

N° d'ordre : 380

50376  
1985  
349

50376  
1985  
349

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR INGENIEUR**

en Spectrochimie et méthodes d'analyse

par

Jacques LERIVREY



## **ETUDE DE LA COMPLEXATION DES SYSTEMES METAL - S-TRIAZINES - D-GLUCOSAMINE MISE EN EVIDENCE DE COMPLEXES TERNAIRES**

Soutenue le 10 Décembre 1985 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	Président	M.	H.	KOZLOWSKI
	Rapporteur	M.	B.	VANDORPE
	Membres	M.	L.	JOURDON
		M.	G.	JOURNEL
		M.	M.	BRIDOUX
		M.	P.	DECOCK
		M.	B.	DUBOIS

à mes Parents

en témoignage de reconnaissance

à Sylvie, mon épouse

en témoignage de son soutien

et de mon affection

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Minérale et Méthodologie Analytique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I.

Que Mr le Professeur VANDORPE, Directeur du laboratoire, trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude. Je tiens à lui adresser le témoignage de ma reconnaissance et à le remercier de la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner tout au long de ces années passées dans son service.

Mr le Professeur H. KOZLOWSKI a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères et ma reconnaissance pour ses nombreux conseils.

Mr L. JOURDON, Responsable du laboratoire d'application au sein de la société CIBA - GEIGY (France), m'a fait l'honneur de juger ce mémoire et de participer au jury. Qu'il veuille accepter ma déférente gratitude.

Je remercie très sincèrement Mr G. JOURNEL, Directeur de l'Ecole Universitaire des Ingénieurs de Lille, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mr le Professeur M. BRIDOUX a bien voulu participer au jury de cette thèse, qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements respectueux.

Je tiens à remercier MM P. DECOCK et B. DUBOIS et à leur exprimer ma profonde reconnaissance en témoignage de notre amitié.

Mr P. DECOCK, Maître de Conférence, m'a conseillé et aidé plus particulièrement dans l'utilisation de l'outil informatique pour mener à bien ce travail.

Mr B. DUBOIS, Maître-Assistant, m'a initié à la recherche et a veillé à ma formation de chercheur. Ses encouragements, sa patience m'ont été d'un grand réconfort pendant ces deux années.

Je remercie Mme DHELLEMES et Melle PATTYNE pour le soin apporté à la dactylographie de cette thèse et Mme MOREAU pour la réalisation des schémas, sans oublier Mme SAINLEGER qui en a assuré l'impression.

## GLOSSAIRE

- PROH : Hydroxypropazine
- PR : Prométone
- PZ : Propazine
- PY : Prométryne
- AY : Amétryne
- TY : Terbutryne
- GA : D-glucosamine
- $\gamma$  : coefficient d'activité des ions  $H^+$
- $(H^+)$  : activité des ions  $H^+$
- $[H^+]$  : concentration des ions  $H^+$
- $K_a$  : constante d'activité en terme de concentrations
- $\beta_{pqr}$  : constante de formation du complexe  $M_p L_q H_r$  en terme de concentrations
- $K_{pqr}$  : constante de formation intermédiaire du complexe  $M_p L_q H_r$  en terme de concentrations
- $K_e$  : produit ionique de l'eau
- $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire
- $\Delta\epsilon$  : absorption différentielle dichroïque
- $\theta$  : ellipticité molaire
- $g_{II}$  et  $g_I$  : facteurs spectroscopiques de l'électron
- $A_{II}$  et  $A_I$  : paramètres de structure hyperfine

# TABLE DES MATIERES

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I : PRODUITS ETUDIES

A - Pesticides .....	5
B - D-glucosamine .....	8

### CHAPITRE II : BASES THEORIQUES DES TECHNIQUES POTENTIOMETRIQUES ET SPECTROSCOPIQUES APPLIQUEES A LA COMPLEXATION

A - Technique potentiométrique .....	11
1 - Définition .....	11
a - Concentration et activité .....	11
b - Constantes d'acidité .....	12
c - Constantes de formation .....	12
2 - Principe du calcul des constantes .....	13
a - Détermination du produit ionique de l'eau ( $K_e$ ) .....	13
b - Détermination des constantes d'acidité $K_a$ .....	14
b-1 - Programme pH min .....	14
b-2 - Programme pKa simplex .....	15
b-3 - Programme SUPERQUAD .....	16
c - Détermination des constantes de formation .....	16
c-1 - Programme SUPERQUAD .....	18
c-2 - Programme FICS .....	18

B - Techniques spectroscopiques .....	22
1 - Spectroscopie ultraviolette .....	22
a - Transitions issues du métal .....	22
b - Transitions par transfert de charge .....	24
2 - Dichroïsme circulaire .....	25
3 - Résonance paramagnétique électronique .....	26
a - Principe .....	26
b - Paramètres spectroscopiques .....	28
b-1 - Facteur g .....	28
b-2 - Paramètre de structure hyperfine A .....	28

### CHAPITRE III : MISE EN OEUVRE DES METHODES EXPERIMENTALES

A - Technique potentiométrique .....	32
1 - Appareillage .....	32
2 - Produits .....	33
3 - Conduite d'une mesure .....	34
a - Préparation des solutions .....	35
b - Etalonnage des électrodes .....	35
c - Détermination de la concentration du titrant et du produit ionique de l'eau .....	36
d - Contrôle des concentrations de ligand .....	36
e - Calcul des constantes d'acidité .....	37
f - Etude de la complexation métal - ligand .....	37
4 - Système nickel(II) - glycine .....	37
B - Techniques spectroscopiques .....	38
1 - Appareillage .....	38
2 - Mode opératoire .....	39

CHAPITRE IV : ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE CUIVRE(II) - PROMETONE -

D-GLUCOSAMINE

CHAPITRE IV-1 - SYSTEME CUIVRE(II) - PROMETONE .....	42
A - Détermination de la constante d'acidité .....	42
1 - Etude spectroscopique .....	42
2 - Etude potentiométrique .....	44
3 - Discussion .....	44
B - Complexation cuivre(II) - prométone .....	45
1 - Résultats expérimentaux .....	45
a - Potentiométrie .....	45
b - Spectroscopie .....	47
b-1 - Spectroscopie UV .....	47
b-2 - Spectroscopie R P E .....	48
2 - Discussion .....	49
CHAPITRE IV-2 - SYSTEME CUIVRE(II) - D-GLUCOSAMINE .....	51
A - Résultats expérimentaux .....	51
1 - Potentiométrie .....	51
2 - Spectroscopie .....	54
a - Spectroscopie UV .....	54
b - Dichroïsme circulaire .....	54
c - Spectroscopie R P E .....	56
B - Discussion .....	57
C - Comparaison FICS - SUPERQUAD .....	59
CHAPITRE IV-3 - SYSTEME CUIVRE(II) - PROMETONE - D-GLUCOSAMINE ....	61
A - Prévision d'existence de complexes ternaires Cu - PR - GA .....	61
1 - Facteurs statistiques .....	61

2 - Facteurs stériques .....	62
3 - Facteurs orbitales .....	62
4 - Conclusion .....	63
B - Résultats expérimentaux .....	63
1 - Potentiométrie .....	63
2 - Spectroscopie .....	66
a - Spectroscopie UV .....	66
b - Spectroscopie R P E .....	67
C - Discussion .....	69
CONCLUSION .....	72

#### CHAPITRE V : INFLUENCE DE LA NATURE DU LIGAND POUR LES SYSTEMES

##### Cu(II) - S-TRIAZINES

A - Détermination des constantes d'acidité .....	76
1 - Potentiométrie .....	76
2 - Spectroscopie UV .....	77
3 - Discussion .....	79
B - Système cuivre(II) - s-triazines .....	79
1 - Résultats expérimentaux .....	79
2 - Discussion .....	85
C - Conclusion .....	87

#### CHAPITRE VI : INFLUENCE DE LA NATURE DU METAL POUR LES SYSTEMES

##### METAL - D-GLUCOSAMINE

A - Système Ni(II) - D-glucosamine .....	90
1 - Résultats expérimentaux .....	90
a - Potentiométrie .....	90

b - Spectroscopie .....	92
b-1 - Spectroscopie UV .....	92
b-2 - Dichroïsme circulaire .....	92
2 - Discussion .....	94
B - Système Co(II) - D-glucosamine .....	95
1 - Résultats expérimentaux .....	95
a - Potentiométrie .....	95
b - Spectroscopie .....	97
b-1 - Spectroscopie UV .....	98
b-2 - Dichroïsme circulaire .....	98
2 - Discussion .....	100
C - Comparaison des systèmes métal - D-glucosamine .....	100
CONCLUSION .....	103

## BIBLIOGRAPHIE

## INTRODUCTION

Les études sur la régulation et la coordination des fonctions vitales des plantes ont amené, vers 1930, la découverte des auxines, hormones régulatrices de croissance. Dix ans plus tard, les propriétés de ces hormones ont commencé à être exploitées en agriculture, ce qui a conduit au développement d'un produit nouveau : l'herbicide. Il est, lui aussi, un régulateur de croissance mais destiné à la protection des cultures.

Même si les herbicides sont très largement utilisés, les mécanismes de leur absorption par les plantes sont loin d'être connus. Par contre, l'action des désherbants sur la flore et les phénomènes de leur adsorption sur les sols ont été étudiés. Le traitement par les herbicides provoque, lors de la synthèse des protéines, une inhibition de la formation de l'adénosine triphosphate (ATP) de la plante. Par ailleurs l'étude des phénomènes d'adsorption des herbicides vis-à-vis de certains sols se limitent souvent à de simples observations.

La connaissance des mécanismes de transfert des herbicides dans les plantes serait pourtant d'un grand intérêt pour guider le choix des produits à utiliser pour une action déterminée. L'assimilation des désherbants peut s'effectuer soit directement par les plantes, soit par l'intermédiaire des

sols. Dans tous les cas un rôle important peut être joué par les complexes composés d'éléments présents dans les sols ou dans les plantes tels que les ions métalliques, sucres...

Dans le cadre du présent travail, nous nous sommes principalement intéressés aux composés s-triazines, herbicides sélectifs ou totaux, et plus particulièrement à leur complexation avec le cuivre(II) et les sucres aminés. Nous avons étudié les systèmes faisant intervenir cuivre(II), s-triazines, D-glucosamine.

Le principal moyen d'investigation pour nos études est la potentiométrie qui s'est avérée une technique performante dans le domaine de la complexation.

Le premier chapitre est une mise au point des connaissances actuelles concernant les caractères physico-chimiques des produits utilisés : les s-triazines et la D-glucosamine. Nous nous sommes volontairement limités aux seules propriétés intéressant directement notre travail.

Le deuxième chapitre apporte l'essentiel des bases théoriques des techniques potentiométriques et spectroscopiques appliquées à la complexation. Une place importante est donnée aux méthodes de traitement des résultats potentiométriques. Il s'agit en particulier des programmes pKa simplex et FICS permettant respectivement de calculer les constantes d'acidité des produits et la constante de formation des complexes selon des procédures développées au laboratoire.

L'appareillage et la conduite d'une mesure potentiométrique constituent l'essentiel du chapitre III. En effet, si la potentiométrie peut apparaître comme une technique simple, de sérieuses difficultés expérimentales subsistent.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la complexation du système ternaire cuivre(II) - prométone - D-glucosamine en solution aqueuse

à 25° C. L'étude préliminaire des deux systèmes binaires cuivre(II) - prométone et cuivre(II) - D-glucosamine s'est avérée nécessaire. Dans les trois cas, l'exploitation des résultats expérimentaux conduit à proposer la nature, le pourcentage de formation en fonction du pH et la valeur de la constante de stabilité des différents complexes formés.

Les deux derniers chapitres abordent l'influence de la nature du ligand pour les systèmes Cu(II) - s-triazines et du cation métallique pour le système métal - D-glucosamine. Les phénomènes de complexation sont dépendants de la nature des substituants de la molécule de s-triazine et de la nature du métal. Dans les deux cas, nous avons déterminé l'ordre de stabilité des complexes.

CHAPITRE I

PRODUITS ETUDIES

A - Pesticides

Les dérivés s-triazines sont synthétisés à partir de la molécule 2, 4, 6 triazine par substitution de groupements alkyloamines différents en positions 1, 3, 5. La synthèse de ces produits a été mise au point par Smolin et Rapoport (1) dès 1959. Les composés que nous avons étudiés sont représentés dans le tableau I.

s-triazines	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
hydroxy-2 diisopropylamino-4,6 (hydroxypropazine:PROH)	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OH
methoxy-2 diisopropylamino-4,6 (prometone:PR)	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>
chloro-2 diisopropylamino-4,6 (propazine:PZ)	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl
methylthio-2 diisopropylamino-4,6 (prometryne:PY)	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SCH <sub>3</sub>
methylthio-2 ethylamino-4 isopropylamino-6 (ametryne:AY)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SCH <sub>3</sub>
methylthio-2 ethylamino-4 terbutylamino-6 (terbutryne:TY)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>

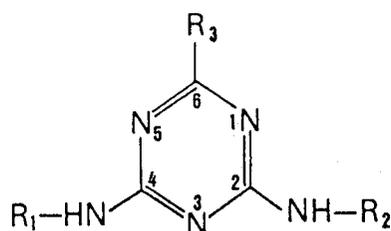


Tableau I - Structures des s-Triazines étudiées

De nombreux travaux dont nous ne donnerons que les plus représentatifs (2 à 12) sont consacrés à l'étude des herbicides mais concernent principalement leurs propriétés physicochimiques et biologiques. De ces

études nous ne retiendrons que les valeurs de solubilités et de constantes d'acidité des s-triazines intéressantes pour notre travail.

Les s-triazines sont solubles dans de nombreux solvants organiques tel que méthanol, acétone, chloroforme. Leur solubilité dans l'eau dépend de la nature des substituants et du pH de la solution, mais dans tous les cas elle reste relativement faible. Le tableau II donne les concentrations maximales des solutions des s-triazines pour les pH 3 et 7 (3).

	pKa	solubilité dans l'eau (x 10 <sup>-4</sup> mole l <sup>-1</sup> )	
		pH = 3	pH = 7
PROH	5,20	15,4	1,96
PR	4,28	44,4	30,1
PZ	1,85	0,21	0,20
PY	4,05	8,63	1,67
AY	4,10	17,8	8,57
TY	4,0	-	2,41

*Tableau II - Valeurs des constantes d'acidité et des solubilités des s-triazines étudiées*

Les s-triazines sont des bases relativement faibles. Les constantes d'acidité (pKa) déterminées par spectroscopie U.V (2) sont données dans le tableau II. L'acidité des herbicides dépend essentiellement du substituant R<sub>3</sub> (-OH < -OCH<sub>3</sub> < -SCH<sub>3</sub> < -Cl). Le système acide-basique peut être représenté par le schéma suivant :



sans toutefois en donner la nature. Il remarque également que la basicité intervient dans ce processus ; ainsi la prométone ( $pK_a = 4,28$ ) est plus facilement adsorbée que l'atrazine ( $pK_a = 1,85$ ).

Il semble que la complexation des s-triazines par les ions métalliques contenus dans les sols puisse jouer un rôle important dans les mécanismes d'adsorption par les plantes. Les seules données bibliographiques dans ce domaine sont dues à Reck et Coll (16 - 20) qui étudient les structures cristallines de quelques complexes méthoxy - s-triazine - cuivre.

#### B - D Glucosamine

Les sucres aminés, abondants dans le milieu naturel, sont connus pour former des complexes avec les ions métalliques. Ainsi la chitine ou son dérivé le chitosan (poly ( $\beta$ -1,4-D-Glucosamine)) sont utilisés pour soustraire des eaux polluées les ions métalliques lourds tels que zinc et cadmium (21). D'autre part, les sucres aminés sont souvent combinés dans des polysaccharides ou des mucosaccharides d'origine animale ou végétale et jouent un rôle important dans les processus physiologiques.

Les sucres aminés contenus dans les parois cellulaires des plantes assurent le transfert des ions métalliques vitaux pour leur croissance (22, 23). De plus, ils sont souvent associés à des composés organiques contenus dans les sols tels les acides humiques (13, 24) et interviennent dans le processus d'assimilation des métaux par les plantes.

Malgré l'importance du rôle biologique de ces sucres, l'étude de leur complexation est rare dans la littérature. Leur pouvoir complexant est encore assez mal défini, même pour un sucre aminé simple telle que la D-glucosamine (figure 2). Des travaux spectroscopiques et potentiométriques (25 - 27) mentionnent l'existence des complexes ML et  $ML_2$  pour le système métal-D-glucosamine. Il est généralement admis que le site de coordination

de ce sucre aminé est l'atome d'azote de la fonction amine. Seuls Tamura (25) et Genchev (27) ont calculé les constantes de formation de ces complexes. Les résultats sont très différents,  $\log\beta_{\text{CuL}_2}$  varie de 9,26 à 7,6 d'un auteur à l'autre. Genchev et Coll (27) déterminent par ailleurs la constante d'acidité de la D-glucosamine ( $\text{pK}_a = 7,71$ ).

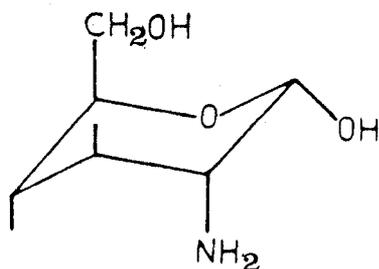


Figure 2 - Molécule de D-glucosamine

## A - Technique potentiométrique

L'étude des systèmes ligand-proton et ligand-proton-métal peut être réalisée en utilisant la potentiométrie à électrode indicatrice. La réponse des électrodes doit être spécifique de l'activité de l'une des espèces présentées en solution.

Pour les systèmes ligand-proton, l'électrode de verre est utilisable car son potentiel est lié à l'activité des ions  $H^+$ . Les équilibres ligand-proton-métal peuvent être étudiés en utilisant des électrodes sélectives des ions métalliques, leur emploi est cependant délicat. Il n'existe pas d'électrodes pour tous les cations. La plupart des équilibres de formation de complexes métalliques font intervenir les groupes ionisables des ligands. Ils perturbent les équilibres de dissociation entraînant ainsi des variations du pH de la solution. Il est donc possible d'utiliser une électrode de verre pour suivre une réaction de complexation.

La potentiométrie est une technique ancienne mais les progrès des appareillages et surtout le développement des moyens de calcul ont apporté un regain d'intérêt pour cette méthode. Depuis une dizaine d'années elle est devenue la pièce maîtresse de toute étude d'interaction des ions métalliques et des ligands d'intérêt biologique. Après quelques rappels et définitions nécessaires à la compréhension de la potentiométrie, nous verrons les différentes méthodes de calcul utilisées dans notre travail.

### 1 - Définitions

#### a - Concentration et activité

La réponse d'une électrode de verre est fonction de l'activité ( $H^+$ ) des ions  $H^+$ . En terme de concentration, le pH est défini par la relation :

$$pH = - \log \gamma [H^+] \quad (1)$$

où  $\gamma$  est le coefficient d'activité des ions  $H^+$  et  $[H^+]$  leur concentration.

Le coefficient d'activité est une fonction de la force ionique I dont les valeurs peuvent être approximées par les relations (2) et (3) :

$$- \log \gamma = 0,5 Z^2 \sqrt{I} \quad (2) \quad \text{pour } I < 0,02$$

$$- \log \gamma = \frac{0,5 Z^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \quad (3) \quad \text{pour } 0,02 < I < 0,2$$

dans lesquelles la force ionique  $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i$ ,  $C_i$  et  $Z_i$  étant respectivement la concentration et la charge de chaque ion présent en solution.

Au cours d'un dosage,  $C_i$  varie, la force ionique également. Théoriquement, on peut calculer  $\gamma$  à chaque instant et accéder à la concentration des ions  $H^+$ . En pratique, nous préférons ajouter à la solution un sel de fond de concentration largement supérieure à celles des espèces présentées en solution, ce qui assure une force ionique et un coefficient d'activité constants.

#### b - Constantes d'acidité

Le ligand est généralement noté L sous sa forme complètement déprotonée. Considérons les systèmes acido-basiques :  $L H_n \rightleftharpoons L H_{n-1}^- + H^+$

Les constantes d'acidité sont définies de manière classique :

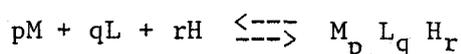
$$K_{a_n} = \frac{[L H_{n-1}^-] [H^+]}{[L H_n]} \quad (4)$$

$$K_{a_n}^* = \frac{[L H_{n-1}^-] (H^+)}{[L H_n]} \quad (5)$$

$(H^+)$  étant l'activité des ions  $H^+$ .  $K_{a_n}$  et  $K_{a_n}^*$  sont respectivement les constantes d'acidité en termes de concentration et d'activité pour les ions  $H^+$ .

#### c - Constantes de formation

L'équilibre de formation d'un complexe peut s'écrire :



## CHAPITRE II

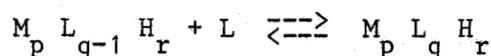
BASES THEORIQUES DES TECHNIQUES POTENTIOMETRIQUES  
ET SPECTROSCOPIQUES APPLIQUEES A LA COMPLEXATION

Sa constante de formation en terme de concentration  $\beta_{p q r}$  et sa constante mixte  $\beta_{p q r}^*$  sont définies par :

$$\beta_{p q r} = \frac{[M_p L_q H_r]}{[M]^p [L]^q [H]^r} \quad (6)$$

$$\beta_{p q r}^* = \frac{[M_p L_q H_r]}{[M]^p [L]^q (H)^r} \quad (7)$$

On utilise également la notion de constantes intermédiaires  $K_{p q r}$ .  
Pour le complexe  $M_p L_q H_r$  l'équilibre s'écrit :

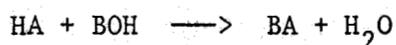


$$\text{avec } K_{p q r} = \frac{[M_p L_q H_r]}{[M_p L_{q-1} H_r][L]} \quad (8)$$

## 2 - Principe du calcul des constantes

### a - Détermination du produit ionique de l'eau (Ke)

A partir d'une courbe de neutralisation d'un monoacide faible par une base forte, le programme IONISATION permet de déterminer simultanément le produit ionique de l'eau et la concentration du titrant. Une réaction acide-base s'écrit de façon classique :



Avant l'équivalence la concentration de l'acide non neutralisé est :

$$[HA] = C_b \frac{V_{eq} - V_i}{V_o + V_i} = [A^-] - [B^+] = [H^+] - [OH^-] = X \quad (9)$$

où  $V_o$  est le volume initial,  $V_{eq}$  le volume à l'équivalence et  $V_i$  le volume de soude versé.

Après l'équivalence, l'excès de soude est :

$$[BOH] = C_b \frac{V_i - V_{eq}}{V_o + V_i} = [B^+] - [A^-] = [OH^-] - [H^+] = -X \quad (10)$$

Pour deux volumes consécutifs  $V_i$  et  $V_j$ , à partir des équations (9) et (10),

on obtient :

$$\frac{[\text{HA}]_i}{[\text{HA}]_j} = \frac{[\text{BOH}]_i}{[\text{BOH}]_j} = \frac{V_{\text{eq}} - V_i}{V_{\text{eq}} - V_j} \frac{V_o + V_j}{V_o + V_i} = \frac{X_i}{X_j} \quad (11)$$

et

$$\frac{X_i}{X_j} = \frac{[\text{H}^+]_i - [\text{OH}^-]_i}{[\text{H}^+]_j - [\text{OH}^-]_j} = \frac{[\text{H}^+]_i - \frac{K_e}{[\text{H}^+]_i}}{[\text{H}^+]_j - \frac{K_e}{[\text{H}^+]_j}} \quad (12)$$

Posons  $Z = \frac{X_i}{X_j} \frac{V_o + V_i}{V_o + V_j}$  (13)

d'où  $Z V_j - V_i = Z V_{\text{eq}} - V_{\text{eq}}$  ou  $Y = Z V_{\text{eq}} - V_{\text{eq}}$  (14)

Le volume à l'équivalence est obtenu à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite des moindres carrés  $Y = f(Z)$ . Dans le calcul de Y et Z intervient le produit ionique de l'eau. Pour différentes valeurs de  $K_e$  proposées, on choisit celle qui conduit à une erreur quadratique minimale.

#### b- Détermination des constantes d'acidité $K_a$

De nombreux algorithmes (28 - 35) sont proposés pour la détermination des constantes d'acidité à partir des données potentiométriques. La diversité des programmes montre la difficulté d'accéder à la valeur de cette variable. Nous avons utilisé SUPERQUAD (35) adapté pour IBM/PC et deux programmes mis au point au laboratoire, pH min et pKa simplex (36). De ces trois modes de calcul, nous développerons plus particulièrement pKa simplex, du fait de son originalité et de ses extensions possibles.

##### b-1 - Programme pH min

Le programme pH min calcule les constantes d'acidité en minimisant sur les valeurs de pH, sans proposition approximative de  $K_a$ , qui doivent

cependant être comprises dans la zone de pH étudiée. Il n'est pas possible d'affiner simultanément  $K_a$  et les autres paramètres du système.

b-2 - Programme pKa simplex

L'algorithme de ce programme est basé sur la méthode du simplex (37) et repose sur la minimisation des volumes théoriques et expérimentaux de base.

$$R_j = \sqrt{\sum_{\text{pH}} (v_b \text{ exp} - v_b \text{ calc})^2} \quad (15)$$

l'indice  $j$  représente un jeu de paramètres.

$v_b \text{ calc}$  est obtenu à partir de :

$$v_b \text{ calc} = \frac{\frac{N_a}{D_a} n_a - n_H - XV}{C_b + X} \quad (16)$$

Dans l'expression (16),  $X$ ,  $N_a$  et  $D_a$  sont définies comme suit :

$$X = [H^+] - \frac{K_e}{[H^+]} \quad (17)$$

$$N_a = N + \sum_{n=1}^{n=N-1} (N - n) \frac{[H^+]^n}{\prod K_{a_n}} \quad (18)$$

$$D_a = 1 + \sum_{n=1}^{n=N} \frac{[H^+]^n}{\prod K_{a_n}} \quad (19)$$

$V$  est le volume initial de la solution,  $n_a$  le nombre de moles du produit,  $n_H$  le nombre de moles d'acide en excès,  $N$  le nombre de protons titrables,  $C_b$  la concentration du titrant,  $K_e$  le produit ionique de l'eau et  $K_{a_n}$  les constantes d'acidité.

Avec pKa simplex, toutes les grandeurs  $K_{a_n}$ ,  $K_e$ ,  $n_a$ ,  $n_H$ ,  $V$  et  $C_b$  peuvent être théoriquement affinées simultanément du fait de l'emploi de la méthode du simplex.

