILEY and Sons (1980)
- 15) P. CRABBE
"Circular Dichroism" dans "Optical Rotary Dispersion and
Circular Dichroism in Organic Chemistry" P. CRABBE HOLDEN-
DAY (1965)
- 16) J. FUJITA, Y. SHIMURA
"Optical Rotary Dispersion and Circular Dichroism" dans
"SPECTROSCOPY AND STRUCTURE OF METAL CHELATE COMPOUNDS" K.
NAKAMOTO, P.J. Mc CARTHY, J. WILEY and Sons, Inc. (1968)
- 17) R.B. MARTIN
"OPTICAL PROPERTIES OF TRANSITION METAL ION COMPLEXES OF
AMINO ACIDS AND PEPTIDES" dans *METAL IONS IN BIOLOGICALS
SYSTEMS* H. SIEGEL Vol. 1 p 129 M. DEKKER, INC. (1974)
- 18) S.F. MASON
Proc. Chem. Soc. 137 (1962)
- 19) S.F. RICHARDSON
Inorg. Chem. 10, 2121 (1971)

- 20) C.-V. PHAN, L. TOSI, A. GARNIER
Bioinorg. Chem. 8, 21 (1978)
- 21) J. HUET, M. JOUINI, L. ABELLO, G. LAPLUYE
J. Chim. Phys. 81, 505 (1984)
- 22) G. FORMICKA-KOZŁOWSKA, H. KOZŁOWSKI, M. BEZER, L.D. PETTIT,
G. KUPRYSZEWSKI, J. PRZYBYLSKI
Inorg. Chim. Acta, 56, 79 (1981)
- 23) M.L. BAIR, E. M. LARSEN
J. Am. Chem. Soc. 93, 1140 (1971)
- 24) H. SIGEL, R.B. MARTIN
Chem. Rev. 82, 385 (1982)
- 25) G. FORMICKA-KOZŁOWSKA, H. KOZŁOWSKI, B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA
G. KUPRYSZEWSKI, J. PRZYBYLSKI
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 15, 387 (1979)
- 26) A.E. MARTELL, M.K. KIM, A. KANEDA
J. Coord. Chem. 4, 159 (1975)
- 27) H. CAMPP, H. SIGEL, A.D. ZUBERBUHLER
Inorg. Chem. 21, 1190 (1982)
- 28) E.J. BILLO
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 613 (1974)
- 29) A.A. KURGANOV, N.A. DAVANKOV
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 12, 743 (1976)
- 30) E.W. WILSON Jr, M.H. KASPERIAN, B. MARTIN
J. Am. Chem. Soc. 92, 5365 (1970)
- 31) H. YOKOI, M. SAI, T. ISOBE, S. OHSAWA
Bull. Chem. Soc. Jpn 45, 2189 (1972)

- 32) T. ONO, Y. SASADA
Bull. Chem. Soc. Jpn 54, 90 (1981)

- 33) W. VAN HAVERE, A.T.H. LENSTRA
Bull. Soc. Chim. Belg. 87, 419 (1978)

- 34) P. AKRUCK, B. SARKAR
Can. J. Chem. 21, 3563 (1973)

- 35) A.C. FREEMAN
Adv. Protein. Chem. 22, 257 (1967)

- 36) C.J. HAWKINS, C.L. WONG
Aust. J. Chem. 23, 2237 (1970)

- 37) E. LARSEN, J. OLSEN
Acta Chem. Scand. 18, 1025 (1964)

- 38) J.M. TSANGARIS, T.A. KABANOS
Monats. Chem. 113, 1393 (1982)

- 39) W.C. ESPERSEN, R.B. MARTIN
J. Am. Chem. Soc. 98, 40 (1976)

- 40) L. GIL, E. MORAGA, H. BOBADILLA, S. BUNEL, C.A. BUNTON
J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 2509 (1975)

- 41) K.M. WELLMAN, T.G. MECCA, W. NUNGALL, C.R. HARE
J. Am. Chem. Soc. 89, 3647 (1967)

- 42) C.V. PHAN, L. TOSI, A. GARNIER
J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 2385 (1975)

- 43) R.B. MARTIN, J.M. TSANGARIS, J.W. CHANG
J. Am. Chem. Soc. 90, 821 (1968)

- 44) T. YASUI, J. HIDAHA, Y. SHIMURA
J. Am. Chem. Soc. 87, 2762 (1965)

- 57) A. GARNIER, L. TOSI, L. MOSONI, C. TONIOLO, G.M. BONORA,
E.B. PANIAGO
Biopolymers, 20, 951 (1981)
- 58) J.C. LEYTE, L.H. ZUIDERWEG, M. VAN REISEN
J. Phys. Chem. 72, 1127 (1968)
- 59) M. MANDEL, J.C. LEYTE
J. Polym. Sci. Part. A 2, 3771 (1964)
- 60) K. YAMAOKA, T. MASUJIMA
Bull. Chem. Soc. Jpn 52, 1926 (1979)
- 61) M. KOIDE, E. TSUCHIDA, Y. KURIMURA
Makromol. Chem. 182, 359 (1981)
- 62) T. MASUJIMA, K. YAMAOKA
Biopolymers 19, 477 (1980)
- 63) D.P. GRADDON
J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 222 (1961)
- 64) C. IBARRA, R. SOTO, L.ADOIN, A. RECINTI, S. BUNEL
Inorg. Chim. Acta 6, 601 (1972)
- 65) S. BUNEL, L. GIL, H. BOBADILLA
J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 365 (1977)
- 66) S. BUNEL, C. IBARRA, A. URBANA, C.A. BUNTON
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 259 (1977)
- 67) S. BUNEL, C. IBARRA, M. RODRIGUEZ, A. URBINA, C.A. BUNTON
J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 971 (1981)
- 68) A. GARNIER-SUILLEROT, J.-P. ALBERTINI, A. COLLET, L. FAURY,
J.-M. PASTOR, L. TOSI
J. Chem. Soc. Dalton 2544 (1981)