Un simplex est une figure géométrique définie dans un hyper-espace de dimensions égales au nombre de variables à affiner plus une. Pour deux variables, par exemple, la figure résultante est un triangle. L'objectif de la méthode consiste à diriger le simplex vers le lieu de l'espace où  $R_j$  est minimum. Pour cela il existe plusieurs règles à respecter.

- Règle 1 : après chaque calcul de  $R_j$ , le simplex doit bouger.
- Règle 2 : le point qui a le  $R_j$  le plus élevé est remplacé par son image par rapport au centre de symétrie défini par les autres points.
- Règle 3 : Si pour ce point réfléchi,  $R_j$  est supérieur à celui de son point objet, la règle 2 n'est pas appliquée. La règle 2 est alors utilisée pour un autre point.
- Règle 4 : Lorsqu'un minimum est obtenu pour  $R_j$ , il faut refaire une nouvelle progression du simplex en partant de ces nouveaux points. Cette procédure a pour but d'éviter les minima secondaires.
- Règle 5 : Il est possible d'accélérer ou de ralentir la progression du simplex en ajoutant aux opérations de réflexion des expansions ou des contractions.

#### b-3 - Programme SUPERQUAD

Ce programme est détaillé dans la partie relative aux calculs des constantes de formation des complexes. La minimisation porte sur les valeurs des concentrations libres des différentes formes de ligand et simultanément sur les valeurs de leurs constantes de formation. On peut également affiner les quantités initiales de protons et de ligands introduites.

#### c - Détermination des constantes de formation

Il existe pour le traitement des données potentiométriques de nombreux programmes de calcul (28 - 35). Dans ce travail, nous avons utilisé

deux programmes: l'un consiste en une adaptation sur microordinateur IBM/PC de SUPERQUAD, l'autre a été conçu pour APPLE II (38) à partir de la méthode "Potentiométrie Analytique" (39). Nous appellerons par la suite ces deux programmes, développés au laboratoire, SUPERQUAD et FICS.

De manière générale, considérons un système où sont présents en solution  $N_{1,j}$  moles de métal,  $N_{i,j}$  moles de ligand ( $i = 2$  ou  $3$ ),  $N_{4,j}$  moles de protons apportés par les ligands et  $NH_j$  moles de protons en excès. L'indice  $j$  se réfère à une courbe de neutralisation pour un rapport ligand/métal donné. Les constantes de formation de chaque espèce  $l$  sont données par la formule :

$$\beta_l = \frac{CS_l^v}{\prod_{i=1}^4 C_{i,j}^v q_{l,i}} \quad (20)$$

$CS_l^v$  est la concentration de l'espèce  $l$ ,  $C_{i,j}^v$  la concentration du réactant  $i$  libre à  $pH = v$  et  $q_{l,i}$  les coefficients stoechiométriques de l'espèce  $l$ .

Pour une solution contenant trois réactifs, l'équation générale régissant l'équilibre de  $N$  complexes peut se mettre sous la forme :

$$T_{i,j}^v = C_{i,j}^v + \sum_{l=1}^N \beta_l q_{l,i} \prod_{i=1}^3 C_{i,j}^v q_{l,i} \quad (21)$$

$T_{i,j}^v$  est la concentration analytique de l'espèce  $i$ , définie par :

$$T_{i,j}^v = \frac{N_{i,j}}{V_j^0 + V_j^v} \quad (22)$$

$V_j^0$  est le volume initial de la solution et  $V_j^v$  le volume de soude ajouté pour  $pH = v$ .

SUPERQUAD utilise les équations (20) et (21) comme point de départ tandis que FICS les approche expérimentalement. Après un descriptif rapide du principe de SUPERQUAD, nous détaillerons plus largement FICS.

c-1 - Programme SUPERQUAD

SUPERQUAD effectue la minimisation de toutes les inconnues  $\beta_1$ ,  $C_{i,j}^v$  de l'équation (21). Leur nombre est supérieur au nombre d'équations. Un traitement par moindres carrés non linéaires est utilisé pour résoudre ce système. Le programme fait une estimation préalable des concentrations en ions libres, à partir des valeurs de  $\beta_1$  proposées. Lors des calculs, les valeurs négatives de  $\beta_1$  ne sont pas rejetées. En fin de convergence, l'espèce dont  $\beta_1$  présente une erreur supérieure à une limite fixée, est éliminée. Un nouveau cycle d'itération commence alors avec les espèces conservées. Pour utiliser ce programme, il est nécessaire de connaître au préalable les espèces et les valeurs approximatives de leurs constantes de formation.

c-2 - Programme FICS

FICS détermine les constantes de formation sans propositions de valeurs approximatives. Pour simplifier sa présentation, considérons l'équilibre d'un métal (M), d'un ligand (L) et de protons (H) en solution. Nous travaillons toujours avec un excès de ligand par rapport au métal, ce qui justifie que l'affinement des paramètres se fait sur la quantité de métal introduite ( $i = 1$ ). L'équation générale (21) utilisée pour la minimisation devient :

$$T_{1,j}^v = C_{1,j}^v + \sum_{l=1}^N \beta_l q_{1,l} \prod_{i=1}^3 C_{i,j}^v q_{1,i} \quad (23)$$

On peut remarquer que les  $q_{1,l} \prod_{i=1}^3 C_{i,j}^v q_{1,i}$  sont les éléments  $J_{1,j}^v$  de la matrice jacobienne J limitée au métal et  $\beta_l$  ceux d'une matrice B.

L'équation (23) peut se mettre alors sous la forme d'un produit de matrice.

$$J \cdot B = \Delta \quad (24)$$

où chaque élément  $\delta_j^v$  de  $\Delta$  est égal à :

$$\delta_j^v = T_{1,j}^v - C_{1,j}^v \quad (25)$$

Si l'on connaît expérimentalement  $C_{i,j}^v$ , nous pouvons calculer  $\delta_j^v$  et J, donc accéder par un moindre carré linéaire aux valeurs de  $\beta_1$ . La méthode "Potentiométrie Analytique" (39) permet de calculer  $\bar{C}_{i,j}^v$  proche de  $C_{i,j}^v$  à l'aide de la relation suivante :

$$p \bar{C}_i^v = p \bar{C}_i^0 - \int_{v_0}^v \frac{\delta H_{i,j}^v}{\delta T_{i,j}^v T_{s,j}^v} dpH \quad (26)$$

$(s = i), pH, T, V$

où  $\bar{C}_i^0$  et  $\bar{C}_i^v$  sont les concentrations moyennes de l'ion libre i respectivement à pH initial ( $v_0$ ) et à un pH quelconque  $v$ .  $H_{i,j}^v$  et  $T_{i,j}^v$  sont exprimées à partir des concentrations moyennes des protons libérés et de l'ion i à  $pH = v$ .

Un système à trois dimensions (x,y,z) peut être représenté à partir des données potentiométriques : volume de soude (x), pH (y) et quantités de métal ou de ligand (z). A pH constant, on postule que  $H_{i,j}^v$  et  $T_{i,j}^v$  sont liés par une relation linéaire. Les pentes  $S_i$  des droites de moindres carrés  $H_{i,j}^v = f(T_{i,j}^v)$  (figure 3) représentent le terme dérivé de l'équation (26).

$H_{i,j}^v$  est calculé à partir du volume de soude ajoutée  $V_j^v$  et de la concentration de la soude  $C_b$  par la relation :

$$H_{i,j}^v = \frac{V_j^v \cdot C_b}{\bar{V}_j} \quad (27)$$

où  $\bar{V}_j$  est égal à la somme du volume initial de solution et du volume moyen de base utilisée pour la zone de pH étudiée.

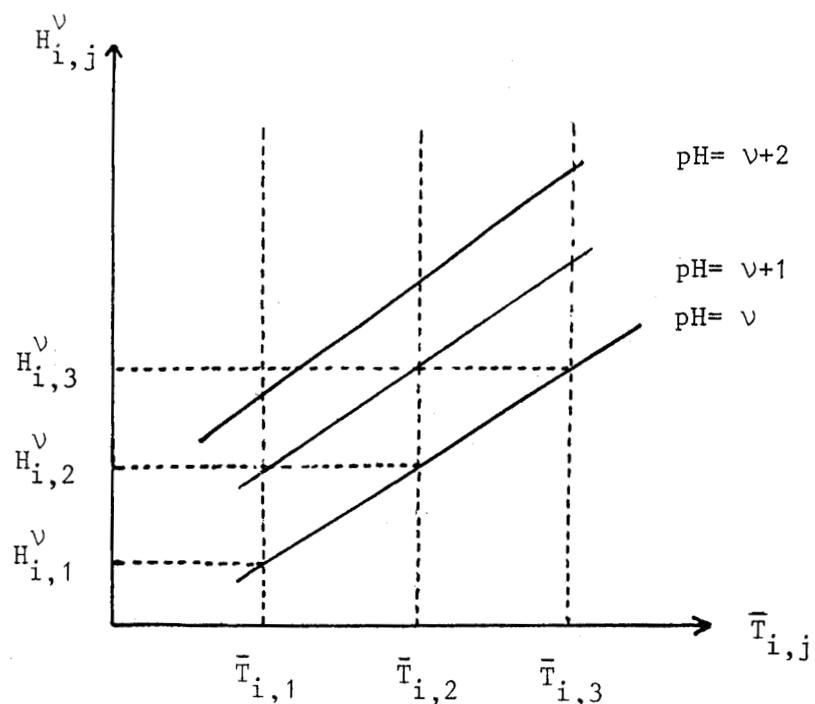


Figure 3 - Variation de la concentration en protons libérés en fonction de celle du ligand ou du métal pour un pH donné

La concentration analytique moyenne du métal ou du ligand est :

$$\bar{T}_{i,j} = \frac{N_{i,j}}{\bar{V}_j} \quad (28)$$

$N_{i,j}$  étant le nombre de moles de l'ion  $i$ .

Les calculs de  $S_i^{\nu}$  sont faits à partir de deux jeux de trois courbes définis par une variation de ligand, une variation de métal, avec un rapport L/M commun à ces deux séries. L'indice  $j = m$  représente la courbe du point milieu commune à ces deux séries.

L'intégrale de l'équation (26)  $I_i^{\nu}$  est calculée par la méthode de Simpson à partir de la courbe  $S_i^{\nu} = f(\text{pH})$  (figure 4).

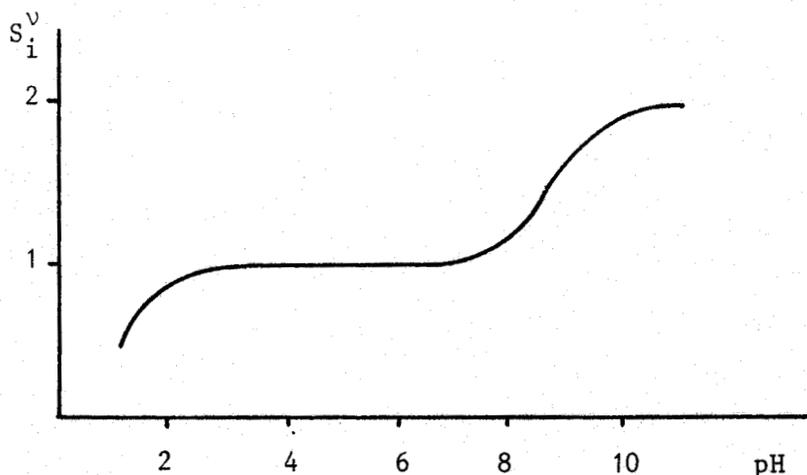


Figure 4 - Variation de  $S_i^v$  en fonction du pH

Pour le métal, la valeur initiale  $I_1^0$  est :

$$I_1^0 = p \bar{C}_{1,m}^0 \quad (29)$$

et pour chaque valeur de pH on obtient :

$$p \bar{C}_1^v = p \bar{C}_{1,m}^0 + I_1^v \quad (30)$$

Pour le ligand totalement protoné à  $pH = v_0$

$$I_2^0 = p \bar{C}_2^0 = -\log \bar{T}_{2,m} + \log \left( 1 + \sum_{r=1}^{NP} \frac{\prod_{r=1}^r K_{a_r}}{[H_0]^r} \right) \quad (31)$$

Nous pouvons écrire que la concentration de la forme totalement déprotonée est à chaque pH :

$$p \bar{C}_2^v = p \bar{C}_2^0 + I_2^v + \sum_{r=1}^{NP} pK_{a_r} - NP \times pH \quad (32)$$

NP étant le nombre de protons titrables.

Ayant déterminé les valeurs de  $\bar{C}_i^v$  pour le ligand et le métal, il nous est maintenant possible de déterminer les valeurs de  $J_{1,m}^v$  et de  $\delta_m^v$  (équations 23, 24 et 25). Les constantes  $\beta_1$  sont déterminées à partir de  $J_{1,m}^v$ . Les

variations de  $J_{1,m}^v$  en fonction du pH permettent d'évaluer la probabilité d'existence de l'espèce 1. Le pH du maximum de concentration de l'espèce 1, si elle existe, est obtenu à partir de ces valeurs.

Mathématiquement la résolution du système  $J \cdot B = \Delta$  (24) conduisant aux valeurs des constantes de formation  $\beta_1$ , est simple. L'utilisation de microordinateur nous a conduit à effectuer des manipulations matricielles et des changements de base pour résoudre l'équation (24).

La technique de minimisation utilisée conduit directement au minimum vrai, contrairement aux programmes utilisant une minimisation non linéaire pouvant conduire à des minima secondaires. Cela est d'autant plus exact que  $\bar{C}_{i,m}^v$  reflète correctement la réalité expérimentale. Tout jeu d'espèces proposé n'est satisfaisant qu'à la condition d'obtenir des valeurs de  $\beta_1$  positives. Si certaines constantes de formation sont négatives, la plus négative est rejetée, une nouvelle minimisation est réalisée avec  $N - 1$  espèces. Une proposition incorrecte peut contribuer au rejet d'une espèce réellement présente. Pour tenir compte de ce problème, le programme inclus la possibilité d'introduction combinatoire des espèces. La fréquence de rejet des espèces proposées dans toutes les combinaisons est calculée, c'est un critère supplémentaire d'aide à la décision du choix du meilleur jeu d'espèces.

## B - Techniques spectroscopiques

### 1 - Spectroscopie ultraviolette

#### a - Transitions issues du métal

Les métaux de transition sont caractérisés par la possibilité de peuplement de leurs orbitales atomiques d. Ces orbitales, au nombre de cinq, sont dégénérées dans l'atome non lié. La fixation des ions métalliques dans une structure moléculaire complexe peut conduire à une levée de dégénérescence. Les ligands entourant l'ion métallique sont figés au sein d'une

symétrie moléculaire qui contribue à créer un champ cristallin dont les effets sur l'atome métallique reflètent l'environnement du cation.

Les cations du cobalt (II), du nickel (II) et du cuivre (II) possèdent respectivement 7, 8 et 9 électrons dans leurs orbitales d. Ils peuvent être classés dans le groupe de symétrie Oh caractéristique des complexes octaédriques. L'état spectroscopique initial est alors dédoublé en un état triplet et un état doublet (figure 5). La différence énergétique de ces niveaux et le peuplement électronique induisent des transitions électroniques d - d différentes en intensité et en longueur d'onde. La théorie des groupes (40, 41) permet de trouver les transitions possibles pour les trois métaux hexahydratés utilisés dans notre travail.

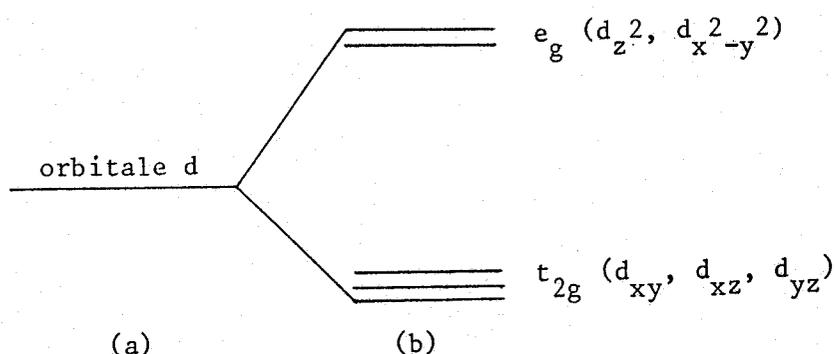
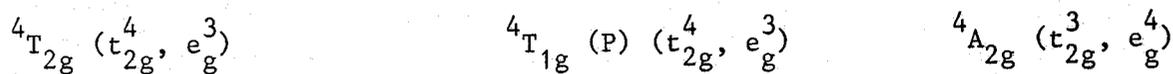


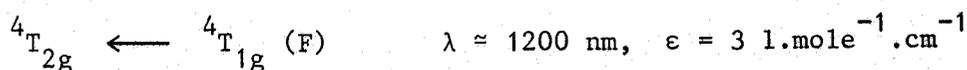
Figure 5 - Configurations électroniques d'un ion libre (a) et sous l'effet d'un champ octaédrique (b)

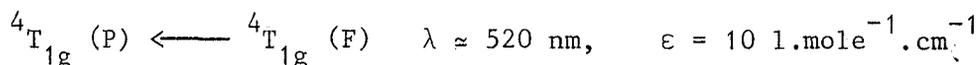
Le cobalt sous sa forme octaédrique a la structure fondamentale "haut spin" ( $t_{2g}^5, e_g^2$ ) qui correspond au terme spectral fondamental  $T_{1g}$  (F).

Il existe trois états excités par ordre d'énergie croissante :



Trois transitions sont permises :

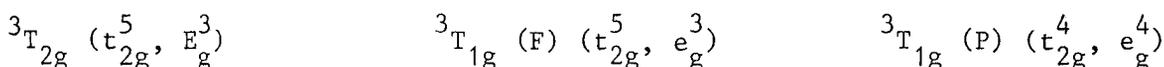




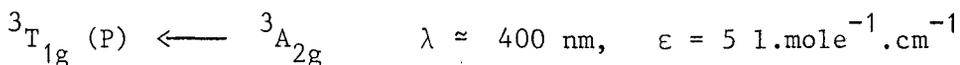
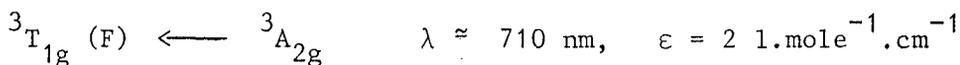
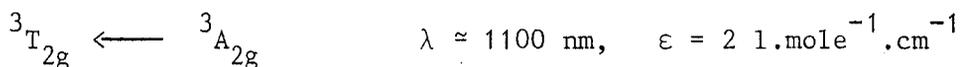
${}^4A_{2g} \longleftarrow {}^4T_{1g} (F)$ . Cette transition est masquée par la précédente car les niveaux énergétiques de  ${}^4A_{2g}$  et  ${}^4T_{1g} (P)$  sont proches.

La configuration  $d^8$  du nickel (II) conduit à l'état fondamental de plus basse énergie  ${}^3A_{2g} (t_{2g}^6, e_g^2)$  dans un champ octaédrique.

La structure fondamentale peut évoluer pour donner trois états :

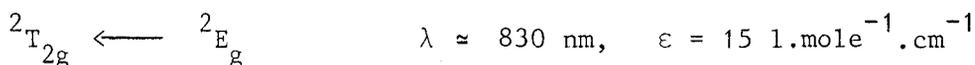


Les trois transitions qui résultent de ces états excités sont :



Les configurations possibles pour le cuivre (II) sont  $(t_{2g}^6, e_g^3)$  à l'état fondamental noté  ${}^2E_g$  et à l'état excité  $(t_{2g}^5, e_g^4)$  noté  ${}^2T_{2g}$ .

Avec le cuivre (II), une seule transition est donc possible :



#### b - Transitions par transfert de charge

Les transitions par transfert de charge résultent du déplacement d'une charge localisée dans une orbitale du ligand vers une orbitale du métal ou inversement. Ces transitions sont plus énergétiques que les transitions  $d-d$  et les coefficients d'absorption molaire sont en général très élevés, de l'ordre de  $10^3$  à  $10^4 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Les valeurs  $\lambda$  et  $\epsilon$  sont influencées par la nature des ligands entourant l'ion métallique. Par exemple pour le cuivre (II) la substitution de

deux liaisons M - H<sub>2</sub>O par M - NH<sub>3</sub> provoquent un déplacement de longueur d'onde de la bande d - d de 820 à 670 nm (41).

## 2 - Dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire (DC) résulte d'une différence d'absorption des composantes circulairement polarisées droite et gauche des molécules optiquement actives traversées par une onde électromagnétique linéairement polarisée (41, 45). Dans la région spectrale où apparaît la bande d'absorption optiquement active, la résultante  $\vec{E}$  des vecteurs  $\vec{E}_D$  et  $\vec{E}_G$  décrit une ellipse (figure 6). L'angle  $\psi$ , appelé ellipticité, caractérise un échantillon donné. Plus généralement on utilise l'ellipticité molaire  $\theta$  définie par :

$$\theta = \frac{3300 (A_G - A_D) M S}{l c} = 3300 \Delta \epsilon \quad (33)$$

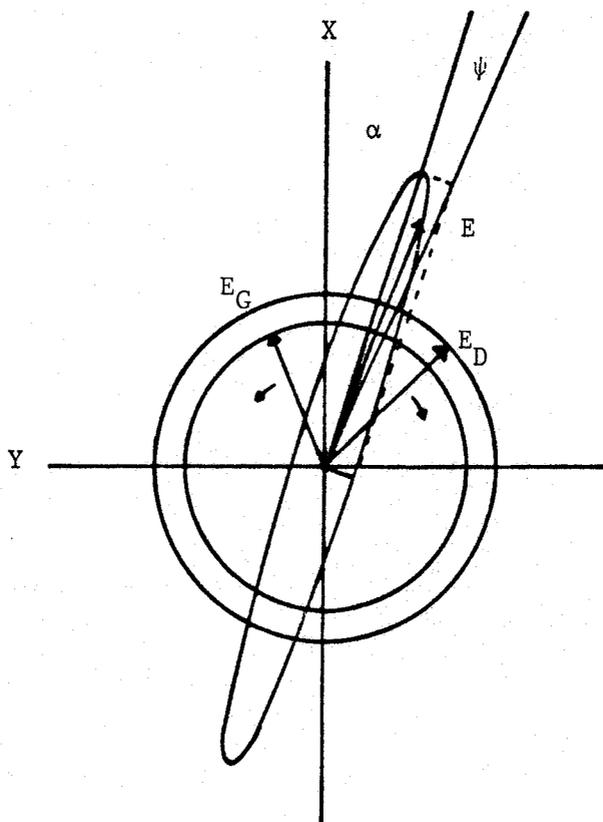


Figure 6 - Schéma du principe du dichroïsme circulaire

Dans la formule (33)  $\theta$  est exprimé en degré  $\text{cm}^{-1}$  décimole $^{-1}$ ,  $c$  est la concentration de l'échantillon en  $\text{g l}^{-1}$ ,  $l$  le trajet optique en cm,  $S$  la sensibilité de l'appareil en  $\text{mm}^{-1}$  et  $M$  la masse moléculaire de l'échantillon en g. La différence  $A_G - A_D$  est mesurée sur le spectre en mm.  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_G - \varepsilon_D$  est appelée absorption différentielle dichroïque.

L'effet conjugué du dichroïsme circulaire et de la différence de vitesse de transition de la lumière polarisée circulairement droite et gauche dans la région où se manifeste une bande d'absorption optiquement active est appelée "effet Cotton". Les courbes dichroïques représentent les variations de  $\Delta\varepsilon$  ou  $\theta$  en fonction de la longueur d'onde. On obtient un dichrographe des courbes à effet Cotton positif ou négatif ayant les mêmes absorptions que les courbes de spectroscopie électronique.

Les deux régions spectrales observées sont celles correspondant aux transitions  $d - d$  et aux transitions par transfert de charge. La variation de  $\Delta\varepsilon$  informe sur l'environnement moléculaire de l'ion métallique (43, 46, 47). Un changement de polarité de l'effet Cotton indique une modification dans la structure du métal (47, 48).

### 3 - Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (R P E) permet de détecter le phénomène de paramagnétisme propre aux électrons non appariés (49). Elle peut s'appliquer par conséquent à l'étude des complexes des métaux de transition possédant des électrons célibataires tel que l'ion Cu (II). Nous nous limiterons à quelques rappels sur le principe de la R P E et à la définition des paramètres spectroscopiques  $g$  et  $A$ .

#### a - Principe

Un électron possède un moment magnétique  $\mu_e$  dont l'expression est :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta \vec{S} \quad (34)$$

où  $g_e = 2,0023$  est le facteur spectroscopique de l'électron libre,  $\beta$  le magnéton de Bohr et  $\vec{S}$  le vecteur spin électronique.

En l'absence de champ extérieur, les moments magnétiques s'orientent de façon aléatoire. Sous l'action d'un champ magnétique d'amplitude  $H$  orienté, les moments magnétiques s'alignent suivant la direction de ce champ  $H$  de façon parallèle et antiparallèle. Dans ces conditions, l'énergie d'un moment magnétique  $\vec{E}$  est :

$$\vec{E} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (35)$$

Pour l'électron,  $\vec{S}$  prend la valeur  $-1/2$  ou  $+1/2$ . L'application du champ magnétique  $H$  lève la dégénérescence des niveaux d'énergie, ce phénomène est connu sous le nom d'effet Zeeman (figure 7). La différence d'énergie  $\Delta E$  entre ces deux sous niveaux est donnée par la relation

$$\Delta E = g_e \beta H \quad (36)$$

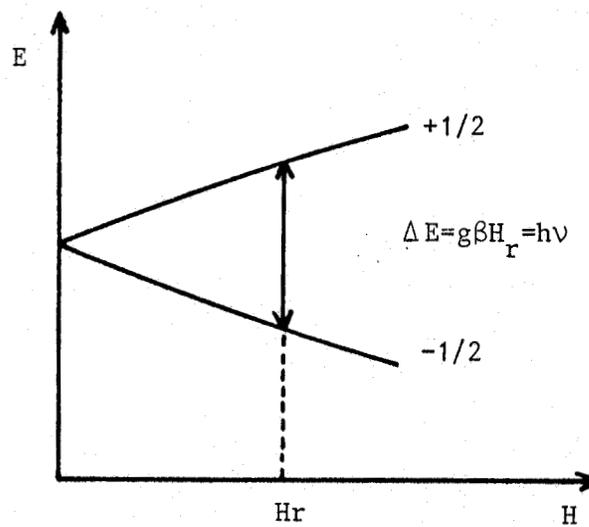


Figure 7 - Effet Zeeman

Des transitions entre les deux niveaux peuvent être induites en appliquant un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$  satisfaisant à :

$$\Delta E = h \nu = g_e \beta H_r \quad (37)$$

$H_r$  est le champ magnétique résonant pour la fréquence  $\nu$  appliquée. En pratique on travaille avec des électrons engagés dans un environnement moléculaire de symétrie donnée, et non avec des électrons libre. Dans ces conditions, l'électron de l'ion métallique est caractérisé par un nouveau facteur spectroscopique  $g$  qui peut prendre des valeurs supérieures ou inférieures à  $g_e$ . L'étude de  $g$  nous renseigne sur la symétrie et la nature des ligands complexant l'ion métallique.

b - Paramètres spectroscopiques

b-1 - Facteur  $g$

Considérons un cation métallique de nombre de spin électronique  $S = 1/2$  et de spin nucléaire nul placé dans un site cristallin constitué de  $N$  ligands. Nous observons une raie de résonance R P E correspondant à la transition  $S = - 1/2 \rightarrow + 1/2$ , d'énergie  $\Delta E = h \nu = g \beta H$ . Pour un système d'axes  $x y z$  rapporté à ce site cristallin, le facteur  $g$  est la résultante de trois paramètres  $g_x, g_y, g_z$ . Expérimentalement, le champ magnétique  $H$  est colinéaire à l'un des axes du site, par convention l'axe  $Oz$ . Dans ce cas et pour une symétrie axiale, nous avons :

$$g_x = g_y = g_I$$

$$g_z = g_{II}$$

b-2 - Paramètre de structure hyperfine  $A$

Si le nombre de spin nucléaire  $I$  de l'ion n'est pas nul, il existe une interaction électron-noyau dite hyperfine. Ce couplage a pour effet de diviser chaque sous-niveau électronique en  $2 I + 1$  sous-niveaux nucléaires. En pratique, nous observons  $2 I + 1$  raies en accord avec les règles de sélection  $\Delta S = \pm 1$  et  $\Delta I = 0$ . Dans le cas de l'ion  $Cu(II)$  ( $S = 1/2, I = 3/2$ ), la structure hyperfine se concrétise par la présence sur le spectrogramme R P E de quatre raies équidistantes. L'écartement entre deux raies consécutives a pour valeur  $A$ .

Comme les facteurs  $g$ , les valeurs de  $A$  dépendent du site cristallin environnant l'ion complexé. Pour un champ  $H$  appliqué suivant l'axe  $O_z$ , nous avons :

$$A_x = A_y = A_I$$

$$A_z = A_{II}$$

La détermination des paramètres spectroscopiques  $g_{II}$ ,  $g_I$ ,  $A_{II}$  et  $A_I$  est riche d'informations pour l'étude de la complexation d'ions métalliques. Par exemple pour l'ion cuivrique en solution aqueuse,  $A_{II}$  varie de 168,6 G à 175 G et  $g_{II}$  de 2,235 à 2,223 suivant que  $Cu(II)$  est lié à un ou deux atomes d'azote (42).

## CHAPITRE III

### MISE EN OEUVRE DES METHODES EXPERIMENTALES

La potentiométrie peut apparaître comme une technique simple tant dans son principe que dans ses applications. Cependant les résultats expérimentaux sont influencés par les problèmes d'appareillage. Il est à noter par exemple qu'il est nécessaire de lire des variations de pH extrêmement faibles, jusqu'à 0,002 unité de pH.

Nous avons effectué une étude minutieuse de tous les éléments et conditions susceptibles d'avoir une influence sur les résultats expérimentaux. Nous aborderons ces différents aspects en donnant une place plus importante à l'étalonnage des électrodes. Nous décrirons la conduite d'une mesure en détaillant chaque étape.

Le système Ni(II)-glycine a été largement étudié ces dernières années. Il constitue donc une bonne base de comparaison pour tester notre appareillage et les méthodes de calcul employées dans ce travail.

Enfin les méthodes spectroscopiques UV, DC et RPE contrairement à la potentiométrie, sont utilisées en tant que technique qualitative et donneront des renseignements complémentaires sur la nature et la géométrie des complexes.

## A - Technique potentiométrique

### 1 - Appareillage

La chaîne de mesure est constituée d'un pH mètre TACUSSEL ISIS 20000 permettant de mesurer des variations de 0,001 unité de pH, d'une burette automatique ELECTROBUREX, d'une cellule de mesure. L'ensemble peut être piloté par un microordinateur Apple IIe.

Les cellules de mesure en verre d'une contenance de 100 cm<sup>3</sup> (figure 8) sont plongées directement dans un bain d'eau thermostatée à  $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ . Elles sont recouvertes d'un disque en téflon percé de cinq orifices permettant d'introduire le capillaire (E) pour les ajouts de titrant stocké dans un flacon maintenu sous argon, les électrodes de mesures (A) et (B), l'arrivée d'argon (D) saturé en eau et le système d'agitation (C). Les électrodes de mesure TACUSSEL sont du type TB/HA pour l'électrode de verre et C8 pour l'électrode de référence au calomel saturée en KCl. L'agitation est assurée par une hélice en verre entraînée par un moteur asservi à un régulateur de vitesse, celle-ci est fixée à 2000 tours par minute.

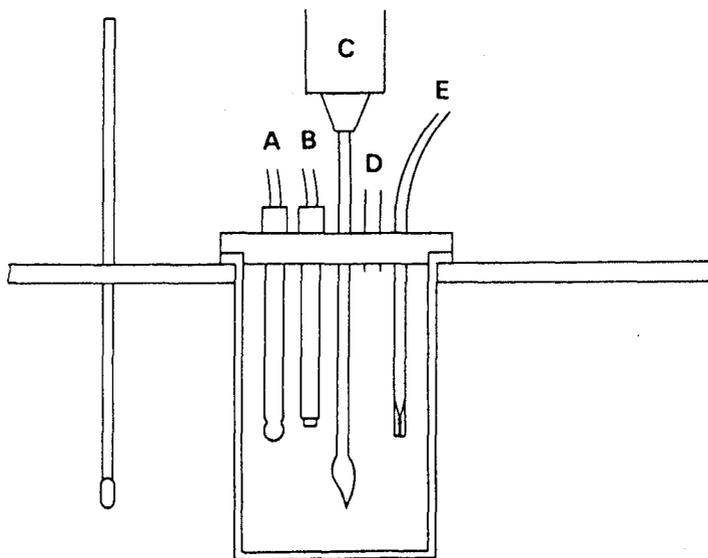


Figure 8 - Cellule de mesure

## 2 - Produits

L'eau utilisée pour la préparation de toutes les solutions est déionisée puis distillée sous argon. Sa résistance est de l'ordre de  $1 \text{ M } \Omega$ .

Les s-triazines PR, PY, PZ, AY et TY sont des produits commerciaux Ciba-Geigy d'une pureté supérieure à 99,9 %. L'hydroxypropazine est préparée par barbottage d'acide chlorhydrique sec dans une solution de prométone dans l'éther anhydre. Le chlorhydrate de D-glucosamine est de haute pureté SIGMA.

Les chlorures de cuivre (II), nickel (II), cobalt (II), cadmium (II) et zinc (II) sont garantis à 99,999 % par les fournisseurs Aldrich, Ventron et Merck. La concentration exacte des solutions de chlorures métalliques est déterminée par titration par l'EDTA ou par électrolyse (tableau III). Le chlorure de sodium Merck, utilisé comme sel support est de qualité SUPRAPUR.

	Concentration mole $\text{l}^{-1}$
Cu (II)	0,200
Ni (II)	0,895
Co (II)	0,420
Cd (II)	0,532
Zn (II)	1,000

*Tableau III - Concentration des solutions  
de chlorures métalliques.*

La solution de soude contenant NaCl 0,15 M est préparée à partir d'une solution étalon Merck. Elle est standardisée par le phtalate de potassium NBS.

Les solutions d'acide chlorhydrique sont de provenance Merck. Leurs

concentrations sont déterminées par neutralisation avec NaOH.

Le méthanol Merck est de qualité uvasol.

### 3 - Conduite d'une mesure

L'organigramme (figure 9) représente la conduite d'une mesure potentiométrique. Chaque étape est ensuite détaillée en insistant plus particulièrement sur l'étalonnage des électrodes.

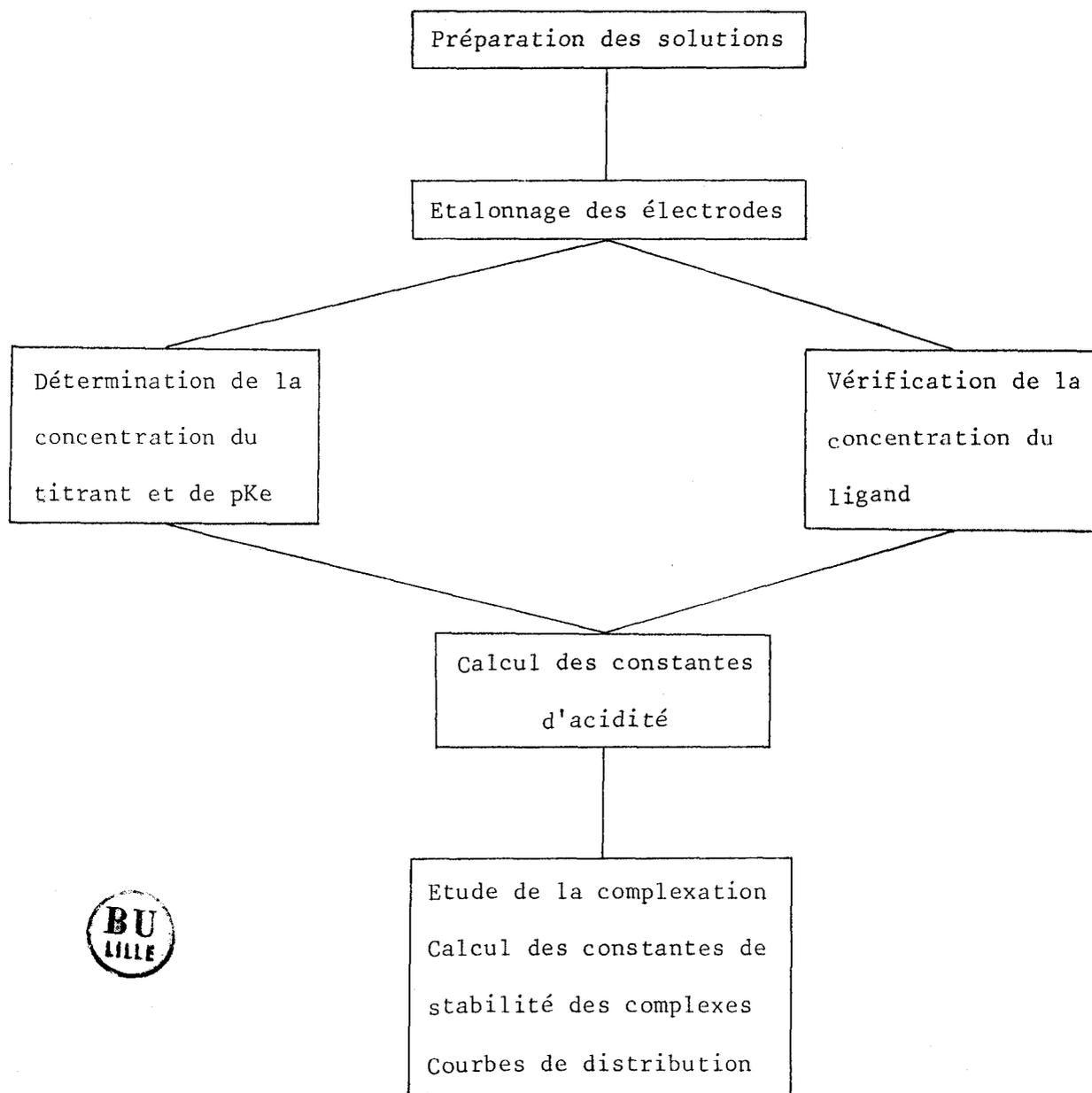


Figure 9 - Organigramme d'une mesure potentiométrique

a - Préparation des solutions

Toutes les mises en solution et la préparation des cellules sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le chlorhydrate de D-glucosamine est utilisé en solution aqueuse. Les s-triazines, peu solubles dans l'eau, sont préalablement dissoutes dans du méthanol, les solutions finales contiennent 1 % d'alcool. Le métal est ajouté dans la cellule de mesure contenant 50 cm<sup>3</sup> de solution de ligand.

La force ionique de toutes les solutions est maintenue constante avec NaCl 0,15 M.

b - Etalonnage des électrodes

La valeur du pH en terme de concentration ( $pH_c$ ) diffère de la valeur lue ( $pH_l$ ). La relation liant ces grandeurs s'exprime par  $pH_l = pH_c + E - \log \gamma$  (38). La constante E représente les effets dus aux potentiels de jonction et à la différence de force ionique entre la solution étudiée et les solutions tampons nécessaires à l'étalonnage des électrodes. Le terme constant  $\log \gamma$  tient compte de la différence activité-concentration. La relation (38) s'écrit plus simplement  $pH_l = pH_c + A$  (39). La constante A peut être déterminée expérimentalement à partir de courbes de neutralisation de l'acide fort HCl par la base forte NaOH. La valeur de A est la différence entre  $pH_l$  et  $pH_c$  calculée pour deux zones de la courbe de neutralisation où la réponse de l'électrode de verre est linéaire :  $pH = 3$  à  $4$  et  $pH = 9$  à  $10$ . Pour toutes les électrodes utilisées, le terme correctif est calculé avant une série de courbes potentiométriques. Il est toujours de l'ordre de 0,060 unité de pH.

Deux solutions tamponnées Merck sont utilisées pour l'étalonnage de l'électrode de verre : l'une à  $pH = 4,66$  (acide acétique 0,1 M, acétate de sodium 0,1 M) et l'autre à  $pH = 6,88$  (phosphate de potassium 0,025 M).

La réponse des électrodes de verre est vérifiée avant chaque expérimentation en traçant des courbes de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude.

c - Détermination de la concentration du titrant et du produit ionique de l'eau

Des courbes de neutralisation du phtalate de potassium par la soude, le programme IONISATION calcule le produit ionique de l'eau ( $pK_e = 13,68$ ) et le volume à l'équivalence, ce dernier permettant d'accéder à la concentration de la base ( $C_b = 0,1013$  M).

d - Contrôle des concentrations de ligand

Après chaque courbe potentiométrique, la concentration de la solution de ligand contenu dans la cellule de mesure, est vérifiée par la méthode de Gran (50, 51). Pour un monoacide, les courbes  $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f \left( V + \frac{\Delta V}{2} \right)$  présentent un minimum au volume équivalent. La méthode s'applique aux polyacides ou au mélange d'acides à condition que les constantes d'acidité soient très différentes. La figure 10 illustre le cas d'un mélange D-glucosamine-prométone.

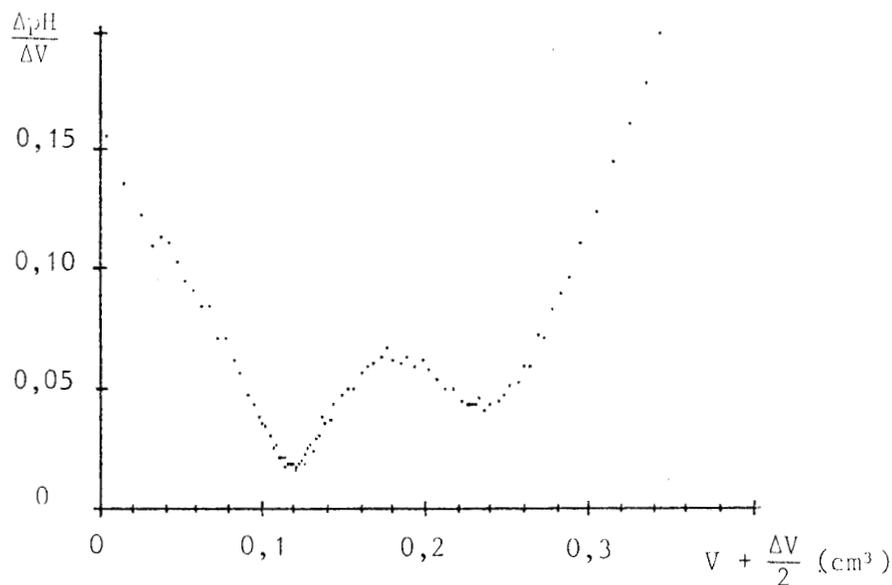


Figure 10 - Courbe de Gran pour un mélange D-glucosamine-prométone

e - Calcul des constantes d'acidité

Les courbes  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$  sont tracées pour le ligand seul à différentes concentrations. Les constantes d'acidité sont calculées approximativement avec le programme pH min. Les valeurs ainsi obtenues sont affinées avec pKa simplex et SUPERQUAD. Les constantes  $K_a$  statistiquement les meilleures sont retenues.

f - Etude de la complexation métal-ligand

Deux séries de courbes potentiométriques sont nécessaires pour utiliser le programme FICS, une variation de métal et une variation de ligand. Pour chaque série de nombreuses courbes sont tracées. Le meilleur jeu est retenu : pour la variation de ligand  $L_1, L_2, L_3$  avec  $M_2$  et pour le métal  $M_1, M_2, M_3$  avec  $L_2$ . Les concentrations des espèces libres, métal et ligand, sont calculées à partir de ces deux variations. Des deux fichiers ainsi créés et après proposition des complexes, le programme FICS détermine les constantes de formation des espèces retenues et leurs pourcentages en métal complexé en fonction du pH.

Le programme SUPERQUAD, avec les espèces proposées et une valeur approchée de  $\beta$  calcule les courbes de distribution et les constantes de formation.

Le choix des espèces retenues est lié au calcul mais également à "l'intuition chimique".

4 - Système nickel(II)-glycine

Ce système a été étudié dans de nombreux laboratoires. Il constitue un excellent repère pour tester les techniques expérimentales et les moyens de calcul.

Le tableau IV résume les données relatives au système nickel(II)-glycine. L'exploitation des résultats est effectuée avec différents programmes. Nos valeurs de constantes de formation des trois complexes 1 1 0, 1 2 0

et 1 3 0 obtenues par FICS (colonne a) et SUPERQUAD (colonne b) sont en bon accord avec les résultats tirés de la littérature.

Références	(a)	(b)	(32)	(34)	(35)	(52)
$\beta_{1 1 0}$	5,59	5,55	5,58	5,57	5,63	5,63
$\beta_{1 2 0}$	10,11	10,31	10,30	10,29	10,43	10,38
$\beta_{1 3 0}$	13,70	13,85	13,75	13,74	13,99	13,88

Tableau IV - Constantes de formation des complexes nickel(II)-glycine

## B - Techniques spectroscopiques

### 1 - Appareillage

L'étude par spectroscopie électronique est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman Acta M 7. Les cellules de mesure en quartz ont un trajet optique de 10 mm.

Le spectromètre Varian E 109 à double cavité résonante est utilisé pour les mesures R P E. Il est étalonné avec un échantillon en DPPH (1,1 Diphenyl - 2 picrylhydrazyl) pour lequel  $g = 2,0028$ . Les complexes du cuivre (II) sont étudiés à une fréquence de 9,30 GHz et à un champ centré sur 2850 G. L'existence d'espèces polynucléaires est contrôlée à demi champ. Les spectres sont enregistrés à la température de l'azote liquide.

Les spectres dichroïques sont enregistrés sur un dichrographe Jobin et Yvon Mark III piloté par un microordinateur Apple II. Les cellules de mesure en quartz ont des trajets optiques de 0,1-0,5 et 1 cm.

Le pH des solutions étudiées est lu sur un pH mètre TACUSSEL mini 80 équipé d'électrodes spécifiques aux solvants. En solvant aqueux, on utilise une électrode double TCBC 11/HS/sm et dans le méthanol une électrode de verre MeOH B10 et une référence au calomel MeOH C8.

## 2 - Mode opératoire

Les concentrations des solutions sont de  $5 \cdot 10^{-3}$  mole  $l^{-1}$  pour le métal et de  $1,25 \cdot 10^{-2}$  mole  $l^{-1}$  pour le ligand. Le métal est introduit sous forme de perchlorate. Les s-triazines sont étudiées dans le méthanol et la D-glucosamine dans l'eau. La force ionique de toutes les solutions est maintenue constante avec  $NaClO_4$  0,15 M.

Les spectres UV, DC et R P E sont enregistrés pour différentes valeurs de pH.

## CHAPITRE IV

ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE

CUIVRE(II) - PROMETONE - D-GLUCOSAMINE

L'intérêt des chercheurs se porte actuellement sur l'étude du mécanisme d'absorption des herbicides par les plantes. Leur assimilation peut se faire directement par les plantes ou par l'intermédiaire des sols. L'existence de complexes dans lesquels interviennent des métaux pourrait être d'une grande importance dans un tel mécanisme. Les sucres aminés présents dans les sols et les parois cellulaires des plantes peuvent également jouer un rôle dans le transfert des ions métalliques complexés (13, 23). Il nous est donc apparu intéressant d'étudier le système ternaire métal - s-triazines - sucre aminé.

Parmi de nombreux ions métalliques possibles, notre choix s'est porté sur Cu(II), élément vital pour les plantes. Avec des molécules organiques, le cuivre donne généralement des complexes plus stables que les autres métaux. Par exemple Meloan et Butel (53) montrent que pour de nombreux systèmes métal - 2,4 diamino - 6 - phenyl - 5 - triazine, seul Cu(II) forme des chélates.

Les s-triazines n'ont pas toutes le même pouvoir complexant, comme nous le verrons ultérieurement. La prométone est parmi les plus actives et surtout la plus soluble. Les phénomènes de complexation devaient être a priori plus marqués avec cet herbicide.

La D-glucosamine, sucre aminé simple, est présente dans certaines cellules constituant les parois des plantes.

Ce chapitre aborde successivement l'étude de la complexation des systèmes cuivre(II)-prométone, cuivre(II)-D-glucosamine et cuivre(II)-prométone-D-glucosamine.

## CHAPITRE IV - 1

### Système cuivre(II)-prométone

Les seules données bibliographiques relatives à l'étude des systèmes cuivre(II) - s-triazines sont dues à Reck et Coll (16 - 20). Ils ont déterminé plusieurs structures de complexes herbicide-métal. L'azote du cycle N<sub>1</sub> ou N<sub>5</sub> apparaît comme le principal site de coordination ligand-métal. L'intervention des autres atomes donneurs de la molécule, est également possible mais il en résulte des liaisons relativement longues.

Dans ce chapitre, la stabilité des complexes cuivre-prométone ainsi que leur comportement en solution ont été déterminés par potentiométrie et spectroscopies UV et R P E

La détermination de la constante d'acidité de la prométone est un préalable indispensable à l'étude de sa complexation. A notre connaissance, un seul travail donne les pKa obtenus à partir de résultats spectrophotométriques pour quelques s-triazines (2).

#### A - Détermination de la constante d'acidité

Dans notre travail, la constante K<sub>a</sub> de la prométone est calculée par spectrométrie UV et par potentiométrie (54).

Les concentrations de PR en solution aqueuse avec 1 % de méthanol sont de l'ordre de 10<sup>-4</sup> mole l<sup>-1</sup>.

##### 1 - Etude spectroscopique

Les spectres d'absorption de la prométone entre 200 et 300 nm pour différents pH présentent deux bandes d'absorption (figure 11). L'une (I) se situe dans la région spectrale 215 - 220 nm, l'autre (II) entre 235 - 245 nm. Le coefficient d'absorption molaire de la bande (I) est toujours supérieur à celui de la bande (II).

L'intensité de la raie (I) diminue lorsque le pH croît, le phénomène inverse est observé pour la raie (II).

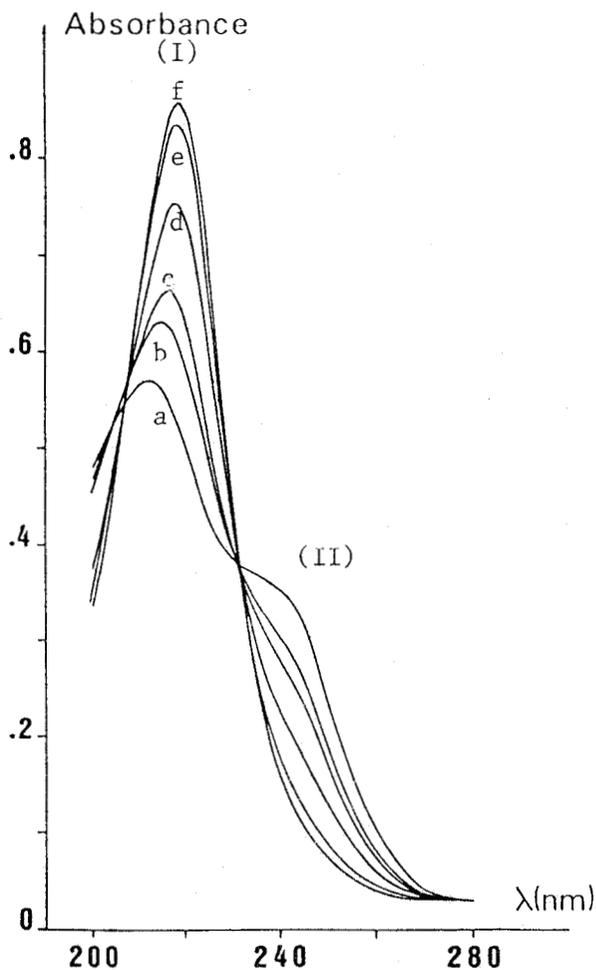


Figure 11 - Spectres d'absorption électronique de la prométone à  
pH = 1,94 (a) - 3,65 (b) - 4,02 (c) - 4,65 (d) - 5,40 (e) -  
6,40 (f)

La bande centrée sur 220 nm peut être attribuée aux transitions des électrons libres des azotes du cycle, la deuxième aux transitions  $\pi \longrightarrow \pi^*$  des électrons du cycle aromatique (2).

A partir de ces faisceaux de courbes, nous calculons la constante pKa de la prométone en appliquant la méthode préconisée par Albert et Serjeant (55) pour un monoacide.

$$pK_a = pH - \frac{\epsilon(\lambda) - \epsilon(\lambda, HA)}{\epsilon(\lambda, A) - \epsilon(\lambda)} \quad (40)$$

Dans cette formule,  $\epsilon(\lambda, HA)$  et  $\epsilon(\lambda, A)$  sont les coefficients d'extinction molaire de la forme acide et basique,  $\epsilon(\lambda)$  correspond au mélange des deux formes au pH intermédiaire.

Les coefficients d'absorption molaire sont lus pour la longueur d'onde 217 nm pour laquelle l'absorbance est maximale. La valeur pKa ainsi calculée est de 4,28 (tableau V).

	(a)	(b)	(c)
pKa	4,28	4,28	4,39

Tableau V - Valeurs de la constante d'acidité de la prométone obtenues par spectroscopie UV (a), par Weber (b) et par potentiométrie (c)

## 2 - Etude potentiométrique

Les courbes potentiométriques  $pH = f(V_{NaOH})$  sont réalisées sur une solution de prométone préalablement protonée par HCl. Le traitement des données est effectué à l'aide du programme pKa simplex (tableau V).