- 69) H. TAKESADA, H. YAMAZAKI, A. WADA
Biopolymers 4, 713 (1966)
- 70) J.M. TSANGARIS, J.W. CHANG, R.B. MARTIN
J. Am. Chem. Soc. 91, 726 (1969)
- 71) R.A. KOLINSKI, J. MROZINSKI
Polyedron. 2, 1217 (1983)
- 72) C.R. HARE "VISIBLE AND ULTRAVIOLET SPECTROSCOPY" dans
"SPECTROSCOPY AND STRUCTURE OF METAL CHELATE COMPOUNDS" K.
NAKAMOTO, P.J. Mc CARTHY, J. WILLEY & Sons, INC. (1968)
- 73) S. BUNEL, C. IBARRA, C.A. BUNTON
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 213 (1975)
- 74) J. MORCELLET-SAUVAGE, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX.
Macromolecules 16, 1564 (1983)
- 75) C. TONIOLO, G.M. BONORA
Can. J. Chem. 54, 70 (1976)
- 76) D.L. COLEMAN, E.R. BLOUT
J. Am. Chem. Soc. 90, 2405 (1968)
- 77) L.I. KATRIN, E. GULYAS
J. Am. Chem. Soc. 90, 247 (1968)
- 78) C. METHENITIS, J. MORCELLET-SAUVAGE, M. MORCELLET
Polym. Bull. 12, 141 (1984)
- 79) G.F. BRYCE, R.N. GURD
J. Biol. Chem. 241, 1439 (1966)
- 80) K.M. WELLMAN, T.G. MECCA, W. MUNGALL, C.R. HARE
J. Am. Chem. Soc. 89, 3646 (1967)

- 81) M. VERT,
"OPTICAL ACTIVITY OF REACTIVE "NON REGULAR" SYNTHETIC
POLYMERS PROPERTIES AND APPLICATIONS" dans "OPTICALLY ACTIVE
POLYMERS" Ed. E. SELEGNY, D. REIDEL, Publishing Company
(1979)
- 82) R. BARBUCCI, M.J.M. CAMPBELL
Inorg. Chim. Acta 1b, 113 (1976)
- 83) H. KOZLOWSKI, Z. SIATECKI
Chem. Phys. Lett. 54, 498 (1978)
- 84) FALK, FREEMAN, JANSSON, MALMSTROM, VANNGARD
J. Am. Chem. Soc. 89, 607 (1967)
- 85) M.F. OTTAVIANI, G. MARTINI
J. Phys. Chem. 84, 2310 (1980)
- 86) V.-V. H. CHAO, D.R. KEARNS
J. Phys. Chem. 81, 666 (1977)
- 87) R.J. MATEKAITIS, A.E. MARTELL
J. Am. Chem. Soc. 92, 4223 (1970)
- 88) J.W. CHANG, R.B. MARTIN
J. Phys. Chem. 73, 4277 (1969)
- 89) A. LEKCHIRI
Thèse de Doctorat Lille (1985)
- 90) T. YASUI, V. SHIMURA
Bull. Chem. Soc. Jpn 39, 604 (1966)
- 91) C.J. HAWKINS
"Geometrical Isomerism" dans "ABSOLUTE CONFIGURATION OF
METAL COMPLEXES" C.J. HAWKINS, WILEY, Interscience J. WILEY
and Sons, INC. (1971)

- 92) B. SARKAR
J. Indian Chem. Soc. LIX, 1403 (1982)
- 93) I. NAGYPAL, A. GERGELY
J. Chem. Soc. Dalton 1109 (1977)
- 94) O. YAMAUCHI, Y. NAKAO, A. NAKAHARA
Bull. Chem. Soc. Jpn 48, 2572 (1975)
- 95) L. ANTOLINI, G. MARCOTRIGIANO, K. MENABUE, G.C. PELLACANI,
M. SALADINI
Inorg. Chem. 21, 2263 (1982)
- 96) P.N. SHELKE
Inorg. Chim. Acta 80, 255 (1983)
- 97) L. ANTOLINI, G. MARCOTRIGIANO, L. MENABUE, G.C. PELLACANI
Inorg. Chem. 22, 141 (1983)
- 98) T. SAKURAI, O. YAMAUCHI, A. NAKAHARA
Bull. Chem. Soc. Jpn 49, 1579 (1976)
- 99) A.K. SUNDARAM, E.B. SANDEL
J. Am. Chem. Soc. 77, 855 (1955)
- 100) L. RASMUSSEN, C.K. JORGENSEN
Acta Chem. Scand. 22, 2313 (1968)
- 101) B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, G. FORMICKA-KOZLOWSKA, H. KOZLOWSKI
Bull. Acad. Polon. Sci. 26, n° 7, 561 (1978)
- 102) M.C. LIM, R.B. MARTIN
J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1911 (1976)
- 103) L.E. NANCE, A.F. SCHREINER, H.G. FRYE
Bioinorg. Chem. 3, 135 (1974)

- 104) H. KOZŁOWSKI
Inorg. Chim. Acta 31, 135 (1978)
- 105) P. PITNER, E.W. WILSON Jr, B. MARTIN
Inorg. Chem. 11, 738 (1972)
- 106) K. NAKAYAMA, T. KOMORITA, Y. SHINURA
Bull. Chem. Soc. Jpn 57, 1336 (1984)
- 107) K. NAKAYAMA, T. KOMORITA, Y. SHINURA
Bull. Chem. Soc. Jpn 57, 2930 (1984)
- 108) W.R. MASON, H.B. GRAY
J. Am. Chem. Soc. 90, 5721 (1968)
- 109) K. NAKAYAMA, T. KOMORITA, Y. SHIMURA
Bull. Chem. Soc. Jpn 57, 1240 (1984)
- 110) B. DECOCK-LE REVEREND, C. LOUCHEUX, T. KOWALIK, H. KOZŁOWSKI
Inorg. Chim. Acta 66, 205 (1982)
- 111) A. ODANI, O. YAMAUCHI
Bull. Chem. Soc. Jpn 54, 3773 (1981)
- 112) O. YAMAUCHI, A. ODANI
J. Am. Chem. Soc. 103, 391 (1981)
- 113) T. KOMORITA, J. HIDAKA, Y. SHIMURA
Bull. Chem. Soc. Jpn 41, 854 (1968)
- 114) H. KOZŁOWSKI, M. JESKOWSKA
Chem. Phys. Lett. 47, 452 (1977)
- 115) H. KOZŁOWSKI
Inorg. Chim. Acta 24, 215 (1977)
- 116) H. KOZŁOWSKI, G. FORMICKA-KOZŁOWSKA, B. JEZOWSKA-TREBIATOWSKA
Org. Magn. Res. 10, 146 (1977)

- 117) B. BONICH
J. Chem. Soc. (A) 1394 (1966)
- 118) J. Mc CAFFERY, P.N. SCHATZ, P.J. STEPHENS
J. Am. Chem. Soc. 90, 5730 (1968)
- 119) R.F. COLEY, D.S. MARTIN Jr
Inorg. Chim. Acta 7, 573 (1973)
- 120) R.B. MARTIN, J.M. TSANGARIS, J.W. CHANG
J. Am. Chem. Soc. 90, 821 (1968)

--0000000--

CHAPITRE IV

ETUDE VISCOSIMETRIQUE DES POLYMERES

COMPLEXES PAR LE CUIVRE

Les études potentiométrique et spectroscopique décrites dans les chapitres précédents nous ont permis de préciser la nature des complexes formés aussi bien pour les molécules modèles que les polymères.

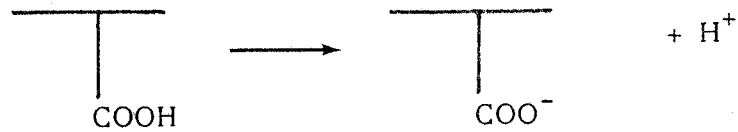
Cette approche est cependant très locale et n'apporte pas d'information sur l'effet de la complexation sur la conformation des polymères. On ne peut en conclure, par exemple, si les complexes de type 2:1 (complexe à deux carboxyles, à deux azotes ou à deux azotes et deux carboxyles) font participer deux chaînes latérales voisines, deux chaînes latérales éloignées de la même macromolécule (complexe intramoléculaire) ou deux chaînes latérales de deux macromolécules différentes (complexe intermoléculaire).

Dans le cas de PNMGlu et PNMAAs dont les chaînes latérales portent deux fonctions acides, la formation du complexe initial à deux carboxyles peut faire participer deux fonctions carboxyles du même résidu, ou deux fonctions de résidus différents. Ceci n'a bien sûr pas les mêmes effets sur la conformation du polymère complexé.

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons mené une étude viscosimétrique des systèmes polymères-métal. Nous n'exposerons ici que les résultats obtenus pour les systèmes PNMA-Cu, PNMGlu-Cu et PNMAAs-Cu pour lesquels nous avons étudié la variation de la viscosité réduite η_{sp}/c en fonction du pH, à différents rapports R ($[\text{ligand}]/[\text{métal}]$). Ces mesures ont été effectuées, pour chaque polymère, à différentes concentrations comprises entre $0,9 \cdot 10^{-3}$ et $1,45 \cdot 10^{-2}$ mole/l. Nous ne décrivons ici que les résultats obtenus pour les concentrations voisines de $3 \text{ à } 4 \cdot 10^{-3}$ mole/l. Toutes les mesures ont été réalisées à 25°C avec un viscosimètre automatique SOFICA.

I - SYSTEME PNMA - CUIVRE

Il s'agit d'un polyacide simple dont l'ionisation est schématisée par :



La figure 95 représente le comportement viscosimétrique de PNMA en présence de NaClO_4 0,1 M, à différents rapports.