## 3 - Discussion

Notre valeur de pKa calculée par spectroscopie électronique est identique à celle obtenue par Weber. Par contre, le résultat potentiométrique est légèrement supérieur.

Pour l'étude de la complexation du système Cu(II) - PR, nous retiendrons la valeur de constante d'acidité calculée par potentiométrie. La raison de notre choix repose sur deux constatations. La première réside dans la difficulté de déterminer les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$ , en particulier  $\epsilon(\lambda, HA)$ . La seconde tient au fait que la méthode pKa simplex permet

d'obtenir des pKa issus de chaque point de la courbe de neutralisation.

La prométone est un monoacide et peut être considérée comme un ligand HL. Son site de protonation est l'azote N<sub>1</sub> (ou N<sub>5</sub>) voisin de C<sub>6</sub>.

### B - Complexation cuivre(II)-prométone

#### 1 - Résultats expérimentaux

##### a - Potentiométrie

Les concentrations des solutions de prométone sont de  $8,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,25 \cdot 10^{-4}$  et  $1,8 \cdot 10^{-4}$  mole l<sup>-1</sup>. La protonation de PR est obtenue par ajout d'une quantité connue d'acide chlorhydrique.

Les figures 12 et 13 représentent les courbes de neutralisation de la prométone par la soude en présence de cuivre (II) pour différents rapports

$$\frac{\text{PR}}{\text{Cu(II)}}$$

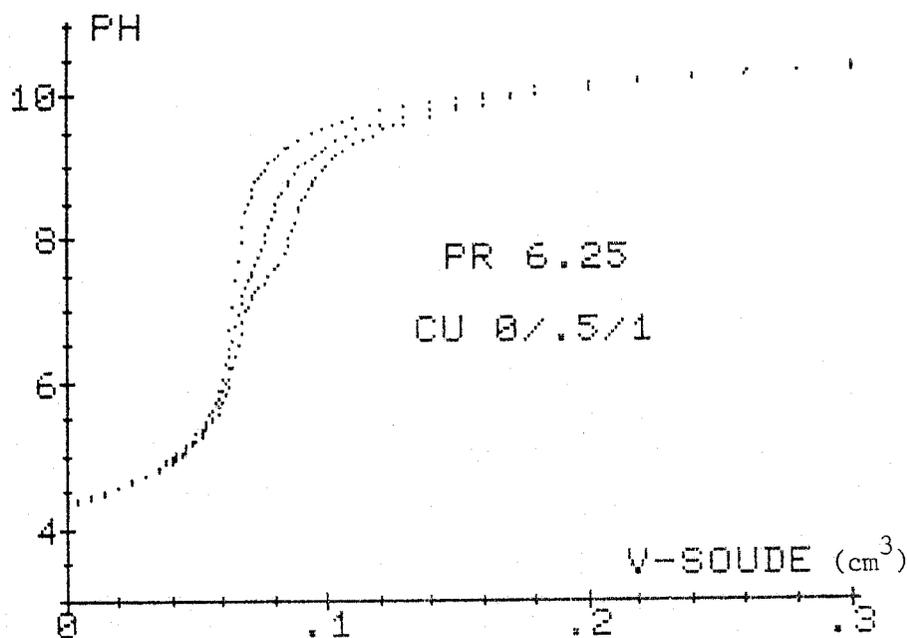


Figure 12 - Courbes de neutralisation de la prométone en présence de Cu(II) à différentes concentrations (micromoles par 50 cm<sup>3</sup>)

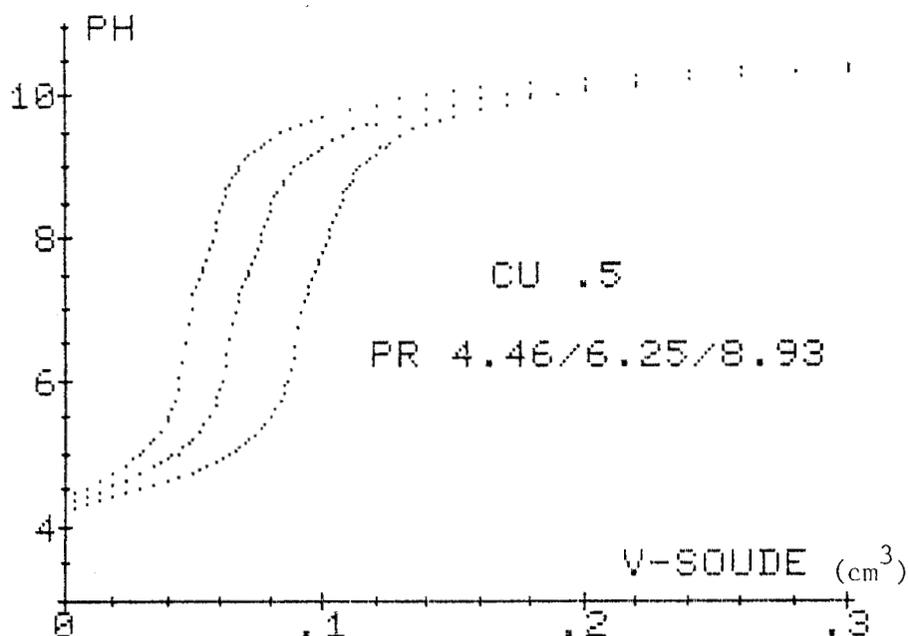


Figure 13 - Courbes de neutralisation de la prométone à différentes concentrations en présence de Cu(II) (micromoles par 50 cm<sup>3</sup>)

Les courbes de répartition des espèces (figure 14) obtenues avec FICS, montrent l'existence de deux complexes majeurs  $\text{CuL}_2$  (1 2 0) et  $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$  (1 2 -1). Pour des pH supérieurs à 7,5 même pour un excès de ligand 20 fois supérieur au métal, on observe toujours la formation d'hydroxyde de cuivre. Pour cette raison, l'étude a été réalisée pour des valeurs de pH inférieures à 7,5. Le pH de début de complexation est proche de 4. Les constantes de formation  $\beta_{pqr}$  et  $K_{pqr}$  sont données dans le tableau VI.

p q r	$\log \beta_{pqr}$	$\log K_{pqr}$
0 1 1	4,39	
1 2 0	7,06	7,06
1 2 -1	1,15	- 5,91

Tableau VI - Constantes de formation des complexes Cu(II) - PR

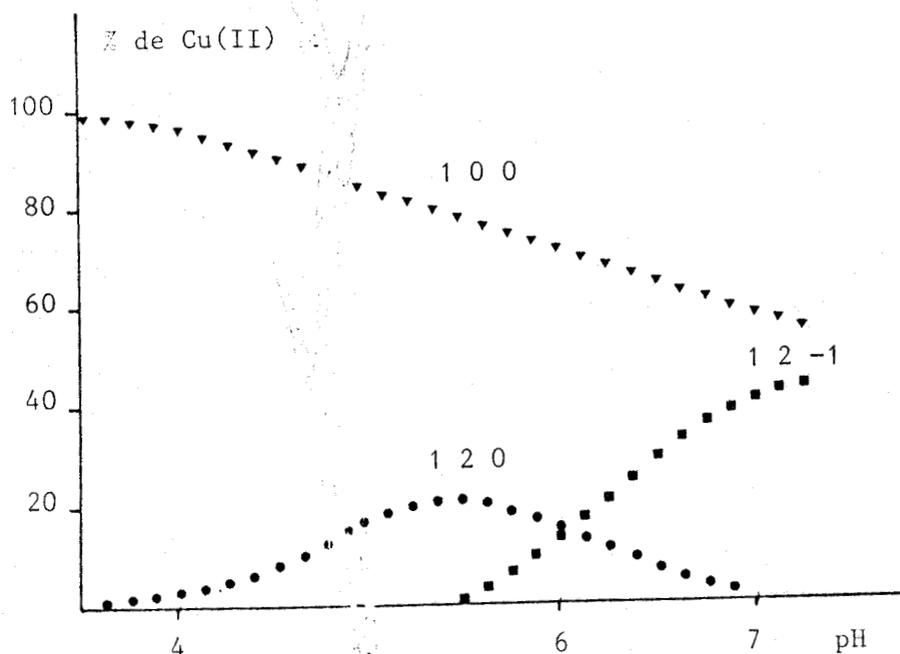


Figure 14 - Courbes de répartition des espèces pour le système Cu(II)-prométone

b - Spectroscopie

Les études spectroscopiques UV et R P E sont réalisées pour la prométone en solution dans le méthanol. La concentration en PR est de  $1,25 \cdot 10^{-2}$  mole  $l^{-1}$  et celle de Cu(II) de  $5 \cdot 10^{-3}$  mole  $l^{-1}$ , soit un rapport  $\frac{PR}{Cu(II)} = 2,5$ .

b-1 - Spectroscopie UV

La longueur d'onde du maximum de la bande d - d de l'ion Cu(II) est fonction du pH de la solution (figure 15). Pour des pH inférieurs à 4, la bande d'absorption du cuivre reste centrée sur 830 nm avec  $\epsilon = 12$  l. mole $^{-1}$  cm $^{-1}$ . Ces valeurs sont caractéristiques de l'ion Cu(II) solvaté.

Au delà de pH = 4, la longueur d'onde du maximum d'absorption diminue jusqu'à 690 nm alors que le coefficient d'extinction molaire croît de 12 à 60 l. mole $^{-1}$  cm $^{-1}$ . Cette évolution du spectre concrétise la formation de deux liaisons Cu-N (42).

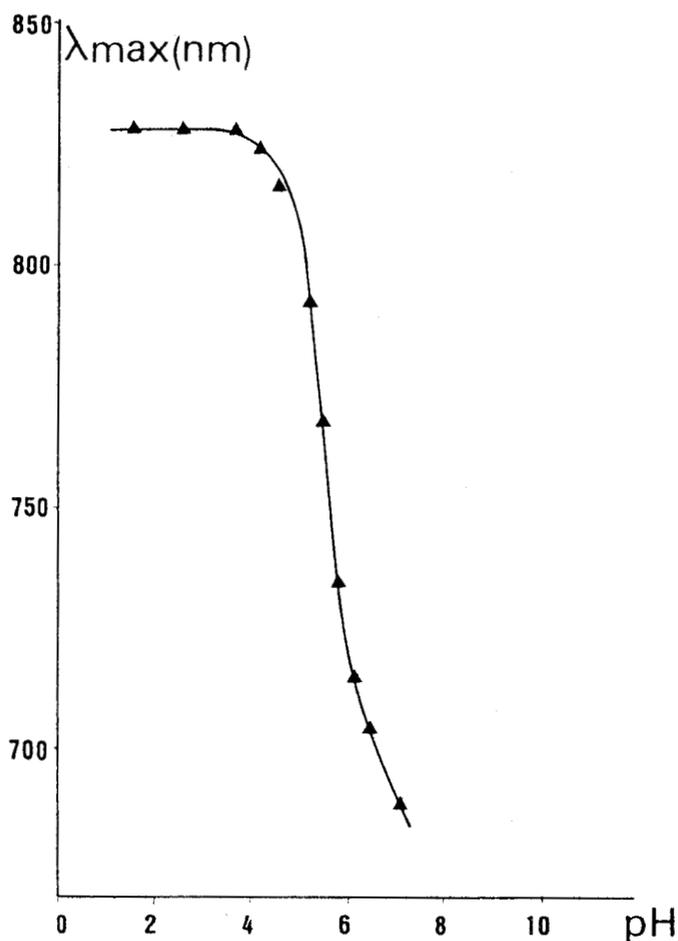


Figure 15 - Variation de la longueur d'onde du maximum d'absorption de la bande d - d du Cu(II) en présence de PR pour différents pH

b-2 - Spectroscopie R P E

L'évolution du spectre R P E de l'ion Cu(II) en présence de prométone et pour différents pH est représentée sur la figure 16. Le spectre enregistré à pH = 4 est caractéristique de l'ion cuivre (II) non complexé pour lequel  $g_{II} = 2,430$  et  $A_{II} = 110$  G. A mesure que le pH croît, un second spectre apparaît, ses paramètres spectroscopiques sont  $g_{II} = 2,348$  et  $A_{II} = 150$  G. Ces valeurs suggèrent que deux atomes d'azote sont liés à l'ion cuivrique. L'intensité des pics du spectre de Cu(II) libre diminue au détriment de celle des pics du métal complexé par la prométone. En aucun cas, le spectre de

l'ion cuivrique solvaté ne disparaît complètement, même pour des rapports  $\frac{PR}{Cu(II)}$  élevés.

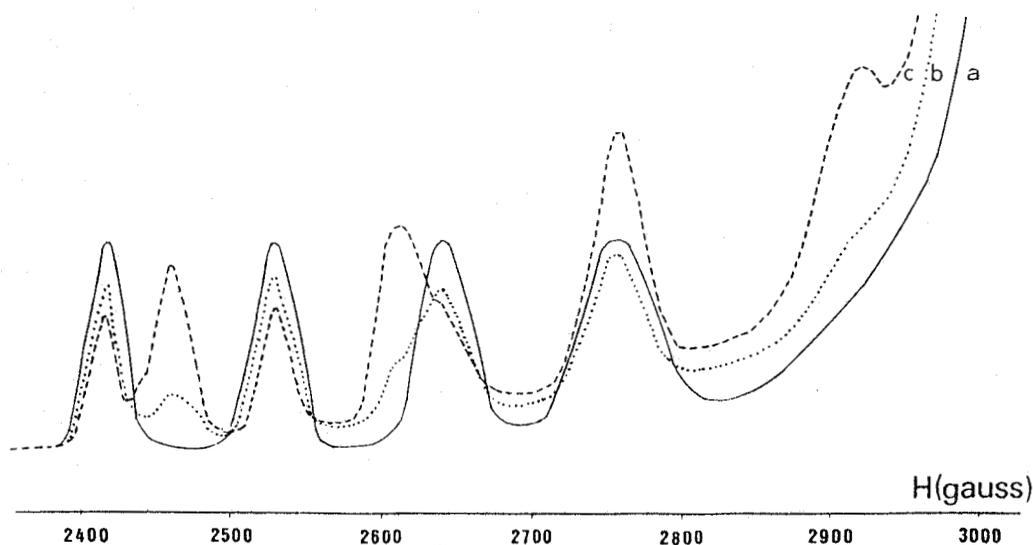


Figure 16 - Evolution du spectre R P E du cuivre en présence de prométone en fonction du pH : 4,0 (a) - 4,5 (b) - 5,7 (c)

## 2 - Discussion

La valeur de la constante de formation de  $Cu(PR)_2$  ( $\log \beta = 7,06$ ), espèce majeure entre  $pH = 4$  et  $pH = 6$  est voisine de celle obtenue pour l'espèce  $Cu(NH_3)_2$  (57, 58). Ceci suggère un caractère monodentate pour  $Cu(PR)_2$ . Ce résultat est confirmé par la spectrométrie UV et R P E

L'espèce  $Cu(PR)_2$  est un complexe dans lequel deux molécules de prométone déprotonées sont fixées sur l'ion cuivrique par l'intermédiaire de l'atome d'azote  $N_1$  ou  $N_5$  (figure 17). Ceci correspond à la structure du complexe  $Cu(PR)_2$  obtenu à l'état solide (20).

La faible valeur de la constante de formation de  $Cu(PR)_2$  montre un caractère de liaison monodentate plutôt que chelate pour le ligand et indique que des liaisons cuivre-oxygène, observées à l'état solide (20), n'existent pas en solution.

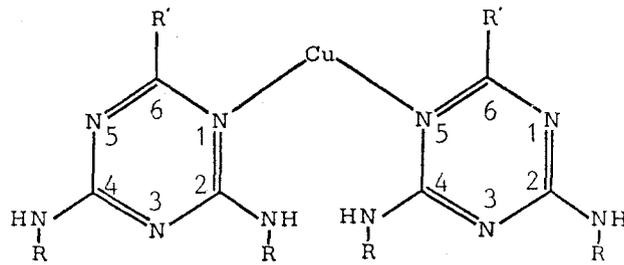


Figure 17 - Schéma de la molécule  $Cu(PR)_2$

Pour des valeurs de pH supérieures à 6, on observe la déprotonation du complexe  $Cu(PR)_2$  et l'espèce  $Cu(PR)_2 H_{-1}$  devient l'espèce majoritaire à  $pH \approx 7$ . La valeur  $pK_{1\ 2\ -1} = -5,91$  peut être attribuée à la déprotonation d'une molécule d'eau liée au métal. Cette valeur relativement faible s'explique par le fait que chaque ligand est électriquement neutre et lié par une seule liaison à  $Cu(II)$ .

Les études potentiométriques et spectroscopiques montrent que le cuivre n'est jamais complexé à plus de 50 % par la prométone bien que les constantes de formation  $\beta_{p\ q\ r}$  des complexes formés soient élevées pour les rapports ligand/métal étudiés.

## CHAPITRE IV - 2

### Système Cuivre(II) - D-glucosamine

Tamura et Coll (25) et Genchev et Coll (27) proposent deux espèces majeures  $\text{CuL}$  et  $\text{CuL}_2$  pour le système cuivre - D-glucosamine. Le site de coordination est l'azote du groupement amine. En aucun cas, les auteurs ne font intervenir les groupements hydroxyles de la molécule de ce sucre aminé.

Dans ce chapitre, nous avons exploité nos résultats potentiométriques (56) à l'aide des programmes FICS et SUPERQUAD dans un but de comparaison.

#### A - Résultats expérimentaux

##### 1 - Potentiométrie

Dans la zone de pH inférieurs à 11, la D-glucosamine (GA) se déprotonne une seule fois et peut être considérée comme un ligand HL. La valeur de pKa déterminée par la méthode simplex est de 7,70, valeur proche de celles trouvées dans la littérature (27).

Les courbes  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$  des figures 18 et 19 représentent respectivement les variations de cuivre et de D-glucosamine. Les pourcentages des différentes espèces formées dans la zone  $5 < \text{pH} < 9$  (figure 20) indiquent la formation de cinq espèces distinctes :  $\text{Cu GA}$  (1 1 0),  $\text{Cu(GA)}_2$  (1 2 0),  $\text{Cu(GA)}_2\text{H}_{-1}$  (1 2 -1),  $\text{Cu(GA)}_2\text{H}_{-2}$  (1 2 -2) et  $\text{Cu(GA)}_2\text{H}_{-3}$  (1 2 -3). Cette courbe de distribution est obtenue avec FICS. Les constantes de formation des complexes (Tableau VII) ont été calculées par chacune des deux méthodes FICS et SUPERQUAD.

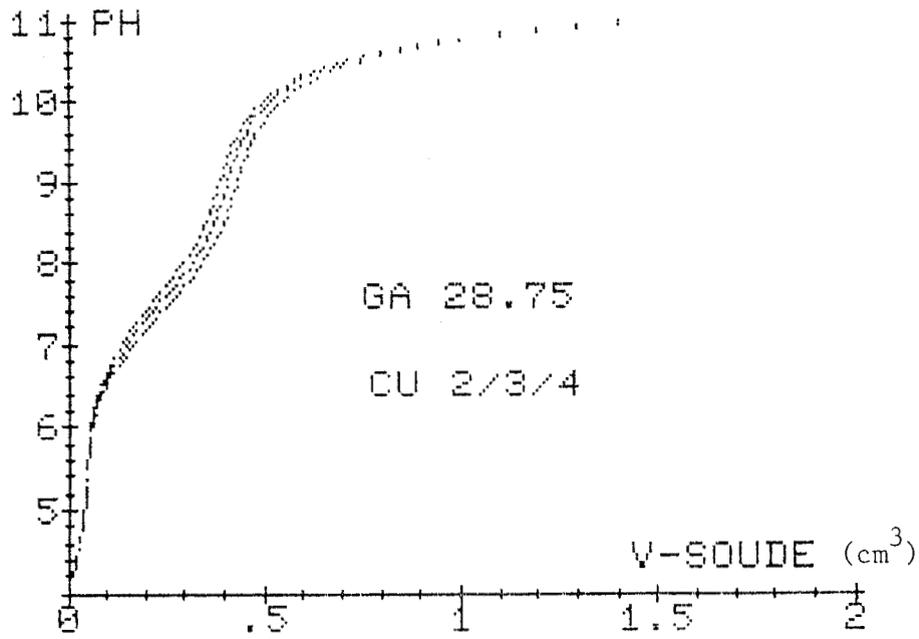


Figure 18 - Courbes de neutralisation de la D-glucosamine en présence de Cu(II) à différentes concentrations (micromoles par 50 cm<sup>3</sup>)

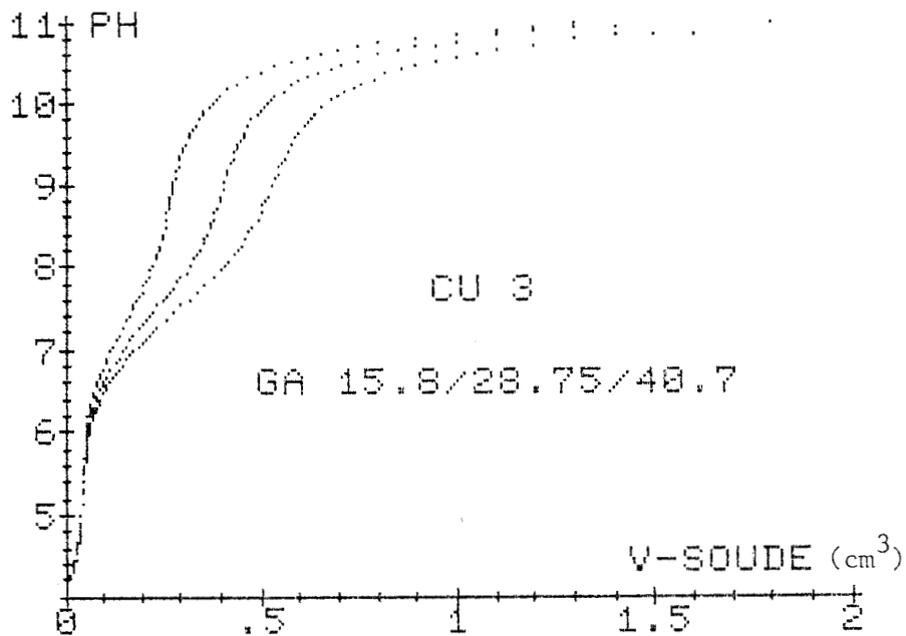


Figure 19 - Courbes de neutralisation de la D-glucosamine à différentes concentrations en présence de Cu(II) (micromoles par 50 cm<sup>3</sup>)

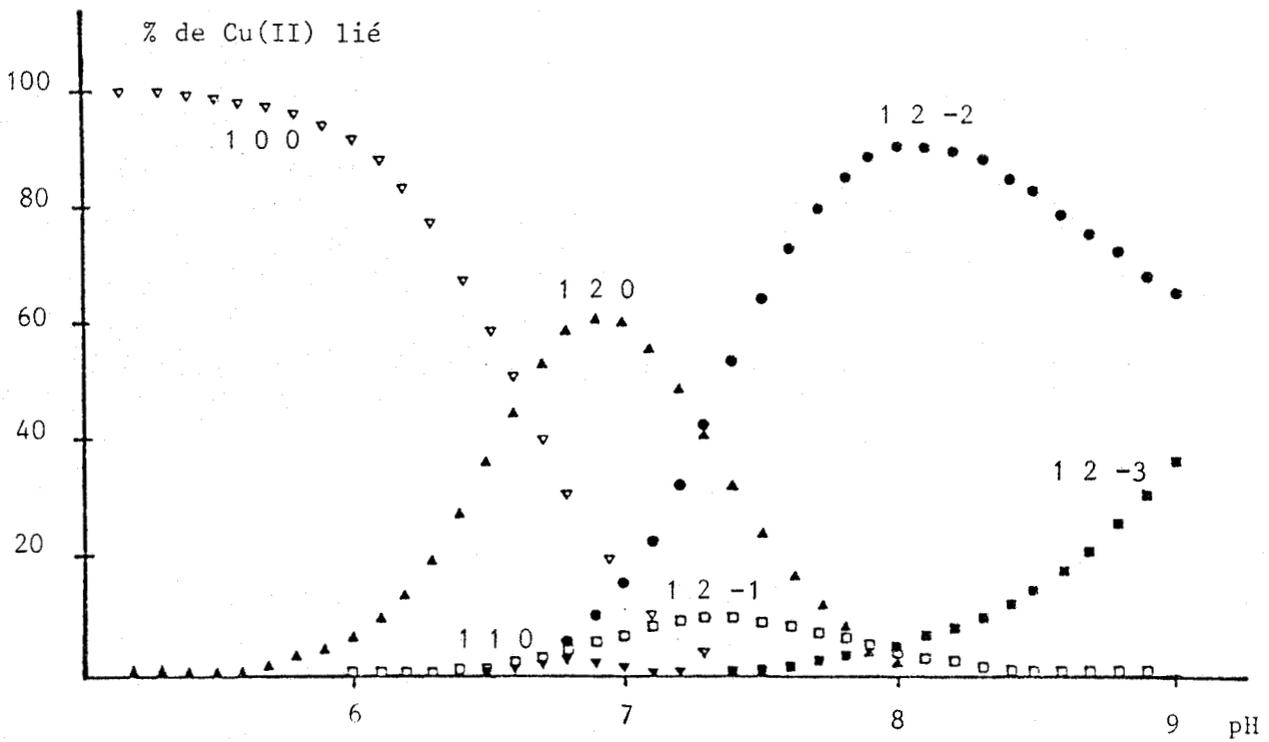


Figure 20 - Distribution des espèces pour le système  
Cu(II) - GA en fonction du pH

p q r	log $\beta_{pqr}$ FICS	log $\beta_{pqr}$ SUPERQUAD
1 1 0	3,06	-
1 2 0	8,76	9,02
1 2 -1	0,83	-
1 2 -2	- 5,82	- 5,26
1 2 -3	- 15,08	- 13,77



Tableau VII - Constantes de formation des  
espèces  $Cu_p GA_q H_r$

## 2 - Spectroscopie

### a - Spectroscopie UV

L'énergie de la bande de transition d - d du cuivre varie en fonction du pH (figure 21). Lorsque le pH croît de 5 à 6,5, la longueur d'onde du maximum d'absorption varie de 830 nm à 660 nm et le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  de 20 à 44 l. mole<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Au delà du pH = 7,  $\lambda$  décroît jusqu'à 620 nm et  $\epsilon$  reste sensiblement constant .

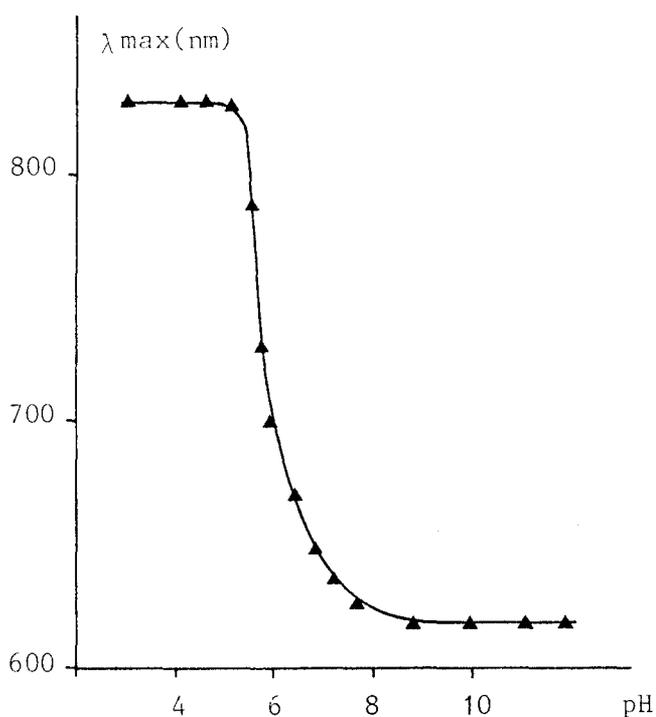


Figure 21 - Variation de la longueur d'onde du maximum d'absorption de la bande d - d du Cu(II) en présence de D-glucosamine en fonction du pH

### b - Dichroïsme circulaire

Les figures 22 et 23 illustrent la variation d'absorption différentielle dichroïque  $\Delta\epsilon$  en fonction de la longueur d'onde pour différents pH. Dans la zone de transition d - d du cuivre (figure 22), on observe deux

effets Cotton importants, l'un positif centré sur 640 nm, l'autre négatif, axé sur 730 nm. Il apparaît dans le domaine des transferts de charge (figure 23), un troisième effet Cotton à 300 nm.

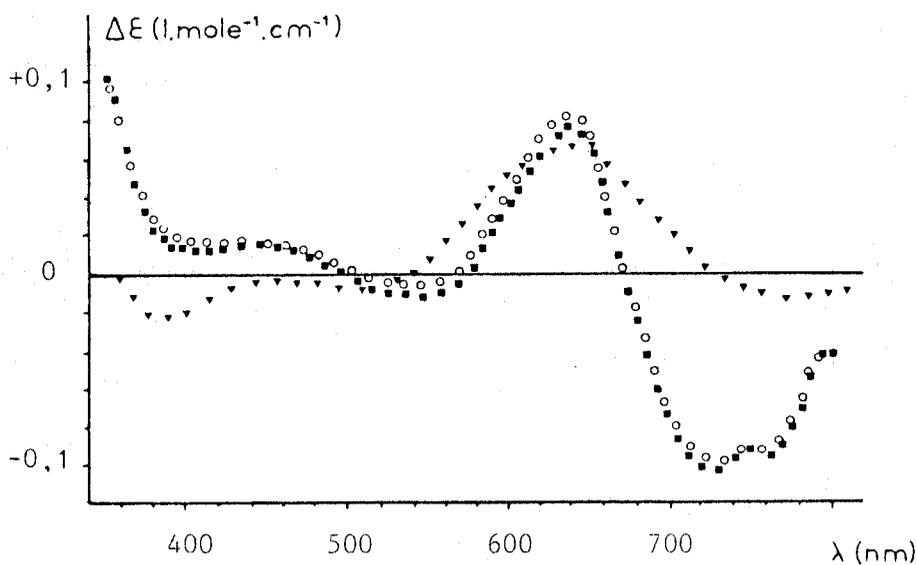


Figure 22 - Spectres dichroïques des solutions Cu(II) - GA dans la région de la bande d - d du cuivre à différents pH = 6,46 (▼) - 8,57 (○) - 9,42 (■)

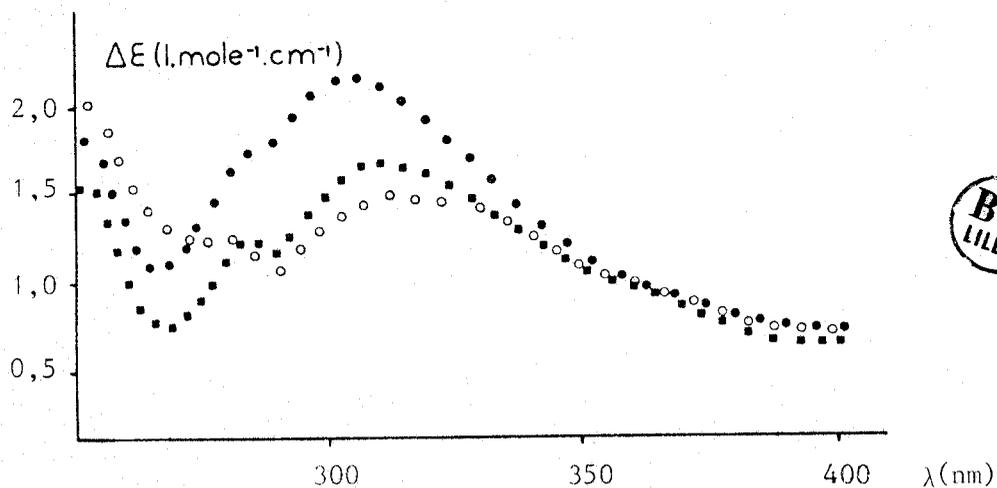


Figure 23 - Spectres dichroïques des solutions Cu(II) - GA dans la région de transfert de charge pour pH = 6,42 (○) - 7,28 (■) - 8,57 (●)

c - Spectroscopie R P E

L'évolution du spectre R P E de l'ion cuivrique en fonction du pH est donnée sur la figure 24. La courbe (a) obtenue pour pH = 4,51 représente le spectre du Cu(II) hexahydraté non complexé avec  $g_{II} = 2,43$  et  $A_{II} = 125$  G. A pH = 6,82, le spectre caractéristique de  $Cu^{++}, 6H_2O$  reste visible et il apparaît celui d'une première espèce dont les paramètres spectroscopiques sont  $g_{II} = 2,317$  et  $A_{II} = 175$  G.

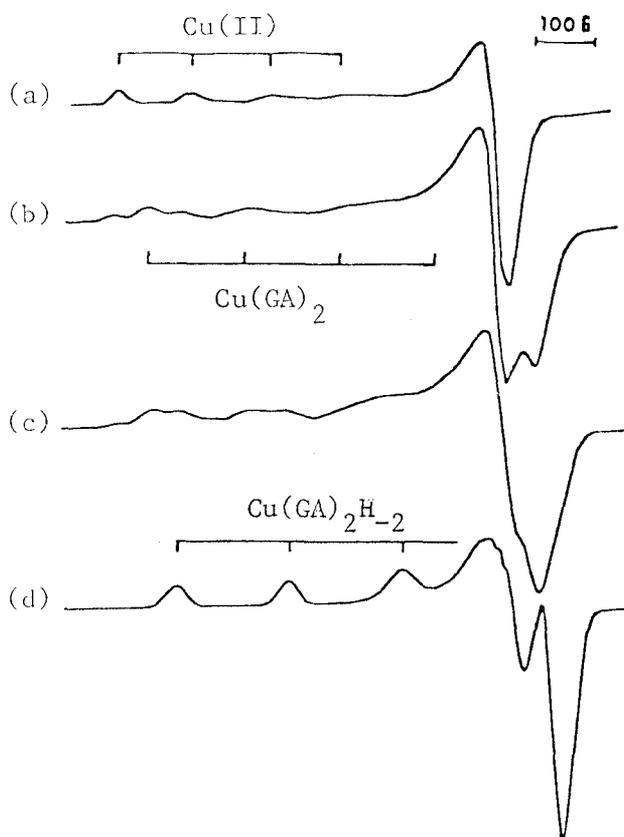


Figure 24 - Spectrogrammes R P E du système Cu(II) - GA pour pH = 4,51 (a) - 6,82 (b) - 7,15 (c) - 8,48 (d)

Quand le pH croît (courbe c), on observe toujours le spectre de la première espèce et celui d'une seconde espèce ( $g_{II} = 2,255$  et  $A_{II} = 196$  G),

alors que le spectre de Cu(II),  $6H_2O$  a disparu. Enfin, sur la courbe (d), seul le spectre de la deuxième espèce est présent.

B - Discussion

Les résultats potentiométriques (figure 20) montrent que le complexe  $Cu(GA)_2$  (1 2 0) est l'espèce majoritaire aux environs de  $pH = 7$  ( $\approx 60\%$  à  $pH 6,9$ ). Son existence est confirmée par les spectroscopies UV, DC et R.P.E. L'énergie de la bande de transition d - d à 660 nm ( $\epsilon = 44 \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) indique clairement la participation de deux atomes d'azote dans le processus de complexation (42, 44). Les mesures de dichroïsme circulaire (figure 22) qui montrent principalement un effet Cotton à 640 nm ( $\Delta\epsilon = + 0,06$ ) et les spectres R P E (figure 24, courbe b) ( $g_{II} = 2,317$  et  $A_{II} = 175 \text{ G}$ ) confortent également la formation d'un complexe avec deux atomes d'azote liés à l'ion cuivrique (42, 44) (figure 25).

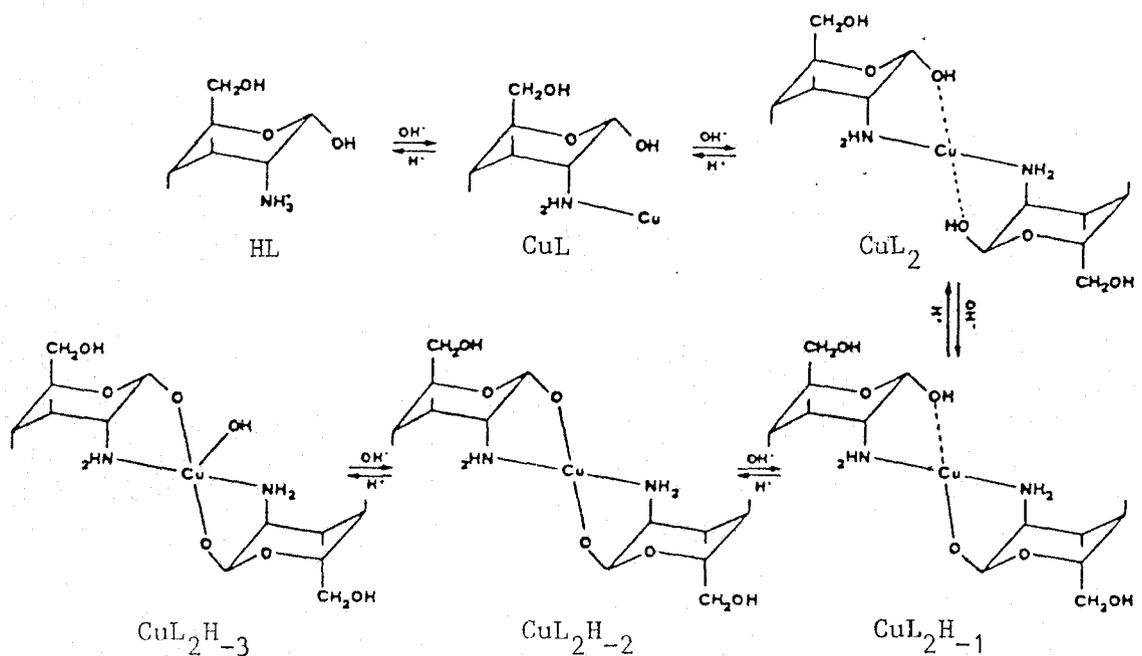


Figure 25 - Processus de complexation du système Cu(II) - D-glucosamine

La valeur  $\log \beta = 8,76$  pour le complexe  $\text{Cu}(\text{GA})_2$  est d'environ une unité supérieure à celle trouvée pour l'espèce monodentate du système  $\text{Cu}(\text{II}) - \text{NH}_3$  ( $\log \beta_{1\ 2\ 0} = 7,6$ ) (57, 58). Elle est considérablement plus faible que celle calculée pour les complexes  $\text{CuL}_2$  des acides aminés (43, 44, 59 - 61), pour lesquels la complexation se fait par un atome d'azote et un atome d'oxygène. Ceci suggère, si toutefois elle existe, une faible intervention du groupement hydroxyle protoné dans le complexe  $\text{CuL}_2$ .

Dans la même zone de pH, c'est-à-dire vers 7, l'espèce 1 1 0 apparaît mais ne dépasse jamais plus de 5 %. La constante de formation de  $\text{CuL}$  ( $\log \beta_{1\ 1\ 0} = 3,06$ ) est plus faible que celle de  $\text{CuL}_2$  ( $\log \beta_{1\ 2\ 0} = 8,76$ ).  $\text{CuL}$  semble donc être l'étape intermédiaire conduisant à la formation de  $\text{Cu}(\text{GA})_2$ .

Pour des pH supérieurs à 7, deux autres complexes se forment à partir de  $\text{CuL}_2$  par simple ou double déprotonation : il s'agit de  $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$  (1 2 -1) et  $\text{CuL}_2\text{H}_{-2}$  (1 2 -2) dont les pourcentages maximum sont obtenus respectivement pour  $\text{pH} = 7,4$  ( $\approx 10\%$ ) et  $8,1$  ( $\approx 90\%$ ). L'existence de l'espèce mineure  $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$  dominée par  $\text{CuL}_2$  et  $\text{CuL}_2\text{H}_{-2}$  n'est observée par aucune des techniques spectroscopiques utilisées. Il est cependant raisonnable de penser que le processus de déprotonation fait intervenir un des groupements hydroxyles de la D-glucosamine. On forme ainsi un cycle par chélation du cuivre avec l'azote du groupement amine et l'oxygène du groupement hydroxyle (figure 25).

Ainsi l'espèce  $\text{CuL}_2\text{H}_{-2}$  obtenue par déprotonation de  $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$  pourrait être un complexe dans lequel deux cycles à chélate (N,O) seraient formés à partir des groupes aminés et des hydroxyles déprotonés (figure 25). Les résultats potentiométriques et spectroscopiques vérifient assez bien cette hypothèse. La longueur d'onde de la transition d - d décroît de 660 nm ( $\text{CuL}_2$ ) à 620 nm ( $\epsilon = 40 \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Les valeurs  $A_{\text{II}}$  et  $g_{\text{II}}$  changent également

pour atteindre  $g_{II} = 2,255$  et  $A_{II} = 196$  G et indiquent que l'interaction cuivre - D-glucosamine devient plus forte (42, 62, 63). La participation du second site de la D-glucosamine (groupements hydroxyles) dans le phénomène de complexation est clairement démontrée par les changements remarquables des spectres de dichroïsme circulaire entre  $pH = 6,8$  ( $CuL_2$ ) et  $pH = 8$  ( $CuL_2H_{-2}$ ). La formation du complexe  $1\ 2\ -1$  est accompagnée de forts effets négatifs centrés sur 730 nm ( $\Delta\epsilon = -0,10$ ). L'effet positif à 630 nm ( $\Delta\epsilon = +0,06$  à  $pH\ 7,8$ ) bien que toujours observé dans toute la zone de  $pH$  inférieur à 10 change d'intensité pour atteindre  $\Delta\epsilon = +0,1$  (figure 22).

Dans la région de transfert de charge, la formation du complexe est accompagnée par des effets Cotton positifs vers 300 nm (figure 23). Ces effets peuvent être attribués aux transitions de transfert de charge  $NH_2 \longrightarrow Cu(II)$ . Le  $\Delta\epsilon$  de la transition centrée à 315 nm caractéristique de l'espèce  $CuL_2$  atteint la valeur + 1,6 alors que pour  $CuL_2H_{-2}$  à  $pH = 8$ , on observe un  $\Delta\epsilon$  de 2,2.

Les variations importantes des effets Cotton sont probablement dues aux arrangements des molécules de D-glucosamine lors des déprotonations  $CuL_2 \longrightarrow CuL_2H_{-2}$  et de la formation des cycles chelates (N,O).

Dans la région de  $pH$  supérieur à 10, les résultats potentiométriques montrent que l'espèce  $1\ 2\ -3$  ( $CuL_2H_{-3}$ ) devient prédominante. L'existence de ce complexe n'est pas confirmée par les résultats spectroscopiques.

#### C - Comparaison FICS - SUPERQUAD

A la lecture du tableau VII, nous faisons deux remarques. La première concerne le nombre d'espèces retenues par chacun des programmes.  $Cu(GA)_2$ ,  $Cu(GA)_2H_{-2}$  et  $Cu(GA)_2H_{-3}$  sont communes à FICS et SUPERQUAD alors que FICS conserve en plus  $Cu(GA)$  et  $Cu(GA)_2H_{-1}$ . La deuxième est relative aux valeurs de constantes de formation des trois espèces  $1\ 2\ 0$ ,  $1\ 2\ -2$  et  $1\ 2\ -3$ , elles

sont toujours légèrement supérieures pour SUPERQUAD.

A la vue de la courbe de distribution des espèces obtenues avec FICS (figure 20), nous remarquons que le pourcentage maximum de formation des espèces  $1\ 1\ 0$  et  $1\ 2\ -1$  est faible : 3 % à  $\text{pH} = 6,8$  pour  $\text{CuL}$  et 10 % à  $\text{pH} = 7,3$  pour  $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$ . Les répartitions des espèces communes sont proches pour les deux méthodes.

Lors des calculs, le programme SUPERQUAD élimine toute espèce dont la constante de formation présente une déviation standard relative supérieure à 33 % de sa valeur (35). Ce rejet concerne généralement les complexes largement minoritaires, c'est le cas pour  $\text{CuL}$  et  $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$ .

Le choix des espèces influe par l'intermédiaire des calculs mathématiques sur les valeurs de  $\beta$ . Dans notre étude, SUPERQUAD qui ne conserve que trois espèces, conduit à des constantes de formation supérieures à celles déterminées par FICS.

### CHAPITRE IV - 3

#### Système cuivre(II) - prométone - D-glucosamine

Dans le milieu naturel, les ions métalliques et les molécules organiques ne sont jamais présents à l'état libre. Les conditions biologiques favorisent la formation de complexes mixtes métal-ligands du type

$M_p L_q^1 L_r^2 \dots L_z^n$  (64) au dépend d'espèces simples  $M_p L_q$  (65). Par définition, le complexe ternaire  $M_p L_q^1 L_r^2$ , le plus simple de ces systèmes, contiendra un ion métallique et deux ligands différents autres que le solvant.

On peut penser que l'assimilation des s-triazines par les plantes se fait par l'intermédiaire de complexes mixtes et non pas par celui d'espèces simples. Avant d'entreprendre l'étude du système ternaire Cu(II) - prométone - D-glucosamine pour lequel nous n'avons relevé aucune donnée bibliographique, il nous a paru utile de prévoir sa probabilité d'existence.

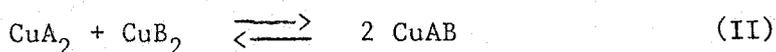
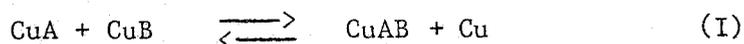
Dans cette partie, en raison de la présence de deux ligands, nous utiliserons pour les complexes quatre coefficients stoechiométriques p q r s correspondant respectivement au cuivre, à la prométone, à la D-glucosamine et au proton.

#### A - Prévision d'existence de complexes ternaires Cu - PR - GA

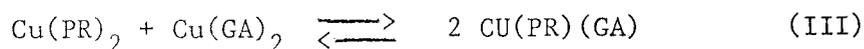
La prévision de l'existence de complexes ternaires est possible à l'aide d'une méthode préconisée par Sigel (66). Les critères pris en compte sont des facteurs statistiques, stériques, électriques et orbitales.

##### 1 - Facteurs statistiques

Les complexes ternaires peuvent se former par l'un ou l'autre des équilibres suivants :



L'étude des systèmes Cu(II)-PR et Cu(II)-GA met en évidence pour chacun l'existence d'une espèce majeure Cu(PR)<sub>2</sub> ou Cu(GA)<sub>2</sub>. Le complexe Cu(PR)<sub>2</sub> se forme à un pH plus acide que Cu(GA)<sub>2</sub>. Pour le système Cu -PR - GA ces résultats montrent que seul l'équilibre (II) est susceptible de conduire à la formation d'un complexe ternaire :



De l'équilibre (III), on peut définir la constante X :

$$X = \frac{[\text{Cu(PR)(GA)}]^2}{[\text{Cu(PR)}_2][\text{Cu(GA)}_2]} \quad (41)$$

En exprimant les concentrations des espèces en fonction de leur constante de formation, on obtient :

$$\log X = 2 \log \beta_{\text{Cu(PR)(GA)}} - \left[ \log \beta_{\text{Cu(PR)}_2} + \log \beta_{\text{Cu(GA)}_2} \right] \quad (42)$$

Les résultats statistiques montrent que l'obtention d'un complexe ternaire implique une valeur de log X supérieure ou égale à environ 0,6.

A partir de ce "postulat", la limite inférieure de la constante de formation de l'espèce mixte éventuellement formée est de l'ordre de 8,2.

## 2 - Facteurs stériques

La stabilité du complexe mixte Cu(PR)(GA) est favorisée par rapport à Cu(PR)<sub>2</sub> car l'encombrement stérique du ligand GA est plus faible que celui de PR.

## 3 - Facteurs orbitaux

La stabilité des complexes ternaires croît lorsque le caractère accepteur  $\pi$  du ligand augmente. Par exemple, la présence d'amines aromatiques favorise la formation d'espèces mixtes. Dans le cas de la prométoine et de la D-glucosamine, il est difficile de prévoir les effets orbitaux.

#### 4 - Conclusion

A l'examen de ces différents facteurs, il semble possible de déduire une tendance à la formation d'une espèce ternaire  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})$ .

Le pH de début de formation du complexe  $\text{Cu}(\text{PR})_2$  (pH = 4) est nettement plus faible que celui de  $\text{Cu}(\text{GA})_2$  (pH = 5,4) (figures 14 et 20). Par ailleurs, la constante de formation de l'espèce  $\text{Cu}(\text{GA})_2$  est supérieure à celle de  $\text{Cu}(\text{PR})_2$  (tableau VI et VII). Ces deux constatations confirment le déplacement de l'équilibre (III) vers la formation du complexe ternaire  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})$ .

On peut prévoir que le complexe  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})$  se formera entre pH = 5,4 et 6,8. Ces deux valeurs correspondent respectivement au début de formation et au maximum de l'espèce  $\text{Cu}(\text{GA})_2$ .

A des pH plus élevés, il est également possible de penser que le complexe  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})\text{H}_{-1}$  puisse se former à partir de l'espèce 1 1 1 0 par déprotonation du groupement hydroxyle de la D-glucosamine.

Au-delà de pH = 7,5, les phénomènes de complexation sont difficilement prévisibles en raison du manque d'information sur le système Cu - PR.

#### B - Résultats expérimentaux

##### 1 - Potentiométrie

Nous avons vérifié que les ligands PR et GA ne réagissent pas entre eux. Les courbes de neutralisation sont représentées sur les figures 26, 27, 28. Elles sont réalisées en solution aqueuse avec 1 % de méthanol. L'exploitation des résultats expérimentaux a été effectuée à l'aide du programme SUPERQUAD. La courbe de répartition des espèces (figure 29) montre l'existence de cinq espèces 1 2 0 0, 1 1 1 0, 1 1 1 -1 et 1 0 2 -2. Les constantes de formation des différents complexes sont reportées dans le tableau VIII.

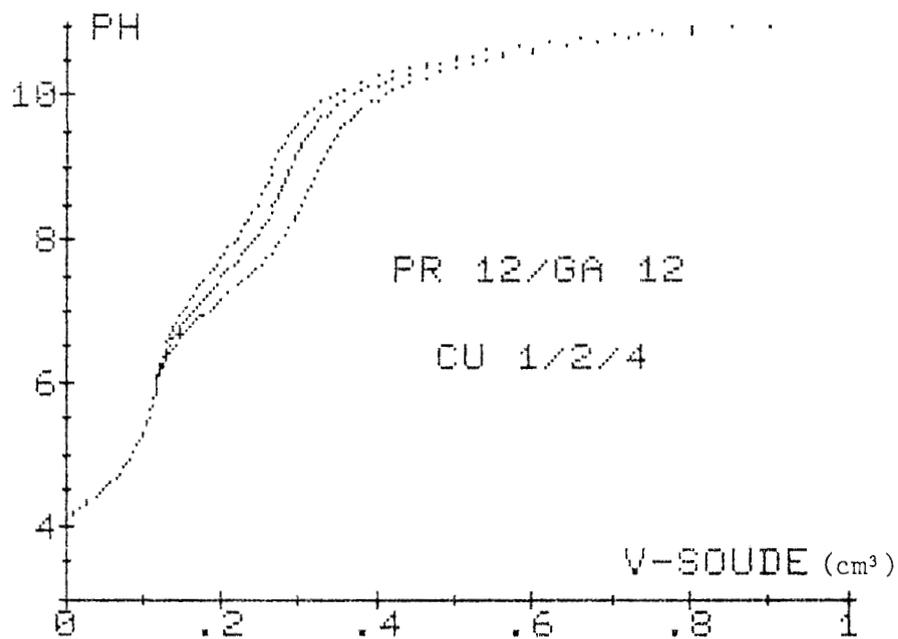


Figure 26 - Courbes de neutralisation du système Cu(II) - PR - GA.  
Variation de métal (concentrations en micromoles par  
50 cm<sup>3</sup>)

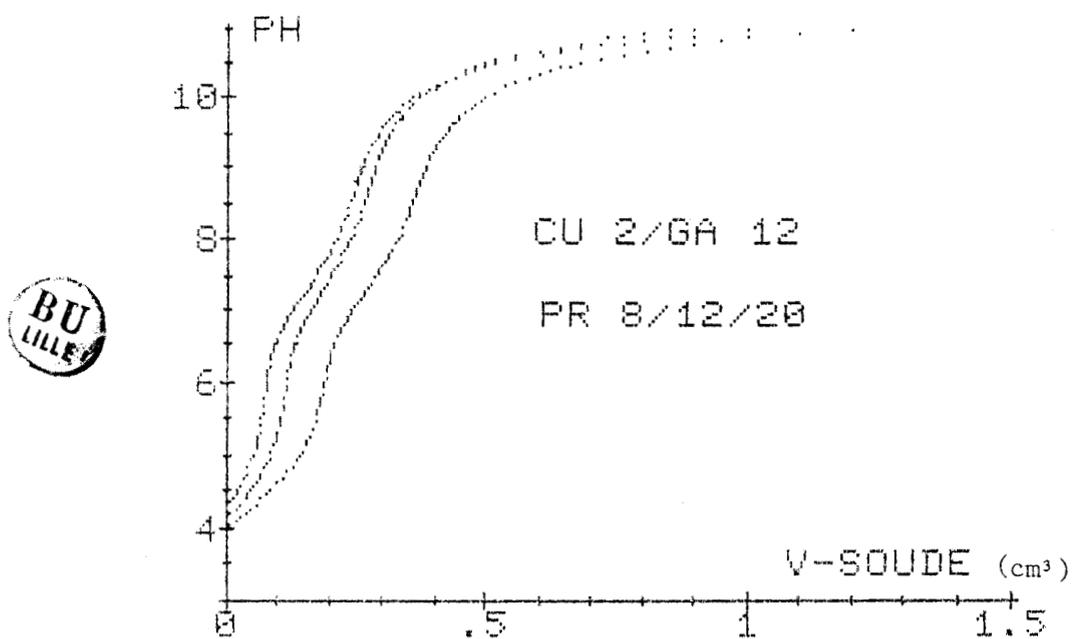


Figure 27 - Courbes de neutralisation du système Cu(II) - PR - GA.  
Variation de prométone (concentrations en micromoles  
par 50 cm<sup>3</sup>)

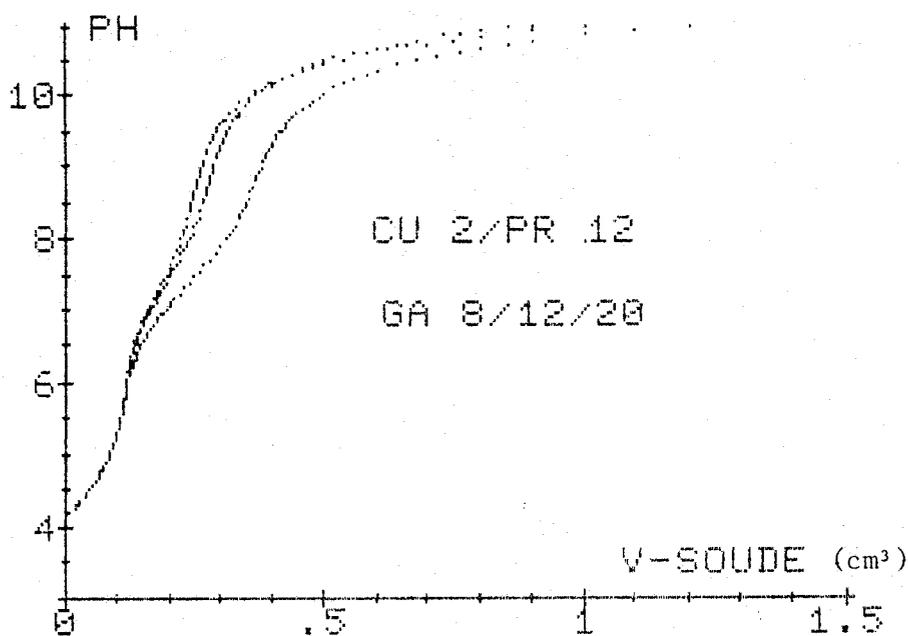


Figure 28 - Courbes de neutralisation du système Cu(II) - PR - GA.