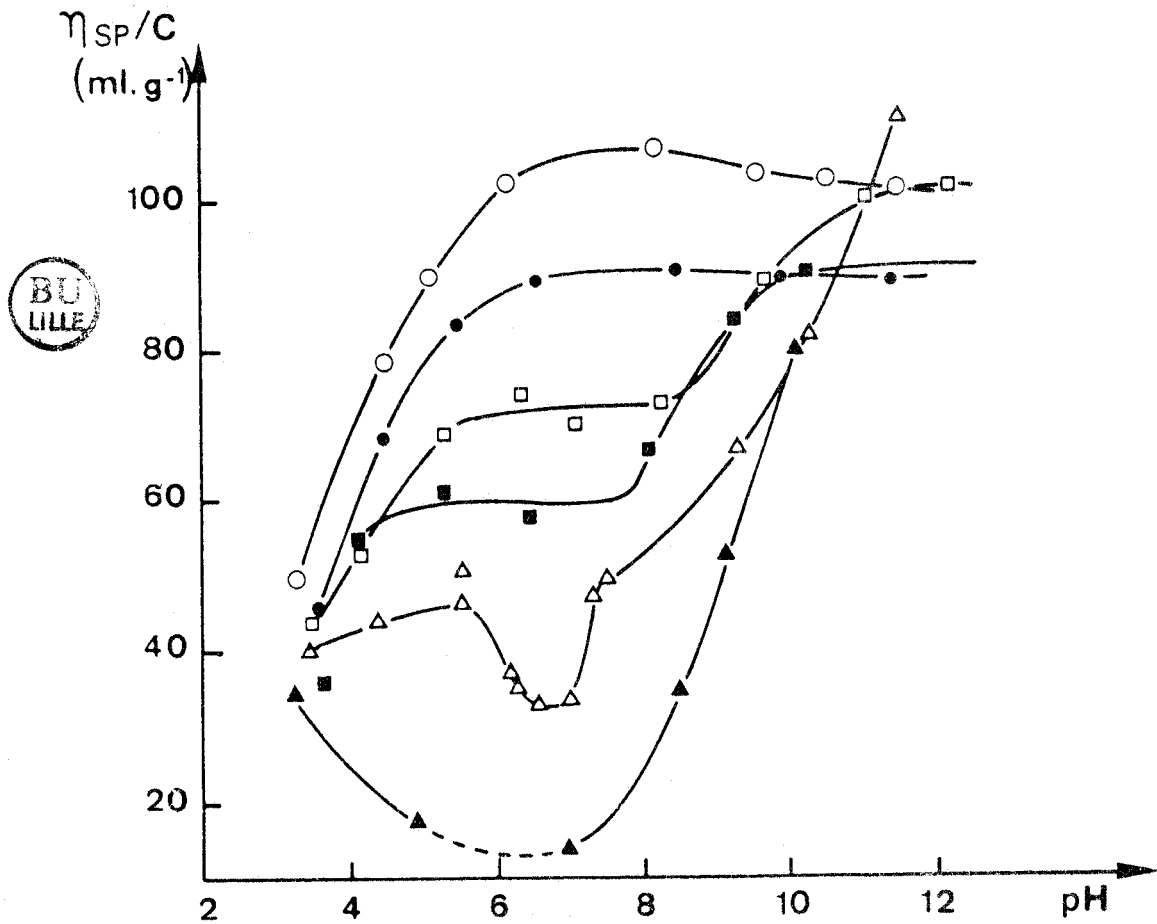


Figure 95

Variation de la viscosité réduite de PNMA ($c=4,3 \cdot 10^{-3}$ m/l) en fonction du pH. Milieu NaClO_4 0,1 M - (\circ) sans cuivre ;
 (\square) R=5 ; (\blacksquare) R=3,8 ; (\triangle) R= 2,8 ;
 (\blacktriangle) R=1,7 ; (\bullet) R=4 avec le calcium Ca^{++}

En absence de cuivre, le comportement de PNMA est typique d'un polyélectrolyte malgré la présence d'un sel de fond (1,2,3) : la viscosité est déjà assez importante à bas pH sans doute à cause de l'autoionisation. Elle croît ensuite rapidement entre pH 3 et 7 lors de l'ionisation des fonctions acides qui entraîne de fortes répulsions électrostatiques. Au delà de pH 7, la viscosité réduite décroît légèrement par addition d'ions compensateurs en excès (1,3).

L'addition de cuivre, à différents rapports, entraîne dans tous les cas, une diminution de viscosité, même à bas pH. Cette diminution est d'autant plus forte que la quantité de cuivre est importante et peut conduire à l'insolubilisation du polymère complexé (exemple : au rapport R=1,7 à bas pH).

Dans les conditions expérimentales utilisées ($c = 0,675 \text{ g/l} = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$) il est très probable que nous soyons en dessous de la concentration critique c^* au delà de laquelle les macromolécules en solution commencent à s'interpénétrer. La formation de complexes intermoléculaires (qui entraînerait une augmentation de viscosité par effet de masse moléculaire) est donc très peu vraisemblable (4).

Il faut rappeler, par ailleurs, que tous les complexes existants dans le système PNMA-cuivre, à l'exception du chelate un azote - un carboxylate, font participer deux chaînes latérales, que ce soit le complexe à deux carboxylates à bas pH ou les complexes à deux azotes à haut pH. La forte diminution de viscosité observée à tous les rapports suggère alors la formation de complexes intrachânes impliquant des chaînes latérales assez éloignées les unes des autres, et rendant la macromolécule complexée plus compacte. Un comportement semblable a été décrit pour d'autres polymères comme PAA (5), poly(vinylamine) (6), poly(vinylalcohlol) (7), polyvinyl-pyridine partiellement quaternisée (8), PGA (9), polymères qui prennent une structure très compacte, après complexation, en formant des chelates intramoléculaires.

Pour les rapports 5 et 3,8, la viscosité croît jusqu'à pH 5 environ. Dans ce domaine de pH se produit principalement la formation du complexe à deux carboxylates qui accompagne l'ionisation des groupes carboxyle (en excès à ces rapports). Le palier observé ensuite entre pH 5 et 8 environ, correspond à la formation du chelate un azote - un carboxylate et du complexe deux azotes - deux carboxylates.

BU
LILLE

Après pH 8, les liaisons cuivre-carboxylate sont coupées ce qui conduit à la formation du dernier complexe. Les fonctions carboxylates libérées créent de fortes répulsions électrostatiques et la viscosité croît à nouveau. Ce domaine de pH correspond à la disparition de l'activité optique (cf étude spectroscopique). Lorsque la quantité de cuivre est plus importante, la formation du complexe deux azotes - deux carboxylates se produit plus tôt : à $R=2,8$, ceci entraîne une diminution de viscosité dès pH 6. La viscosité réaugmente ensuite vers pH 7-8 comme pour les rapports plus élevés. Le minimum de viscosité observé vers pH 6-7 est donc attribué à la formation d'un complexe intrachaîne deux azotes - deux carboxylates. Le minimum est d'autant plus marqué que la concentration est plus faible ce qui est en faveur de l'hypothèse de complexes intrachaînes et non interchaînes. Un comportement semblable a été observé pour le système $PNMA_{sn}:Cu$ (10).

A concentration élevée en cuivre ($R=1,7$), la viscosité décroît dès les pH acides et ne réaugmente que vers pH 7-8.

La diminution de viscosité observée dans tous les cas pour le système PNMA-cuivre est en accord avec l'augmentation de conductance accompagnant la complexation (chapitre II). La diminution des dimensions de la macromolécule entraîne en effet, une augmentation de sa mobilité.

D'autre part, l'effet que le $Cu(II)$ est très bien piégé dans le polymère ainsi contracté, se reflète sur la constante de formation du complexe K, qui est beaucoup plus élevée que dans le cas des modèles (chapitre II).

Ceci signifie que le polymère est beaucoup plus complexant que son modèle. Ce phénomène semble être général pour les systèmes polymère-métal (7,11) et il est une des contributions de la nature polymère sur la réactivité des groupes fonctionnels (12).

Pour un même rapport, l'effet du calcium est très différent de celui du cuivre. L'abaissement de viscosité est beaucoup plus faible. Dans ce cas, la formation de complexes impliquant la déprotonation de l'azote est impossible et le seul complexe présent est à deux carboxylates et de type intrachaîne puisque la viscosité diminue.

II - SYSTEME PNMGLu - CUIVRE

Le système PNMGLu-cuivre a été étudié dans les mêmes conditions (fig 96).