Variation de D-glucosamine (concentrations en micromoles par 50 cm<sup>3</sup> )

p q r s	log $\beta_{p q r s}$
1 2 0 0	6,90
1 1 1 0	8,18
1 0 2 0	9,02
1 1 1 -1	1,66
1 0 2 -2	- 5,26

Tableau VIII - Constantes de formation des

espèces  $Cu_p(PR)_q(GA)_rH_s$

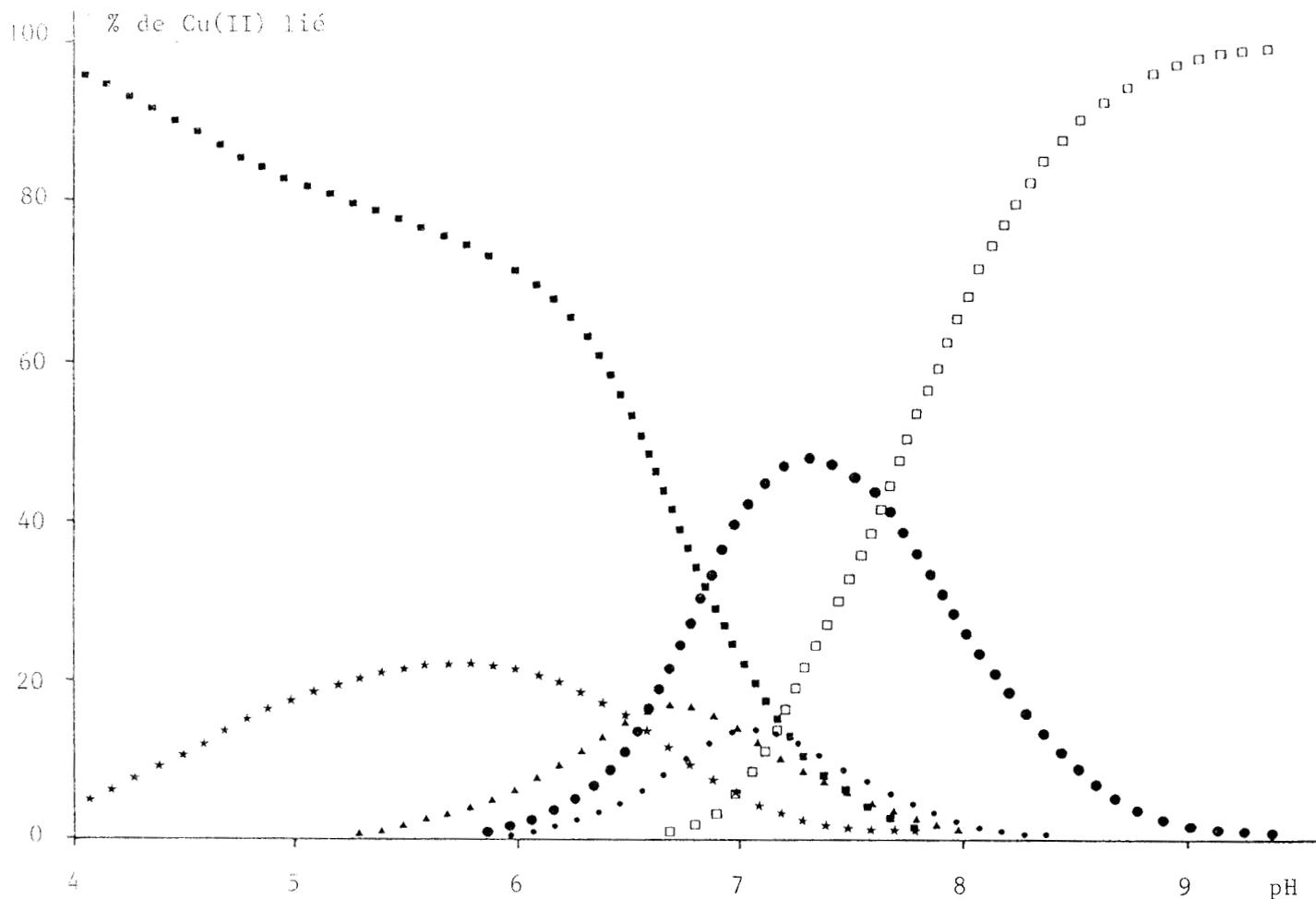


Figure 29 - Courbes de répartition des espèces pour le système

Cu - PR - GA. (■) 1 0 0 0 - (★) 1 2 0 0 -

(▲) 1 1 1 0 - (●) 1 0 2 0 - (●) 1 1 1 -1 -

(◻) 1 0 2 -2



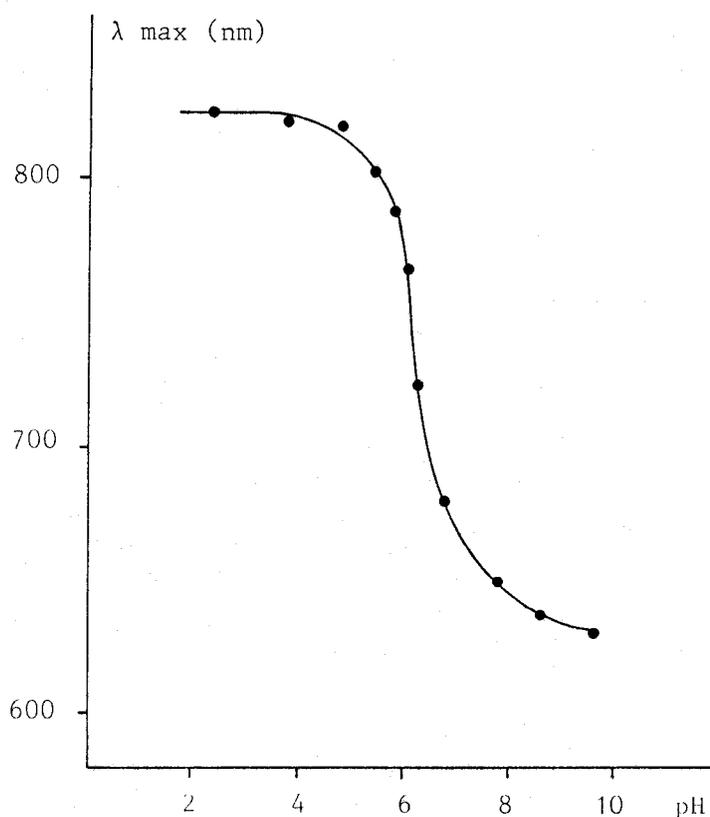
## 2 - Spectroscopie

Les études spectroscopiques sont faites dans le méthanol en raison de la faible solubilité dans l'eau des s-triazines.

### a - Spectroscopie UV

L'évolution de la bande d - d de l'ion Cu(II) en présence de promé-  
tone et de D-glucosamine est enregistrée en fonction du pH (figure 30). La  
complexation débute vers pH = 4. Entre pH = 4 et pH = 7, la longueur d'onde

du maximum d'absorption décroît de 830 nm à 680 nm alors que le coefficient d'extinction molaire augmente de 20 à 40 l. mole<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Ces nouvelles valeurs caractérisent la formation de deux liaisons Cu-N. Pour des pH supérieurs à 7,  $\lambda$  max tend vers 620 nm.



*Figure 30 - Variation du maximum d'absorption de la bande d - d du cuivre(II) en présence de prométone et de D-glucosamine en fonction du pH*

#### b - Spectroscopie R P E

Les spectrogrammes R P E du mélange cuivre - prométone - D-glucosamine ont été enregistrés pour de nombreuses valeurs de pH entre 4 et 8. Nous ne donnerons, par souci de clarté, que trois courbes caractéristiques (figure 31). Certains spectres, non représentés, ont cependant été utilisés pour la détermination de paramètres spectroscopiques.

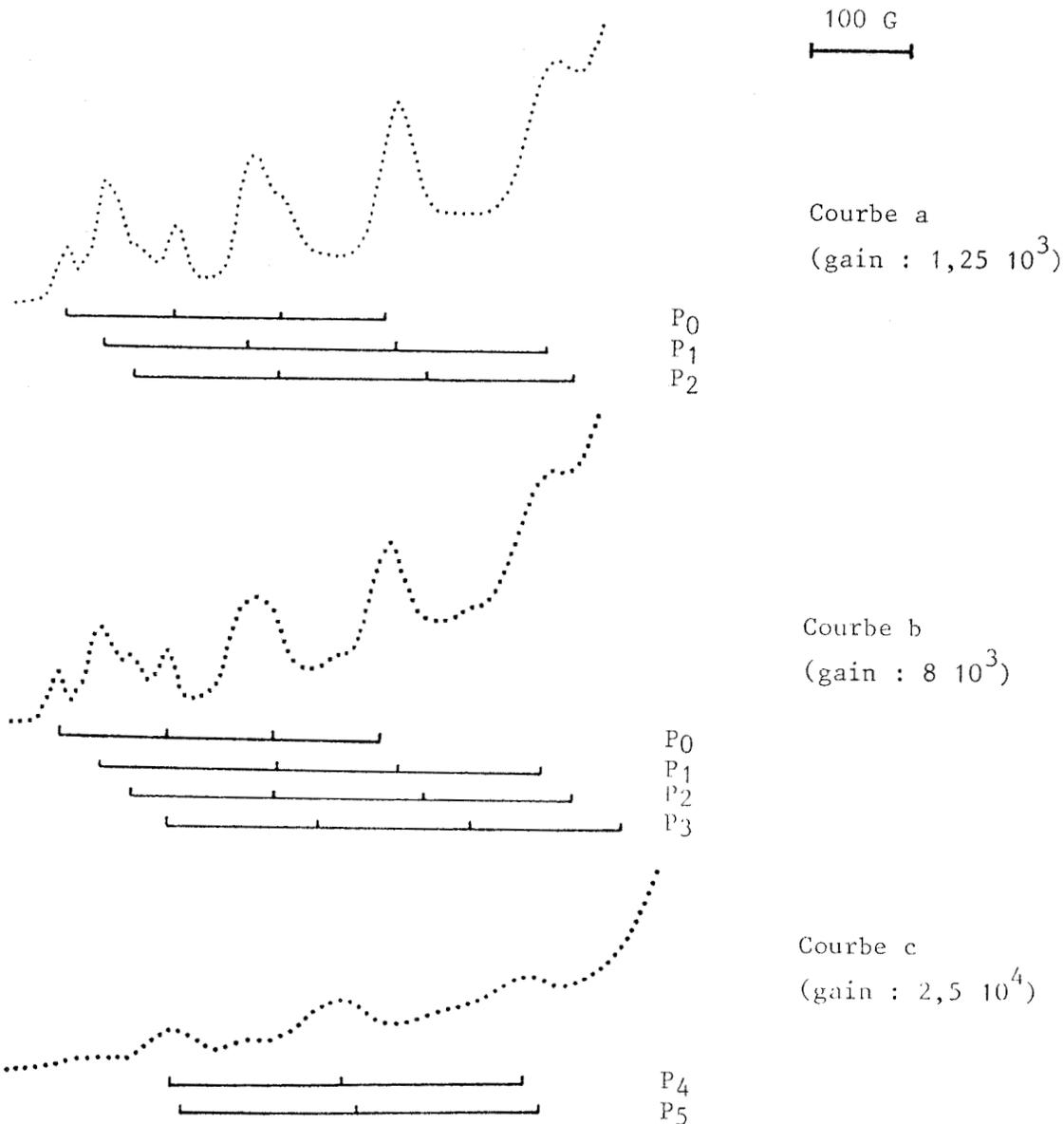


Figure 31 - Evolution des spectres R P E pour le système Cu - PR - GA en fonction du pH : 5,94 (courbe a) - 6,50 (courbe b) - 8,05 (courbe c)

A pH = 5,94, la courbe (a) montre la superposition de trois spectres. Le premier P<sub>0</sub> est caractéristique de l'ion cuivrique solvaté libre ( $g_{II_0} = 2,436$ ,  $A_{II_0} = 110$  G), le second P<sub>1</sub> de Cu(II) complexé par la

prométone ( $g_{II_1} = 2,350$ ,  $A_{II_1} = 150$  G) et le troisième  $P_2$  ( $g_{II_2} = 2,323$ ,  $A_{II_2} = 150$  G) correspond à une espèce contenant deux liaisons Cu-N. Cette dernière espèce, différente de  $Cu(PR)_2$  et de  $Cu(GA)_2$  pourrait correspondre à une espèce mixte.

Sur le spectrogramme (b) obtenu à pH = 6,5, en plus des trois espèces précédentes, apparaît une quatrième espèce  $P_3$  de paramètres spectroscopiques  $g_{II_3} = 2,293$  et  $A_{II_3} = 145$  G attribuables à Cu(II) complexé par la D-glucosamine.

L'enregistrement (c) pour pH = 8,05 présente trois bandes d'adsorption centrées sur 2790 G qui apparaissent après comparaison avec le spectrogramme du système Cu(II) - D-glucosamine, comme la superposition de deux spectres  $P_4$  et  $P_5$ . Les paramètres spectroscopiques de  $P_4$  et  $P_5$  sont peu différents ( $g_{II_4} \approx 2,245$  et  $A_{II_4} \approx 180$  G).

Il est à noter sur le spectrogramme (c) des bandes de très faibles intensités qui, bien que difficilement observables, correspondent à des résidus de  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$ .

### C - Discussion

La complexation commence un peu avant pH = 4 avec la formation du complexe  $Cu(PR)_2$ , espèce majeure à pH = 5,8 ( $\approx 22$  %). Son existence est confirmée par spectrométrie R P E ( $g_{II_1} = 2,35$  et  $A_{II_1} = 150$  G). La constante de formation  $\beta_{1200} = 6,90$  est en accord avec celle déterminée précédemment (chapitre IV - 1). La formation du complexe mixte  $Cu(PR)(GA)$  débute avant celle de  $Cu(GA)_2$  (figure 28) à pH = 5,3 pour le premier et 6 pour le second. Comme l'espèce 1 1 1 0 est formée à partir des deux complexes 1 2 0 0 et 1 0 2 0, on peut penser que entre pH = 5,3 et 6,  $Cu(GA)_2$  réagit dès sa formation avec  $Cu(PR)_2$ . Ceci est confirmé si l'on compare les deux courbes de répartition d'espèces des systèmes Cu - GA (figure 20) et Cu - PR - GA (figure 28) ; dans le premier cas  $Cu(GA)_2$  apparaît dès pH = 5,4 et

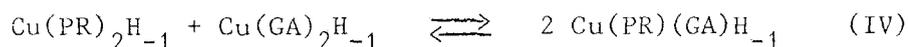
dans le deuxième vers pH = 6.

A pH = 6,5, quatre espèces sont présentes :  $\text{Cu}(\text{PR})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})$ ,  $\text{Cu}(\text{GA})_2$  et  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})\text{H}_{-1}$ . L'énergie de la bande de transition d - d à 680 nm ( $\epsilon = 40 \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) montre que tous ces complexes possèdent deux liaisons Cu-N. La spectroscopie R P E révèle la présence de trois d'entre eux 1 2 0 0 ( $g_{\text{II}_1} = 2,350$ ,  $A_{\text{II}_1} = 150 \text{ G}$ ), 1 1 1 0 ( $g_{\text{II}_2} = 2,323$ ,  $A_{\text{II}_2} = 150 \text{ G}$ ) et 1 0 2 0 ( $g_{\text{II}_3} = 2,293$ ,  $A_{\text{II}_3} = 145 \text{ G}$ ). Les bandes du spectre R P E de l'espèce 1 1 1 -1 sont cachées par celles de  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$ , car leur intensité est nettement plus faible.

On peut remarquer l'excellent accord entre les valeurs de  $\beta_{1 1 1 0}$  expérimentales ( $\log \beta = 8,18$ ) et la limite statistique précédemment évaluée à 8,2.

Le complexe  $\text{Cu}(\text{GA})_2$  se forme à partir du cuivre non complexé par la prométone.

L'espèce majeure  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})\text{H}_{-1}$  à pH = 7,3 résulte d'une part de la déprotonation de  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})$  et d'autre part de la réaction du  $\text{Cu}(\text{PR})_2\text{H}_{-1}$  et  $\text{Cu}(\text{GA})_2\text{H}_{-1}$  suivant l'équation :



La constante de formation de  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})\text{H}_{-1}$  est  $\log \beta_{1 1 1 -1} = 1,66$ . La valeur  $\log X = 1,34$  pour cet équilibre indique que le complexe 1 1 1 -1 peut se former à partir des espèces 1 2 0 -1 et 1 0 2 -1.

Les paramètres spectroscopiques  $g_{\text{II}_4} = 2,245$ ,  $A_{\text{II}_4} = 180 \text{ G}$  et la bande de transition d - d qui décroît jusque 620 nm montrent pour  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})\text{H}_{-1}$  une interaction métal-ligand plus forte que pour  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})$ . Le groupement hydroxyle de la glucosamine intervient dans la complexation. Il se forme des liaisons Cu-O en plus de Cu-N.

Au-delà de pH = 8 coexistent les deux espèces 1 1 1 -1 et 1 0 2 -2 comme le confirment les spectroscopies UV et R P E. A pH = 9, seul le complexe

$\text{Cu}(\text{GA})_2\text{H}_{-2}$  est présent.

L'origine du complexe 1 0 2 -2 peut s'expliquer par deux mécanismes conjugués. Le premier consiste en une déprotonation de l'espèce 1 0 2 0 déjà observée pour le système Cu - GA. Le deuxième mécanisme pourrait correspondre au remplacement d'une molécule de prométone par une molécule de D-glucosamine dans le complexe 1 1 1 -1 , suivi d'une déprotonation. Cette dernière hypothèse implique l'instabilité des complexes contenant de la prométone pour des pH supérieurs à 7,5. Un phénomène identique a été signalé par Weber (3) qui observe une nette désorption des s-triazines adsorbées par les montmorillonites à partir de pH = 7.

## CONCLUSION

Contrairement aux complexes binaires, les espèces ternaires sont présentes dans le milieu naturel et peuvent intervenir dans des mécanismes biologiques. Une étude statistique d'un système Cu(II) - PR - GA montre que le complexe ternaire Cu(PR)(GA) a une forte probabilité d'existence. L'étude expérimentale de Cu(II) - PR - GA a nécessité l'étude préliminaire des deux systèmes Cu(II) - PR et Cu(II) - GA.

En solution aqueuse, la prométone forme des complexes relativement stables avec le cuivre(II). Entre pH = 4 et 6 l'espèce majeure Cu(PR)<sub>2</sub> est constituée d'un ion cuivrique lié à deux molécules de prométone par l'intermédiaire de l'atome d'azote N<sub>1</sub> (ou N<sub>5</sub>). Sa constante de formation est  $\log \beta_{1\ 2\ 0} = 7,06$ . Pour des pH supérieurs, on observe la formation de l'espèce Cu(PR)<sub>2</sub>H<sub>-1</sub>. Dans la zone de pH étudiée (4 - 7,5) le cuivre n'est jamais totalement complexé pour les rapports ligand/métal considérés.

Les résultats potentiométriques et spectroscopiques montrent que la D-glucosamine est un bon agent complexant pour les ions cuivriques. Le complexe Cu(GA)<sub>2</sub> ( $\log \beta_{1\ 2\ 0} = 8,76$ ) est l'espèce majeure à pH ≈ 7. Au delà de pH = 7, deux autres complexes Cu(GA)<sub>2</sub>H<sub>-1</sub> et Cu(GA)<sub>2</sub>H<sub>-2</sub> se forment par déprotonation de Cu(GA)<sub>2</sub>. Pour l'espèce CuL<sub>2</sub> le site de complexation est l'atome d'azote de la fonction amine. Dans les formes déprotonées, on note l'intervention supplémentaire des groupements hydroxyles et la formation des chélates (N,O).

L'étude du système Cu(II) - PR - GA met en évidence l'existence d'un complexe mixte Cu(PR)(GA) dont la constante de formation est  $\log \beta_{1\ 1\ 1\ 0} = 8,18$ . Cette valeur expérimentale est proche de la valeur théorique déterminée

par une étude statistique.  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})$  se forme à partir des deux espèces  $\text{Cu}(\text{GA})_2$  et  $\text{Cu}(\text{PR})_2$  également présentes dans le milieu. Pour  $\text{pH} \approx 8$ , le complexe mixte déprotoné  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})\text{H}_{-1}$  est l'espèce majeure. Sa formation provient à la fois de la déprotonation de  $\text{Cu}(\text{PR})(\text{GA})$  et de la réaction entre  $\text{Cu}(\text{PR})_2\text{H}_{-1}$  et  $\text{Cu}(\text{GA})_2\text{H}_{-1}$ .

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA NATURE DU LIGAND POUR  
LES SYSTEMES  $\text{Cu(II)}$  - S-TRIAZINES

L'adsorption des s-triazines par les sols est dépendante de la nature des substituants  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ . Ainsi, Hance (14) montre que les argiles adsorbent plus facilement la prométone que l'atrazine. Par ailleurs, Weber (3) étudie l'adsorption de quelques s-triazines par des argiles montmorillonites saturées en ion  $Na^+$ . Cet auteur donne pour  $pH = 5$ , le classement d'affinité  $PY > PR > PROH > PZ$ , la propazine n'étant pratiquement pas adsorbée.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la prométone forme des complexes stables avec l'ion cuivrique. Il nous a paru intéressant de déterminer l'influence des différents substituants  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sur les phénomènes de complexation. Nous étudierons dans un premier temps des s-triazines dont les molécules portent le même groupement  $R_1 = R_2 = CH(CH_3)_2$  et le substituant  $R_3 = -OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-SCH_3$  et  $-Cl$  (67) puis une série de trois herbicides thio-méthylés avec des radicaux  $R_1$  et  $R_2$  différents.

La première partie est consacrée aux calculs des constantes d'acidité des six s-triazines étudiées et la seconde à l'étude de leur complexation par l'ion  $Cu(II)$ . Nous rappellerons dans ce chapitre les résultats obtenus précédemment pour la prométone.

A - Détermination des constantes d'acidité

Les constantes d'acidité de PR, PROH, PY, PZ, AY et TY ont été déterminées par Weber et Coll (2) qui utilisent la spectroscopie UV comme seul moyen d'investigation. Pour notre part, nous avons calculé  $K_a$  par les techniques potentiométrique et spectroscopique (54).

1 - Potentiométrie

Les six s-triazines préalablement protonées par HCl sont neutralisées par la soude (figure 22). Les valeurs de  $pK_a$  calculées avec  $pK_a$  simplex sont reportées dans le tableau IX.

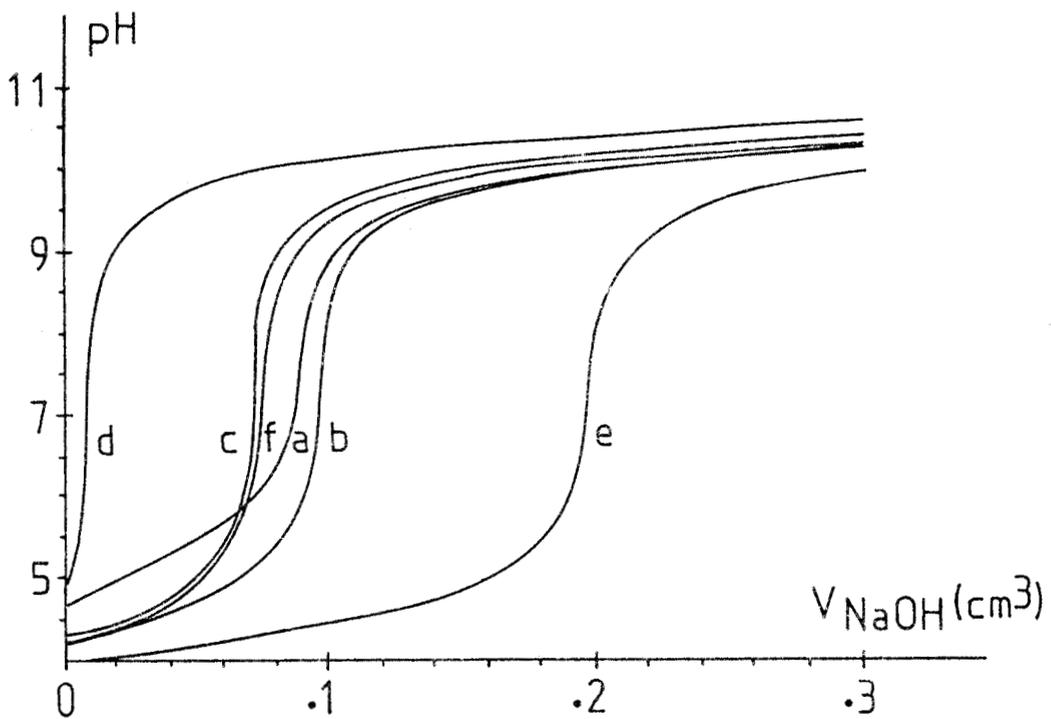


Figure 32 - Courbes de titration potentiométrique : (a) hydroxypropazine ( $1,95 \cdot 10^{-4}$  mole  $l^{-1}$ ) - (b) prométone ( $1,95 \cdot 10^{-4}$  mole  $l^{-1}$ ) - (c) prométryne ( $1,14 \cdot 10^{-4}$  mole  $l^{-1}$ ) - (d) propazine ( $1,96 \cdot 10^{-5}$  mole  $l^{-1}$ ) - (e) amétryne ( $3,96 \cdot 10^{-4}$  mole  $l^{-1}$ ) - (f) terbutryne ( $1,49 \cdot 10^{-4}$  mole  $l^{-1}$ )



	PROH	PR	PZ	PY	AY	TY
pKa (1)	5,10	4,28	1,60	3,90	4,10	4,15
pKa (2)	5,20	4,28	1,85	4,05	4,10	4,0
pKa (3)	5,37 11,16	4,39	2,00	4,29	4,21	4,50

Tableau IX - Valeurs des pKa des s-triazines étudiées obtenues par spectrophotométrie dans l'ultraviolet.

(1) nos résultats, (2) Weber et par potentiométrie (3)

## 2 - Spectroscopie UV

Les variations des coefficients d'extinction molaire en fonction du pH (figure 33) sont déterminées à partir des spectres UV (figures 34, 35, 36) pour la longueur d'onde présentant le maximum d'absorption. Elle est de 217 nm pour PR, de 221 nm pour PZ et PROH, de 222 nm pour PY, AY et TY. Les spectres d'absorption des trois composés thiométhylés sont identiques. Les constantes Ka sont calculées par la méthode de Serjeant et Albert (55) (tableau IX).

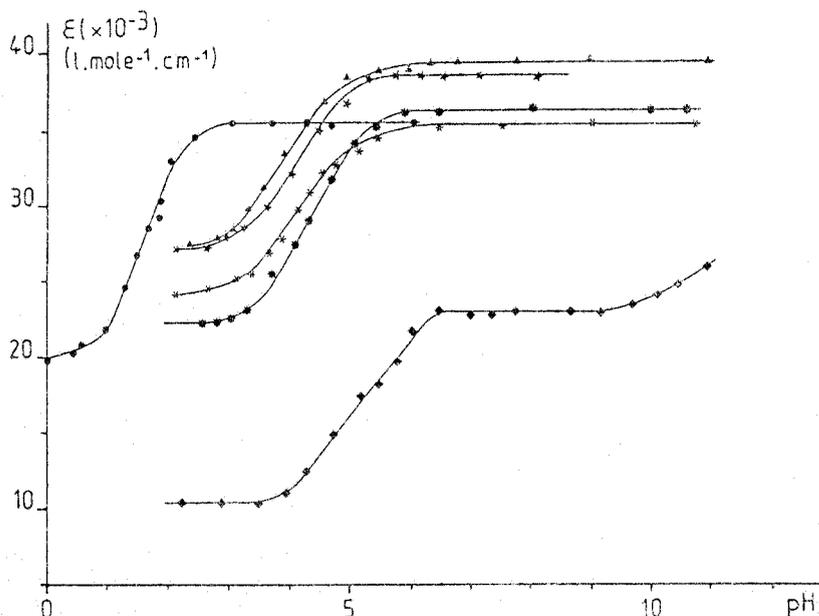


Figure 33 - Courbes de titration spectrophotométrique : (◆) hydroxypropazine - (\*) prométone - (▲) prométryne - (●) propazine - (★) amétryne - (×) terbutryne

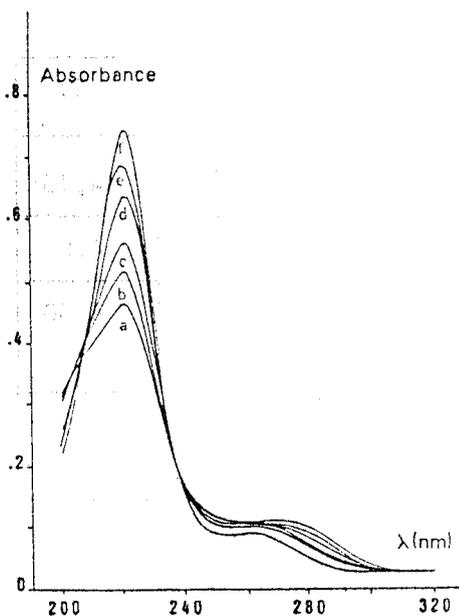


Figure 34 - Spectres d'absorption de la propazine à différents pH : 0,96 (a) - 1,22 (b) - 1,45 (c) - 1,86 (d) - 2,0 (e) - 6,0 (f)

Figure 35 - Spectres d'absorption des s-triazines thiométhylées à différents pH : 2,77 (a) - 3,56 (b) - 3,90 (c) - 4,22 (d) - 4,55 (e) - 8,96 (f)

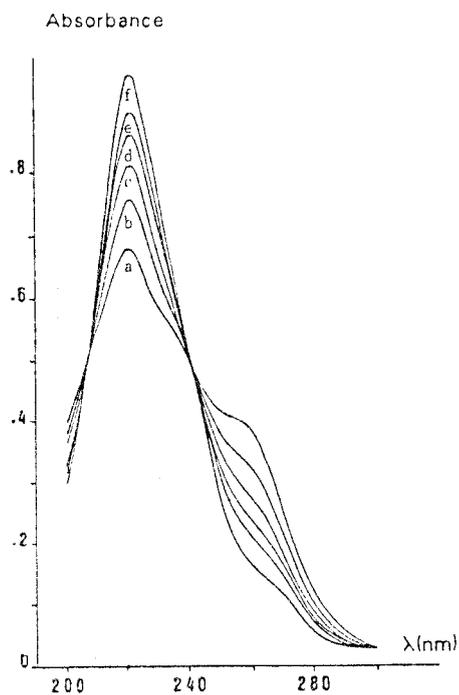
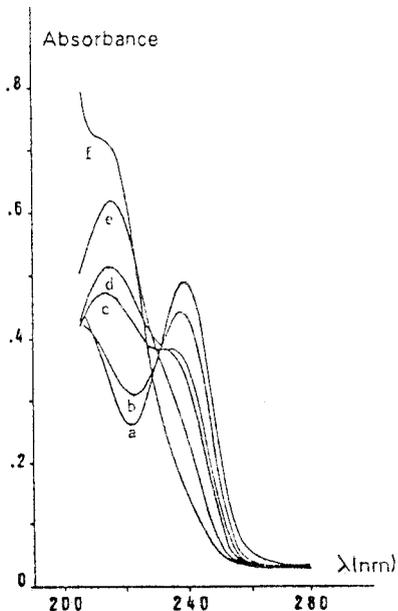


Figure 36 - Spectres d'absorption de l'hydroxypropazine à différents pH : 2,23 (a) - 4,32 (b) - 5,50 (c) - 5,75 (d) - 10,09 (e) - 11,25 (f)



### 3 - Discussion

Nos valeurs de pKa calculées par spectroscopie UV sont systématiquement plus faibles, mais néanmoins proches de celles de Weber (2). La différence la plus importante est enregistrée dans le cas de la propazine. Les écarts observés s'expliquent par la difficulté d'évaluer avec précision le coefficient d'absorption molaire de la forme acide. En effet, on peut noter sur les courbes  $\epsilon = f(\text{pH})$  (figure 33) que la partie correspondant à  $\epsilon(\lambda, \text{HA})$  est mal définie. Ceci est d'autant plus sensible que le pKa est faible.

Les résultats potentiométriques sont toujours supérieurs à ceux déterminés par spectroscopie UV. Seule la potentiométrie permet d'accéder à la seconde acidité pour PROH (pKa = 11,16).

L'acidité des herbicides dépend principalement de la nature du groupement  $R_3$ , elle varie suivant  $-\text{OH} < -\text{OCH}_3 < -\text{SCH}_3 < -\text{Cl}$ . Les résultats potentiométriques indiquent que le caractère acide des s-triazines thiométhylés en  $C_6$  est peu influencé par les substituants  $R_1$  et  $R_2$ . L'augmentation des densités électroniques apportées par les chaînes alkyles, induit une faible augmentation de la basicité. Les pKa évoluent de 4,21 à 4,50.

## B - Système cuivre(II) - s-triazines

### 1 - Résultats expérimentaux

Les courbes expérimentales de neutralisation sont données sur les figures 37, 38, 39, 40, les concentrations sont exprimées en micromoles par 50 cm<sup>3</sup>. Des variations de métal et de ligand, le programme FICS calcule les constantes de formation des différentes espèces présentes en solution (tableau X).

Les résultats spectroscopiques UV et R P E de l'hydroxypropazine et la prométryne en solution dans le méthanol sont identiques à ceux obtenus pour la prométone (chapitre IV-1). Dans le cas de AY et TY les phénomènes

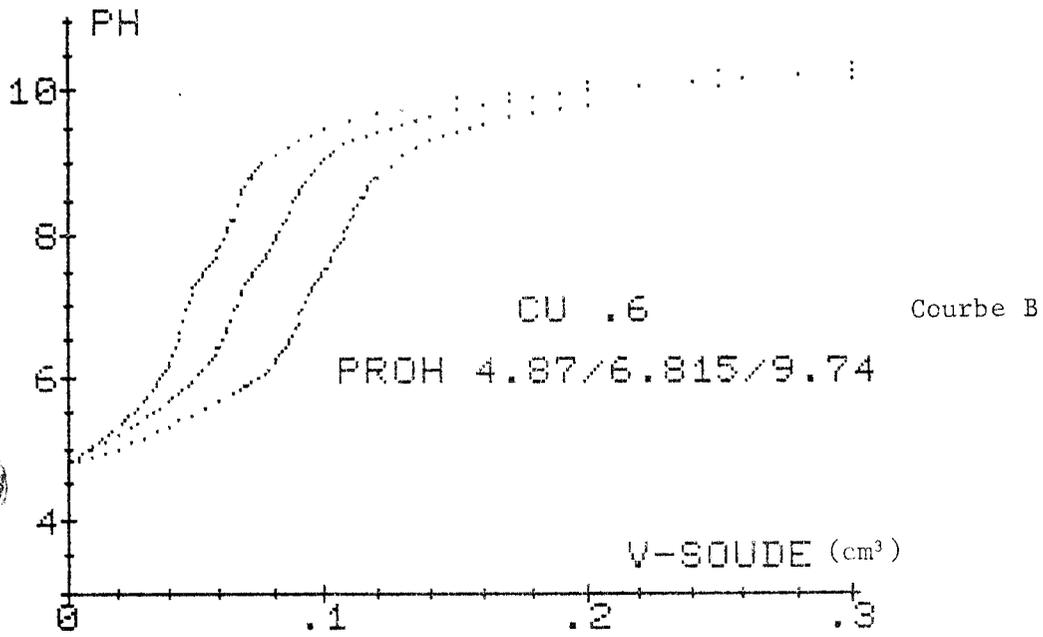
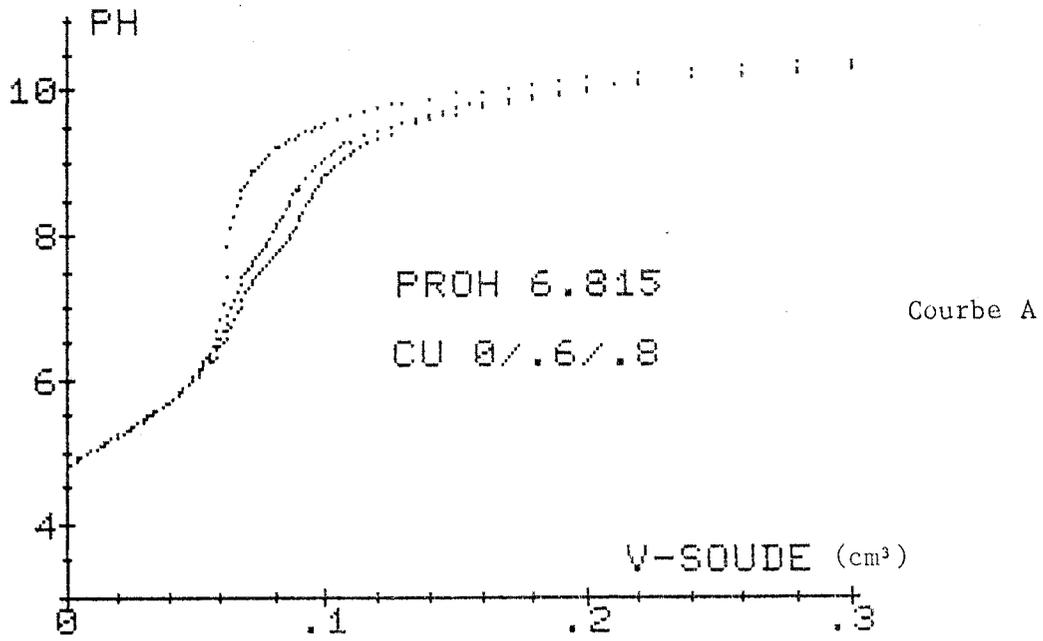
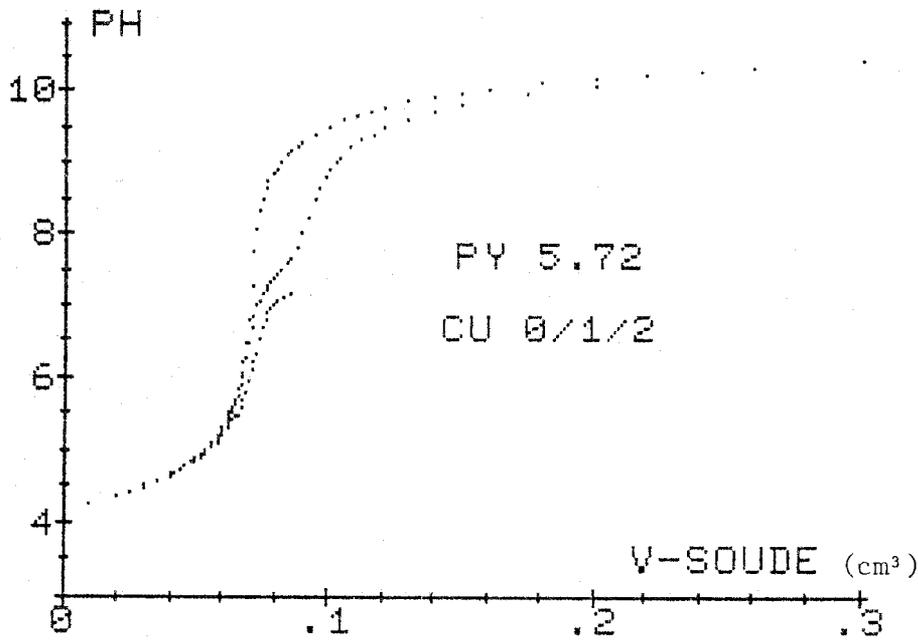


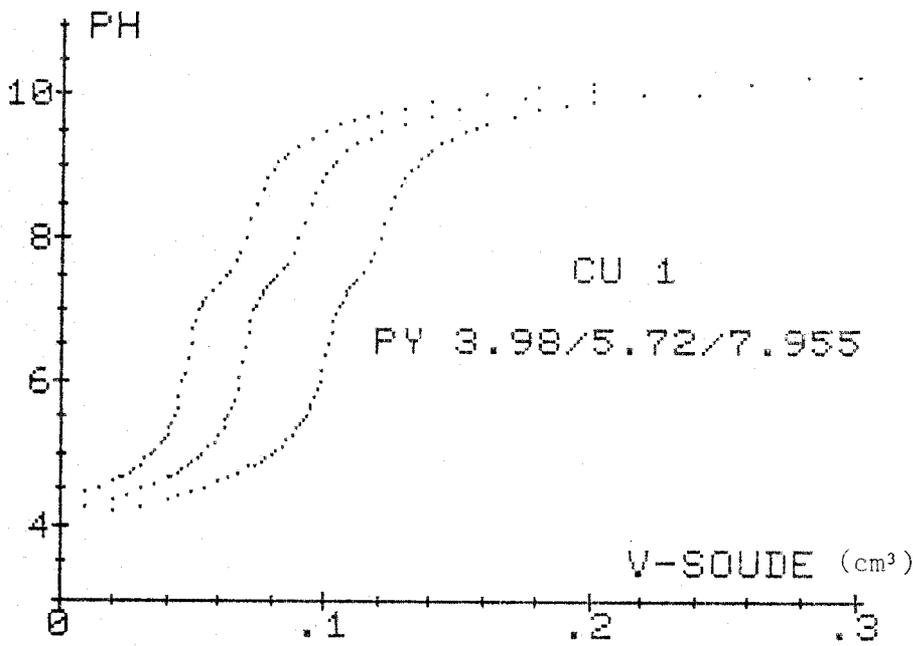
Figure 37 - Courbes de neutralisation de l'hydroxypropazine en présence de Cu(II)

A - Variation de métal

B - Variation de ligand



Courbe A



Courbe B



Figure 38 - Courbes de neutralisation de la prométryne

en présence de Cu(II)

A - Variation de métal

B - Variation de ligand

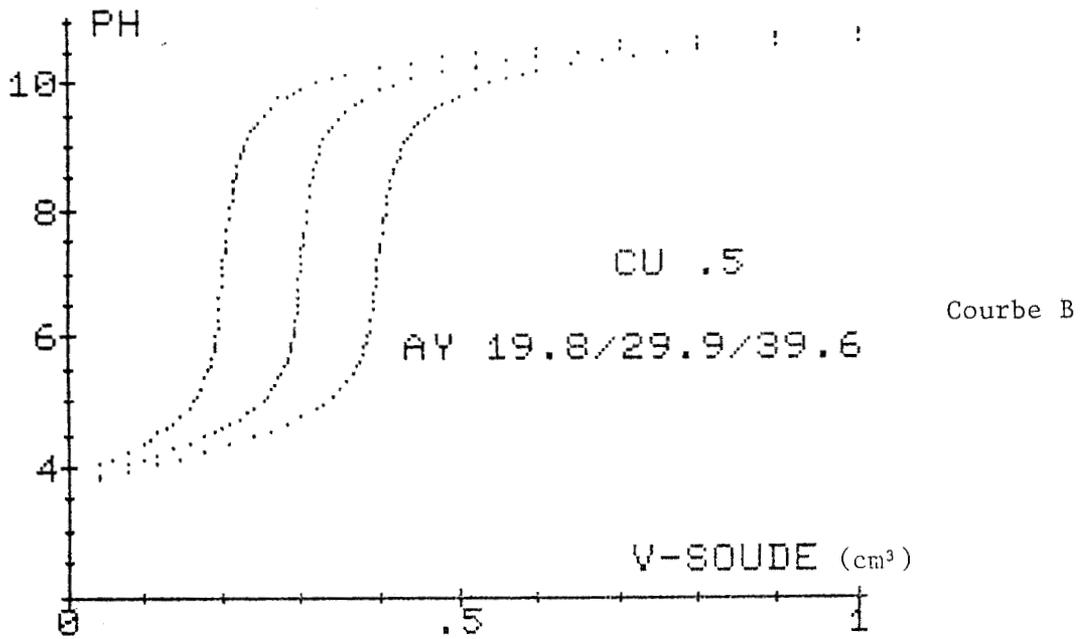
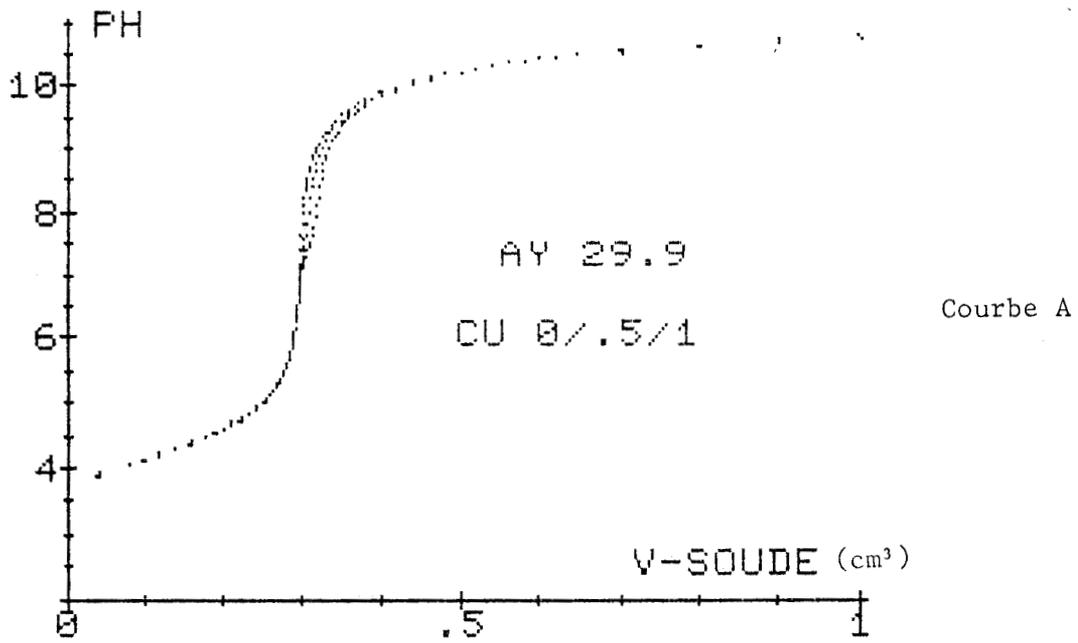
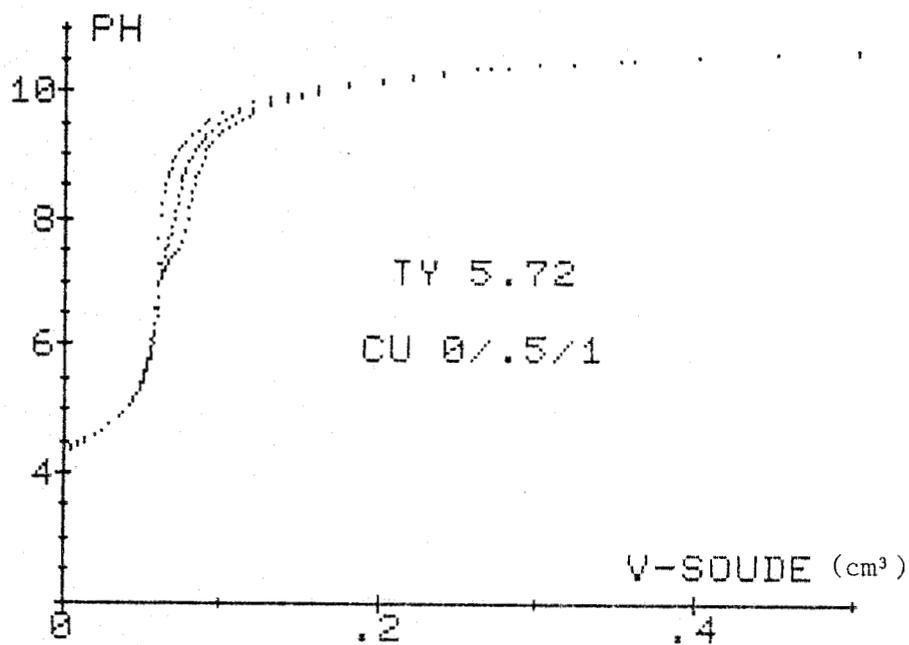


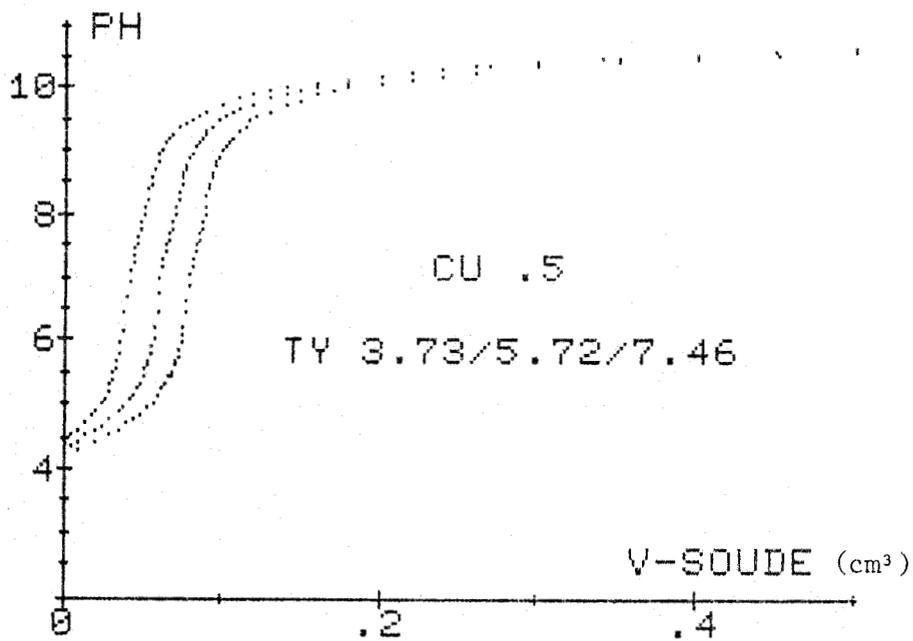
Figure 39 - Courbes de neutralisation de l'ametryne en présence de Cu(II)

A - Variation de métal

B - Variation de ligand



Courbe A



Courbe B



Figure 40 - Courbes de neutralisation de la terbutryne en présence de Cu(II)

A - Variation de métal

B - Variation de ligand

sont nettement plus faibles, à pH = 6 les spectres R P E montrent un taux de complexation cinq fois inférieur. Aucune complexation n'est observée pour la propazine.