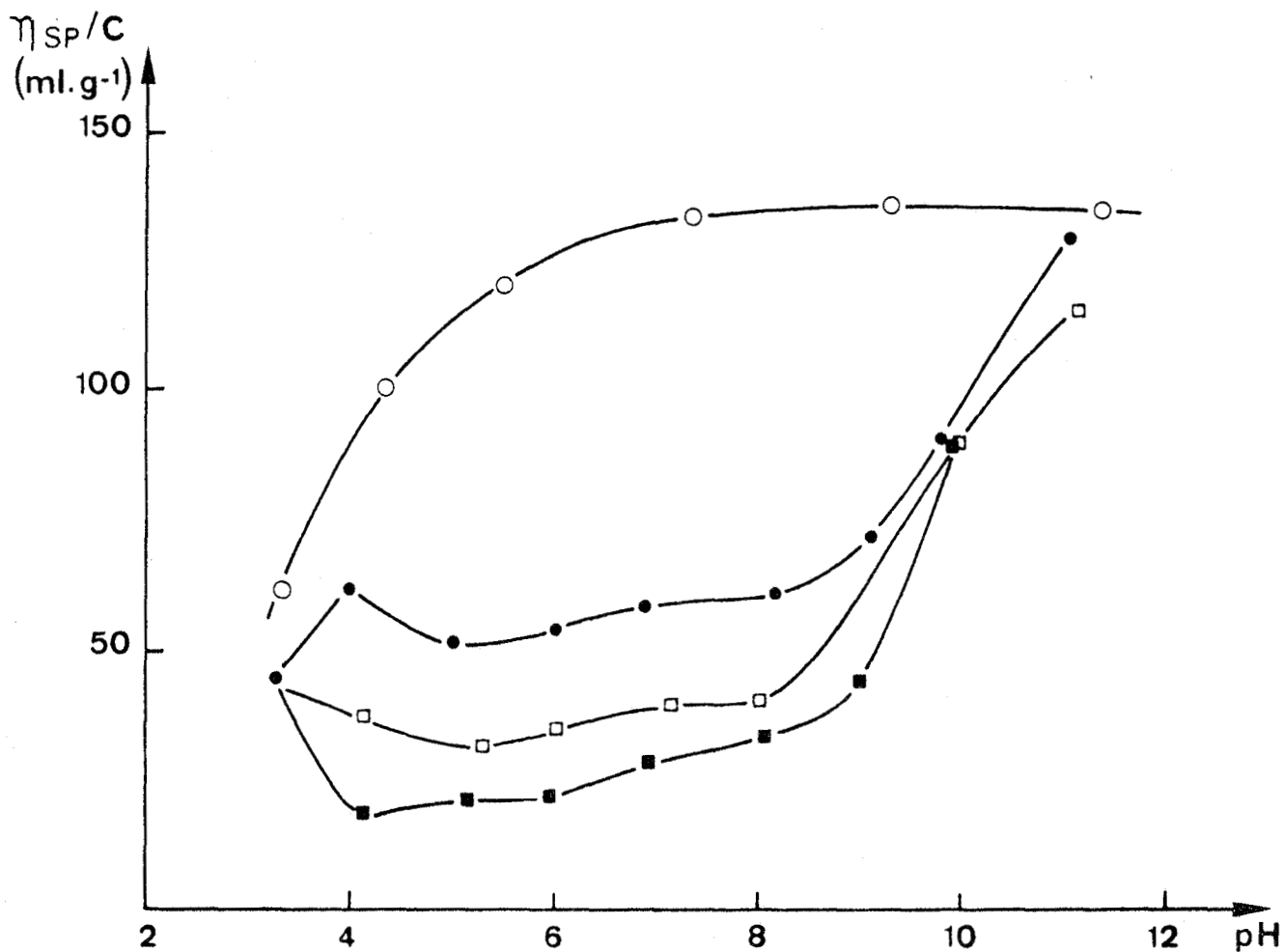


Figure 96

Variation de la viscosité réduite de PNMGLu
 ($c=3,96 \cdot 10^{-3}$) en fonction du pH - Milieu NaClO_4 0,1 M.
 (○) sans cuivre ; (●) R=6 ; (□) R=4 ; (■) R=3.

Par rapport au système PNMA-cuivre, ce système présente les différences suivantes :

- la chaîne latérale porte deux carboxyles. Il y a donc compétition entre deux carboxyles d'une même chaîne latérale ou de deux chaînes latérales différentes pour la formation du complexe à deux carboxylates. L'effet sur la viscosité sera différent.

- la formation du complexe à deux azotes - deux carboxylates qui se traduit comme nous venons de le voir par une diminution de viscosité, se produit à pH plus acide.

La figure 96 montre que même à bas pH l'addition de cuivre entraîne une forte diminution de viscosité. La formation du complexe intrachaine se fait donc pour une bonne part entre des chaînes latérales différentes au détriment du cycle à 8 chaînons dans la même chaîne latérale. Nous avons signalé dans les chapitres II et III que les complexes avec PNMGlU font participer plus de deux fonctions carboxyles.

Pour tous les rapports, la viscosité décroît, accompagnant la formation du complexe deux azotes - deux carboxylates. Comme pour le système PNMA-cuivre, la viscosité augmente après pH 9 lors de la libération des carboxylates liés au cuivre.

III - SYSTEME PNMA_s - CUIVRE

Le comportement viscosimétrique du système PNMA_s-cuivre, en fonction du pH, est différent de celui du système PNMGlU-cuivre (fig 97).

Dans ce cas, l'addition de cuivre à bas pH ne change pratiquement pas la viscosité. Cela signifie que le complexe à deux carboxylates prédominant est celui formé entre deux carboxylates de la même chaîne latérale (cycle à 7 chaînons plus stable que celui de PNMGlU).

Lorsque le pH augmente, l'ionisation des fonctions carboxyles non complexées entraîne une augmentation de viscosité qui n'est pas compensée par des pontages intrachaines. Vers pH 6, comme pour le système PNMA-cuivre, la formation des complexes azotés limite l'augmentation de viscosité qui varie peu jusqu'à pH 9,5.

Au delà, la libération des carboxylates liés au cuivre entraîne, comme pour les deux autres systèmes étudiés, une augmentation importante de viscosité.

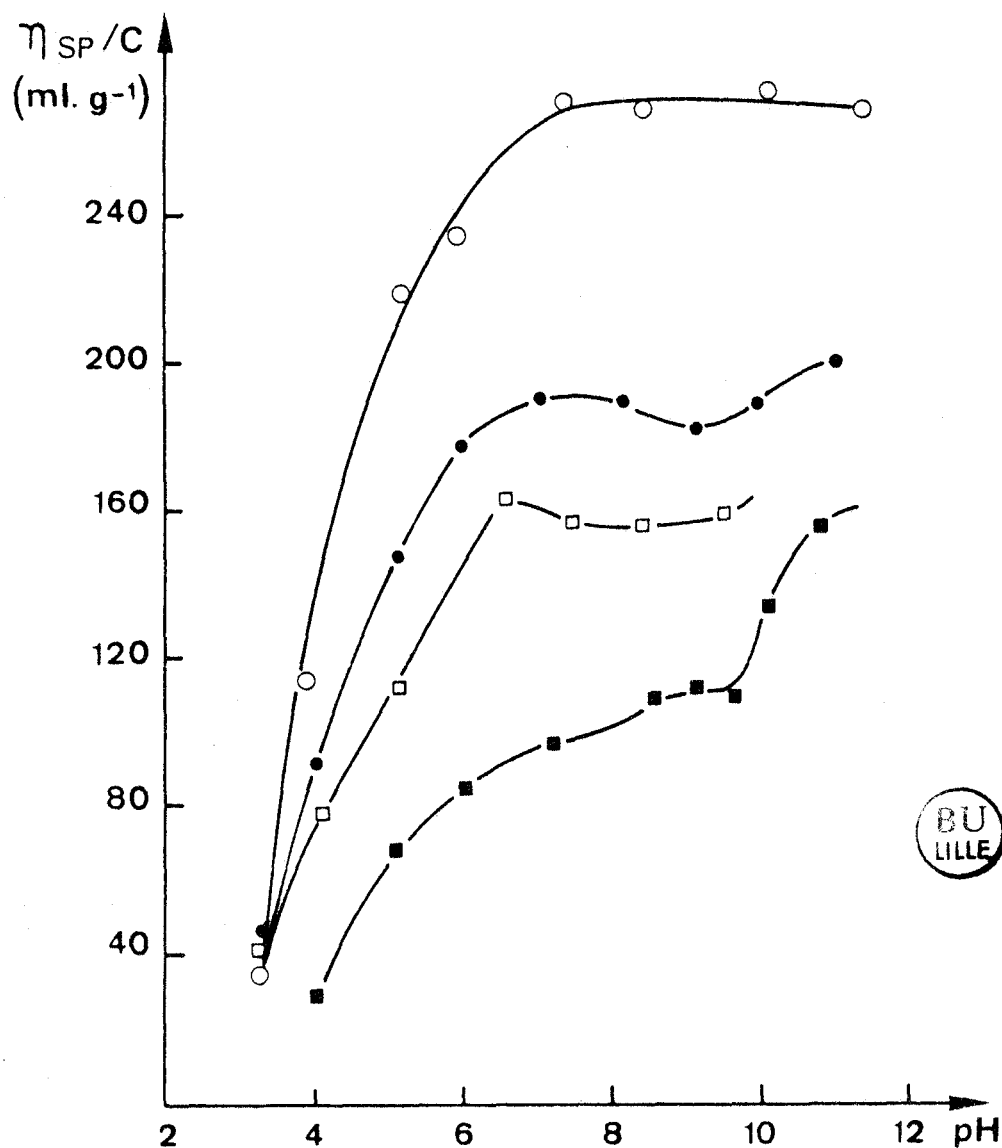


Figure 97

Variation de la viscosité réduite de PNMA_s
 ($c=2,27 \cdot 10^{-3}$ m/l) en fonction du pH - Milieu NaClO_4 0,1 M.
 (○) sans cuivre ; (●) R=8 ; (□) R=4 ; (■) R=3.

CONCLUSION

Les complexes présents dans les systèmes PNMA-Cu, PNMGluc-Cu et PNMA_s-Cu sont essentiellement des complexes intrachaînes qui rendent le polymère complexé plus compact et diminuent sa viscosité. La formation du dernier complexe à deux azotes s'accompagne dans les trois cas d'une augmentation de viscosité due à la libération des carboxylates liés au cuivre.

A bas pH, le comportement de PNMA est quelque peu différent à cause de la formation d'un complexe avec les deux carboxylates de la même chaîne latérale, ce qui a moins d'effet sur la viscosité.

--oooOooo--

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--0000000--

- 1) G. CHAMPETIER, L. MONNERIE
"Introduction à la Chimie Macromoléculaire" Chap IX
MASSON & Cie (1969)
- 2) R.M. FUOSS, U.P. STRAUSS
J. Polym. Sci. 3, 602 (1948)
- 3) J. MORCELLET, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX
Makromol. Chem. 183, 831 (1982)
- 4) E.A. BEKTUROV, L.A. BIMENDINA
Adv. Polym. Sci. 41, 99 (1981)
- 5) M. MANDEL, J.C. LEYTE
J. Polym. Sci. Part A 2, 3771 (1964)
- 6) P.H. TEVSSIE, C. DECOERE, M.T. TEVSSIE
Makromol. Chem. 84, 51 (1965)
- 7) E. TSUCHIDA, H. NISHIDE
Adv. Polym. Sci. 24, 1 (1977)
- 8) E. TSUCHIDA, H. NISHIDE, T. NISHIYAMA
J. Polym. Sci. : Symposium 47, 35 (1974)
- 9) T. MASUJIMA, K. YAMAOKA, J. HORI
Bull. Chem. Soc. Jpn 56, 1030 (1983)
- 10) A. LEKCHIRI - Thèse de Doctorat Lille (1985)

11) P. FERRUTI, R. BARBUCCI
Adv. Polym. Sci. 58, 55 (1984)

12) S.L. DAVYDOVA, N.A. PLATE
Coord. Chem. Rev. 16, 195 (1975)

1) G. CHAMPETIER, J. MONNERIE
"Introduction à la Chimie Macromoléculaire" Chap IX
MASSON & Co (1969)

2) R.M. FUOSS, U.P. STRAUSS
J. Polym. Sci. 5, 602 (1948)

3) J. MORCELLET, M. MORCELLET, G. LOUCHEUX
Macromol. Chem. 183, 631 (1982)

4) E.A. BEKTUROV, L.A. RIMENDINA
Adv. Polym. Sci. 41, 99 (1981)

5) M. MANDEL, J.C. LEVTE
J. Polym. Sci. Part A 2, 3771 (1964)

6) P.H. TEVSSIE, C. DECOERE, M.T. TEVSSIE
Macromol. Chem. 84, 51 (1965)

7) E. TSUCHIDA, H. WISHIDE
Adv. Polym. Sci. 24, 1 (1977)

8) E. TSUCHIDA, H. WISHIDE, T. NISHIYAMA
J. Polym. Sci. - Symposium 41, 55 (1974)

9) T. MASUJIMA, K. YAMAZAKI, J. HORI
Bull. Chem. Soc. Jpn 56, 1030 (1983)

10) A. LEKGHIRI - Thèse de Doctorat LCC (1985)

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de comparer les propriétés complexantes de polyélectrolytes hydrosolubles avec celles des petites molécules homologues appelées, molécules modèles. La nature polymère du ligand peut en effet jouer un rôle à plusieurs niveaux :

- apport d'un champ électrostatique très important susceptible de modifier considérablement les interactions ion-ion mis en jeu dans le mécanisme de complexation,
- modification des concentrations en ligand. La fixation des sites complexants le long de la chaîne macromoléculaire crée en effet une concentration locale élevée en sites complexants qui décroît rapidement lorsqu'on s'éloigne de la chaîne polymère.

La réactivité des sites complexants est dans une certaine mesure tributaire de la mobilité des chaînes macromoléculaires.

- l'environnement hydrophobe apporté par le squelette hydrocarboné peut également modifier la complexation.

Nous nous sommes limités ici à l'étude de poly-électrolytes à caractère acide, dérivés d'acides aminés : l'alanine portant une fonction acide, les acides aspartique et glutamique portant deux fonctions acides en α, β ou α, γ .

Ces trois polymères portent une fonction amide dans leur chaîne latérale, fonction amide susceptible de se déprotoner, dans certaines conditions, sous l'action de cations métalliques divalents parmi lesquels le palladium Pd^{2+} et le cuivre Cu^{2+} .

Les méthodes d'études que nous avons utilisées, principalement la potentiométrie, la spectroscopie, U.V. visible et le dichroïsme circulaire, ainsi que la R.P.E., la viscosimétrie et la conductimétrie, ont permis de définir la nature des complexes formés.

Pour chacun des trois systèmes polymère-cuivre étudiés, les

complexes existants sont très différents de ceux présentés par les molécules modèles : dans les trois cas, la complexation à haut pH met en jeu la déprotonation de l'amide alors que cela n'est jamais observé avec les molécules modèles. La présence des nombreuses fonctions acides voisines portées par le polymère permet la formation de chélates stables qui empêchent toute précipitation ultérieure de l'hydroxyde de cuivre. Par augmentation du pH, on forme ensuite différents complexes mettant en jeu un ou deux azotes amides.

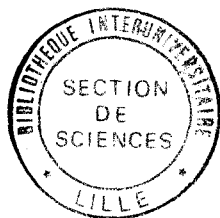
La viscosimétrie montre qu'il existe des pontages intramoléculaires à longue distance.

Le palladium, plus encore que le cuivre, est capable de déprotoner la fonction amide.

Tous les complexes observés, que ce soit avec les molécules modèles ou les polymères impliquent la déprotonation d'une ou deux fonctions amide secondaire. Ces complexes sont stables même à très haut pH ou aucune précipitation n'est observée.

Les résultats que nous avons obtenus montrent qu'on ne peut envisager l'étude de la coordination d'un métal avec un ligand porté par un polymère, sans tenir compte de l'influence de l'environnement macromoléculaire. Ceci permet dans certains cas la formation de complexes qui n'existent pas avec la molécule modèle simple et modifie dans tous les cas la nature et le domaine d'existence des complexes.

--oooOooo--



R é s u m é

--oooOooo--

Le but de ce travail est d'étudier la complexation de poly-électrolytes à caractère acide, dérivés d'acides aminés, par des cations métalliques divalents (Cu^{2+} et Pd^{2+}). Nous avons cherché à décrire les modifications apportées par le caractère macromoléculaire des ligands dans la nature des complexes formés.

Pour cela, trois polymères ont été synthétisés ainsi que les petites molécules modèles correspondantes :

- la poly(N-méthacryloyl-L-alanine) et la N-isobutyroyl-L-alanine portant une fonction carboxyle par chaîne latérale,
- le poly(N-méthacryloyl acide-L-glutamique) et le N-isobutyroyl acide-L-glutamique portant deux fonctions carboxyles en α et γ ,
- le poly(N-méthacryloyl acide-L-aspartique) et le N-isobutyroyl acide-L-aspartique) portant deux fonctions carboxyles en α et β .

La complexation de ces molécules a été étudiée par potentiométrie, spectroscopie électronique, dichroïsme circulaire, résonance paramagnétique électronique, conductimétrie et viscosimétrie.

Les complexes mis en évidence pour les polymères sont différents de ceux existant dans les systèmes métal-modèle et impliquent la déprotonation de la fonction amide.

M o t s c l é s

--oooOooo--

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| - polymère optiquement actif | - Cuivre |
| - Complexation | - Palladium |
| - Acide aminé | - Spectroscopie U.V. Visible |
| - Acide aspartique | - R.P.E. |
| - Acide glutamique | - Dichroïsme circulaire |
| - Alanine | - Potentiométrie |