L	p q r	$\log \beta_{p q r}$	$\log K_{p q r}$
PROH	0 1 1	11,16	
	0 1 2	16,53	
	1 2 2	29,08	6,76
	1 2 1	23,07	- 6,01
	1 2 -1	7,66	- 9,4
PY	0 1 1	4,29	
	1 2 0	6,90	6,90
	1 2 -1	1,51	- 5,39
PR	0 1 1	4,39	
	1 2 0	7,06	7,06
	1 2 -1	1,15	- 5,91
PZ	0 1 1	2,0	
AY	0 1 1	4,21	
TY	0 1 1	4,50	



Tableau X - Constantes de formation des complexes  $M_p L_q H_r$

## 2 - Discussion

L'hydroxypropazine ( $H_2L$ ) possède deux constantes d'acidité. La première valeur  $pK_{a_1} = 5,37$  correspondant à la protonation de l'azote du cycle proche de  $C_6$  et la seconde  $pK_{a_2} = 11,6$  à la déprotonation du groupement  $C_6 -OH$ .

La coordination de PROH avec  $Cu(II)$  est assez semblable à celle obtenue pour le système cuivre(II) - prométone. Le complexe  $Cu(HL)_2$  (1 2 2) formé entre  $pH = 4$  et  $6$  possède une constante intermédiaire  $K$  ( $\log K_{1 2 2} = 6,76$ ) légèrement plus faible que celle trouvée pour la prométone ( $\log K_{1 2 0} = 7,06$ ). Les résultats suggèrent que l'on ait dans les deux cas, PR et PROH, le même mode de complexation c'est-à-dire deux molécules de ligands liées à un seul ion cuivrique. L'existence des deux liaisons  $Cu-N$  est confirmée par les paramètres spectroscopiques ( $g_{II} = 2,389$ ,  $A_{II} = 150 G$  et  $\lambda = 690 nm$ ,  $\epsilon = 60 l. mole^{-1} cm^{-1}$ ).

Lorsque le  $pH$  est supérieur à  $6$ ,  $Cu(HL)_2$  se déprotone ( $pK_{1 2 1} = 6,01$ ) et les espèces  $CuL_2H$  (1 2 1) et  $CuL_2H_{-1}$  (1 2 -1) apparaissent. Au delà de  $pH = 7,5$ , l'excès de cuivre non complexé se trouve sous forme de  $Cu(OH)_2$ .

Le groupement hydroxyle de l'hydroxypropazine est a priori un site favorable pour la complexation. Son intervention pourrait expliquer la formation des complexes 1 2 1 et 1 2 -1. Cependant dans notre cas l'existence de liaisons  $Cu-O$  conduit à la formation de cycles à quatre atomes, coordination plutôt défavorable pour l'ion  $Cu(II)$ .

La prométryne se complexe avec le cuivre de la même manière que PR et PROH. Sa constante d'acidité  $pK_a = 4,29$  est très proche de celle de la prométone ( $4,39$ ). La prométryne forme deux espèces majeures  $CuL_2$  et  $CuL_2H_{-1}$ . Le complexe  $CuL_2$  avec une bande de transition  $d-d$  à  $670 nm$  pour  $\epsilon = 80 l. mole^{-1} cm^{-1}$  et des paramètres  $g_{II} = 2,388$  et  $A_{II} = 153 G$ , est une espèce

avec deux atomes d'azote liés au cuivre. La valeur de la constante de formation de  $\text{CuL}_2$  ( $\log \beta_{120} = 6,90$ ) indique que le complexe est fixé de façon monodentale à l'ion cuivrique.

L'amétryne et le terbutryne diffèrent de la prométryne par la nature des substituants en position  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_4$ . Les constantes d'acidité de ces trois s-triazines sont voisines. Cependant, contrairement au cas de PY, les phénomènes de complexation de AY et TY avec le cuivre en solution aqueuse sont très faibles, voire inexistantes (figure 39 - courbe A et figure 40 - courbe A). Par contre les résultats de la spectroscopie électronique montrent que AY et TY se complexent, même faiblement avec Cu(II) dans le méthanol. La formation de complexes dans le méthanol alors qu'elle n'existe pas en solution aqueuse, s'explique par la plus grande solubilité de AY et TY dans le méthanol, ceci pouvant favoriser la réaction  $\text{Cu} + 2\text{LH} \longrightarrow \text{CuL}_2 + 2\text{H}^+$ .

La propazine possède une constante d'acidité ( $\text{pK}_a = 2,0$ ) considérablement plus petite que celle des autres s-triazines précédemment étudiées. Le caractère acide marqué de PZ peut expliquer le fait qu'aucun complexe Cu - PZ ne se forme en solution comme l'indiquent les études potentiométriques et spectroscopiques.

PR, PROH, PY et PZ possèdent les mêmes groupements  $\text{R}_1 = \text{R}_2$  et un substituant  $\text{R}_3$  différent. A part PZ qui ne complexe pas avec l'ion Cu(II), les systèmes cuivre - s-triazines sont assez semblables. L'affinité à la complexation, bien que proche pour les trois herbicides, permet d'établir le classement suivant :  $\text{PY} > \text{PR} > \text{PROH}$ .

La molécule de prométryne est symétrique  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , celles de TY  $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$  et de AY  $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  sont dissymétriques. La première se complexe avec le cuivre, les deux autres pas. Les résultats potentiométriques en solution aqueuse montrent l'influence prépondérante de la symétrie de la molécule de s-triazines. Nous n'avons pas dans l'état actuel de nos travaux d'explication à ce phénomène.

### C - Conclusion

La potentiométrie et la spectroscopie électronique ont permis d'une part de déterminer les constantes d'acidité de la prométone, l'hydroxypropazine, la propazine, la prométryne, la terbutryne et l'amétryne et d'autre part d'étudier leur complexation avec l'ion cuivrique.

PR, PROH et PY forment entre pH = 4 et 7,5 des complexes relativement stables.  $\text{CuL}_2$  est l'espèce majeure. Les constantes de formation des complexes formés en solution ont été déterminées. L'azote du cycle  $\text{N}_1$  ou  $\text{N}_5$  assure la liaison cuivre-ligand. La participation, si toutefois elle existe, des autres atomes de la molécule de ligand, est très faible. Ce résultat est en accord avec les récentes études cristallographiques sur des systèmes similaires.

Un classement d'affinité à la complexation des trois s-triazines laisse apparaître que PY est un peu plus complexante que PR et PROH.

La propazine ne se complexé pas avec le cuivre, certainement en raison de la présence du radical  $\text{R}_3 = -\text{Cl}$ .

La terbutryne et l'amétryne en solution aqueuse sont très peu complexantes, ceci pouvant s'expliquer par la dissymétrie de la molécule.

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE LA NATURE DU METAL POUR

LES SYSTEMES METAL - D-GLUCOSAMINE

A ce stade du travail, nous avons étudié des systèmes ne contenant qu'un seul type d'ion métallique, Cu(II). Dans un but de comparaison, il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude de systèmes faisant intervenir d'autres métaux de transition. Notre choix s'est porté sur le nickel(II) et le cobalt(II) complexés par la D-glucosamine. Cette dernière a été préférée aux s-triazines car plus complexante.

Dans la littérature, nous n'avons relevé que deux travaux relatifs à l'étude de la complexation de métaux par la D-glucosamine. En 1965 Tamura et Coll (25) utilisent les techniques potentiométriques et spectroscopiques. Signalons que les résultats expérimentaux sont exploités avec des méthodes de calculs anciennes. Récemment, Genchev et Coll (27) déterminent, à partir de mesures spectroscopiques UV, les constantes de formation des complexes formés. Les deux auteurs mettent en évidence pour Cu(II), Ni(II) et Co(II) et Fe(III) deux espèces ML et ML<sub>2</sub>.

Dans ce chapitre, nous examinerons successivement les systèmes Ni(II) - D-glucosamine et Co(II) - D-glucosamine. Les moyens d'investigation sont la potentiométrie, la spectroscopie électronique et le dichroïsme circulaire. L'exploitation des résultats potentiométriques est réalisée conjointement avec les programmes FICS et SUPERQUAD.

La comparaison des résultats obtenus pour Cu(II), Ni(II) et Co(II) achèvera ce chapitre.

A - Système Ni(II) - D-glucosamine

1 - Résultats expérimentaux

a - Potentiométrie

Les courbes de neutralisation (figure 41) sont enregistrées pour des rapports  $\frac{[GA]}{[Ni(II)]}$  compris entre 5 et 20. Les valeurs des constantes de formation des complexes sont calculées à l'aide des programmes FICS et SUPERQUAD (tableau XI). Les deux complexes majeurs  $NiL_2$  et  $NiL_2H_{-2}$  sont communs aux deux méthodes de calcul. Seul FICS conserve l'espèce minoritaire  $NiL_2H_{-1}$ . Les courbes de répartition des espèces obtenues par FICS sont représentées sur la figure 42.

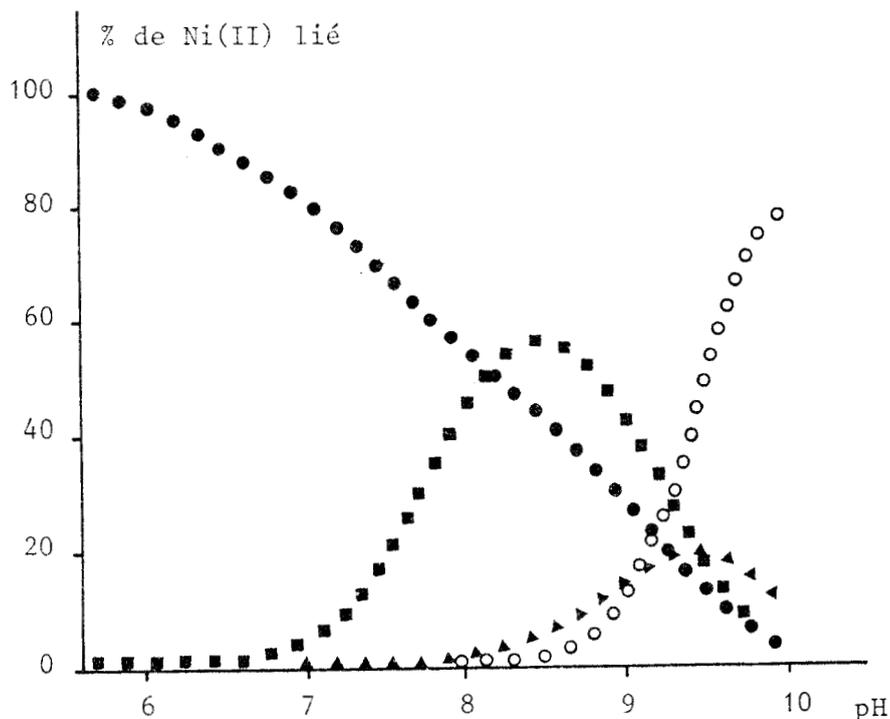
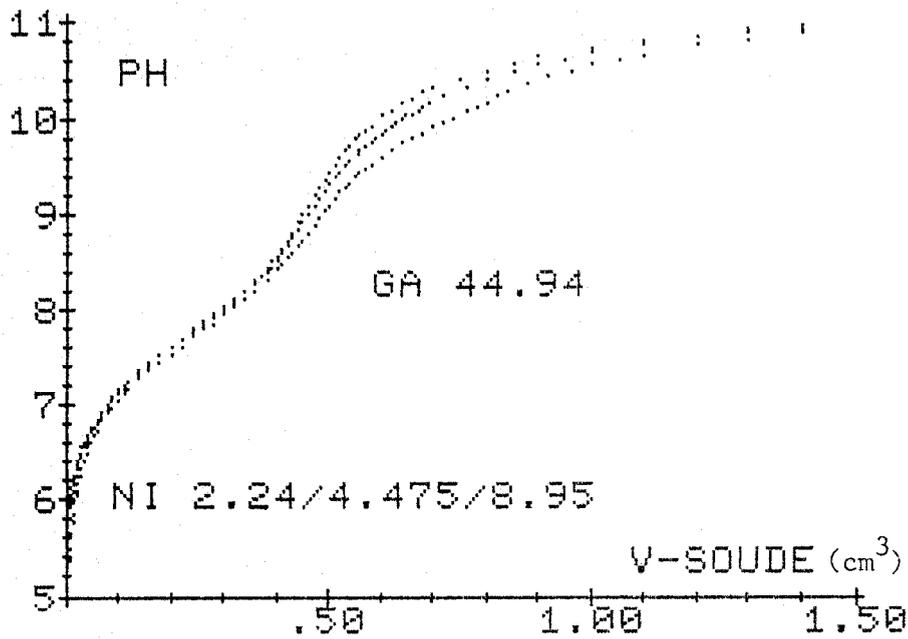
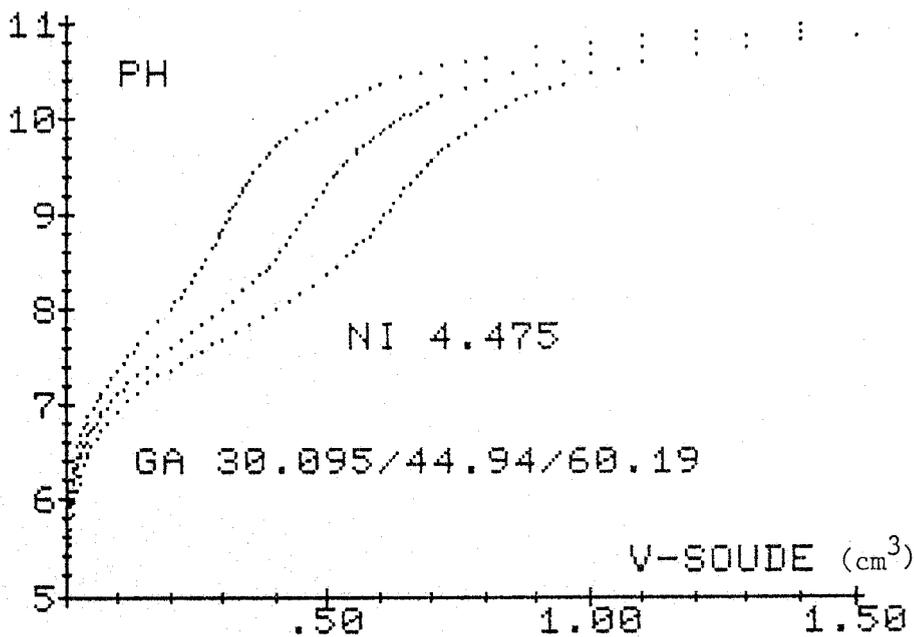


Figure 42 - Répartition des espèces formées pour le système Ni(II) - GA

(●) 1 0 0 - (■) 1 2 0 - (▲) 1 2 -1 - (○) 1 2 -2



Courbe a



Courbe b



Figure 41 - Courbes de neutralisation de la D-glucosamine en présence de Ni(II)

Courbe a Variation de métal

Courbe b Variation de ligand

p q r	log $\beta_{pqr}$ FICS	log $\beta_{pqr}$ SUPERQUAD
1 2 0	6,43	6,73
1 2 -1	- 3,03	
1 2 -2	- 12,13	- 11,58

Tableau XI - Constantes de formation des complexes  $Ni_p(GA)_qH_r$

b - Spectroscopie

Les deux études spectroscopiques sont conduites par un rapport  $\frac{[GA]}{[Ni(II)]}$  voisin de 5.

b-1 - Spectroscopie UV

Le spectre électronique caractéristique de l'ion Ni(II) hexahydraté de symétrie octaédrique présente trois bandes d'absorption. Elles sont centrées respectivement sur 1160 nm ( $\epsilon = 2 \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), sur 650 nm ( $\epsilon = 2 \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) et sur 390 nm ( $\epsilon = 5 \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

En présence de D-glucosamine, la complexation débute vers pH = 5,8. On observe alors un déplacement des longueurs d'onde des maxima d'absorption et une augmentation des coefficients  $\epsilon$  (tableau XII). La différence d'énergie observée pour la première transition d - d qui se déplace de 1160 à 1040 nm, suggère que l'ion nickel est lié à deux atomes d'azote (68-69).

Dans la zone de pH de 3 à 10,5, on observe toujours les trois bandes d'absorption qui caractérisent la structure octaédrique du métal.

b-2 - Dichroïsme circulaire

La figure 43 représente les spectres dichroïques du système Ni(II) - D-glucosamine à différents pH. Pour pH = 6,67 - 7,7 et 8,4, on observe pour la bande de transition d - d trois effets Cotton importants, deux négatifs

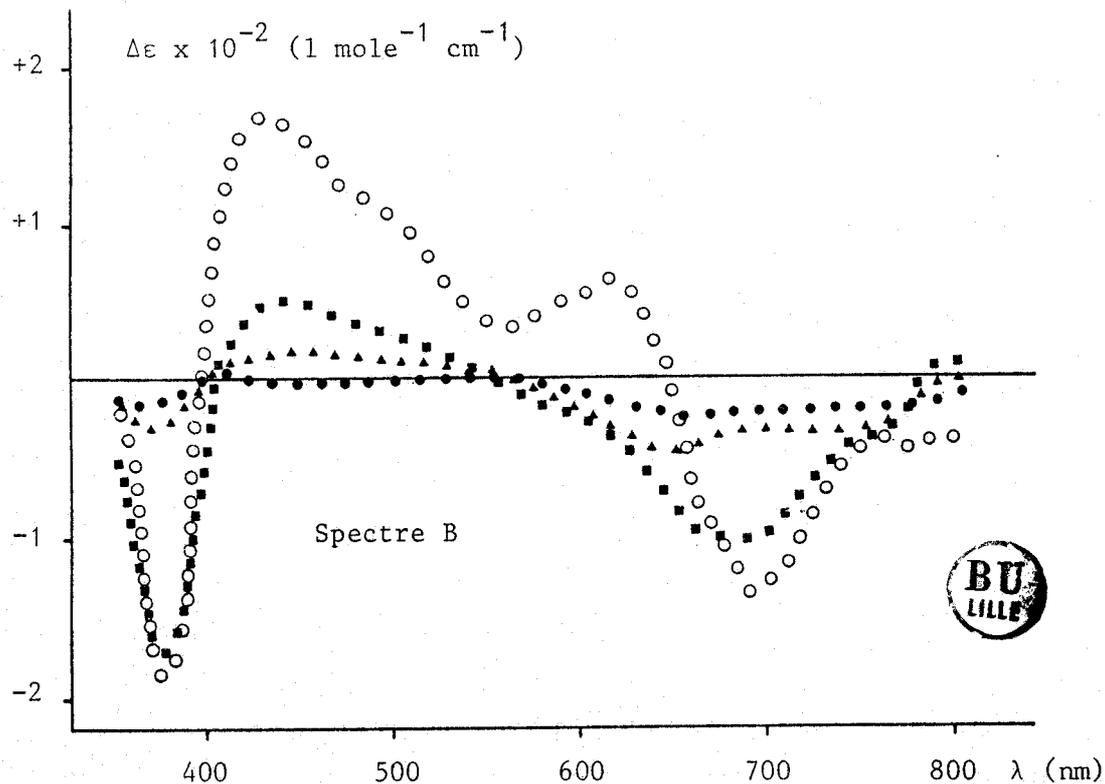
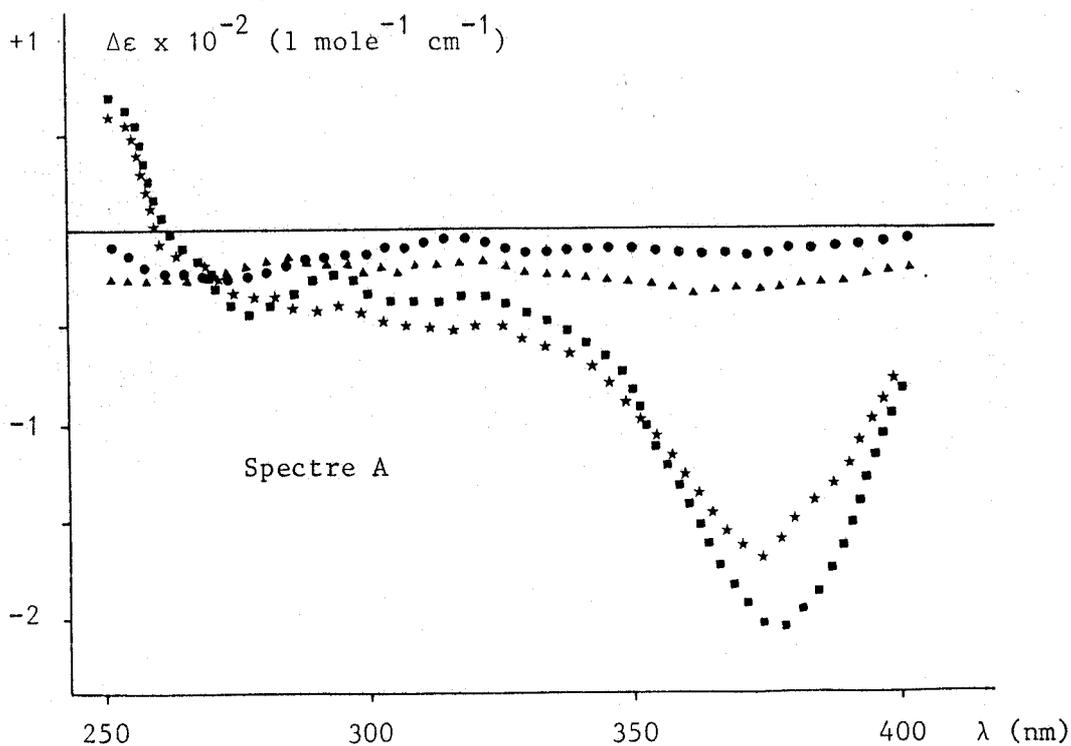


Figure 43 - Dichroïsme circulaire des solutions Ni(II) - D-glucosamine dans la région des transitions  $d-d$  (A) et de transfert de charge (B) en fonction du pH

Spectre A : (●) 5,33 - (▲) 7,70 - (★) 8,4 - (■) 9,0

Spectre B : (●) 6,67 - (▲) 6,70 - (■) 8,4 - (○) 9,0

à 375 nm et 700 nm et un positif à 440 nm. Un quatrième effet apparaît à 250 nm dans la zone de transfert de charge. A pH = 9 un effet Cotton supplémentaire se manifeste à 620 nm ( $\Delta\epsilon = +6 \cdot 10^{-3} \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

	$\lambda \text{ max}$ (nm)	$\epsilon$ $\text{l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
pH = 5,8	1160	2
	650	2
	390	5
pH = 8,2	1048	4,5
	637	5
	380	11
pH = 10,5	1040	7
	625	8
	380	18

*Tableau XII - Variation du spectre d'absorption électronique de Ni(II) en présence de D-glucosamine en fonction du pH*

## 2 - Discussion

La complexation devient effective à partir de pH = 6,5. Le complexe  $\text{Ni(GA)}_2$  est l'espèce majeure aux environs de pH = 8,5 ( $\approx 60\%$ ). La faible valeur de sa constante de formation ( $\log \beta_{120} = 6,43$  pour FICS et 6,73 pour SUPERQUAD) suggère que Ni(II) est uniquement lié à l'atome d'azote des groupements amines de deux molécules de D-glucosamine. Ce caractère monodentate du complexe est confirmé par l'énergie de la bande de transition d - d à 1040 nm ( $\epsilon = 7 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) et par l'augmentation des effets Cotton à 700, 440 et 375 nm.

Au delà de pH = 8,5, la déprotonation de  $\text{Ni}(\text{GA})_2$  conduit aux espèces  $\text{Ni}(\text{GA})_2\text{H}_{-1}$  ( $\approx 20\%$  à pH = 9,5) et  $\text{Ni}(\text{GA})_2\text{H}_{-2}$  ( $\approx 75\%$  à pH = 9,9). La formation de l'espèce minoritaire  $1\ 2\ -1$  implique l'intervention du groupement hydroxyle d'une molécule de D-glucosamine et forme ainsi un chélate (N,O).

Le complexe  $1\ 2\ -2$  contient deux cycles (N,O) issus de la déprotonation des groupements OH de deux molécules de sucre aminé.

L'intervention des groupements hydroxyles pour les espèces  $1\ 2\ -1$  et  $1\ 2\ -2$  est confirmée par les changements des spectres dichroïques entre pH = 8,4 et 10. La formation de  $\text{Ni}(\text{GA})_2\text{H}_{-2}$  est accompagnée d'un effet Cotton positif à 620 nm ( $\Delta\epsilon = +6 \cdot 10^{-3} \text{l mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) et d'une augmentation importante de l'effet centré à 440 nm,  $\Delta\epsilon$  croît de  $+0,5 \cdot 10^{-2}$  à  $+1,7 \cdot 10^{-2}$  lorsque le pH augmente de 8,4 à 9.

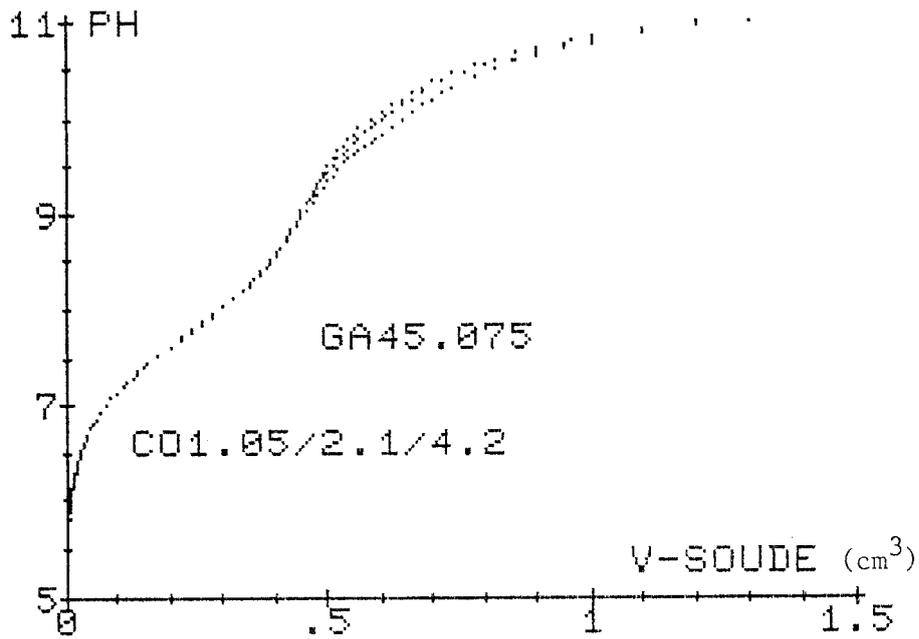
La comparaison des résultats obtenus par FICS et SUPERQUAD (tableau XI) fait apparaître quelques divergences. L'espèce mineure  $1\ 2\ -1$  n'est pas conservée par SUPERQUAD, l'explication tient dans le fait que le pourcentage de cette espèce est faible par rapport à celui des deux autres. Les valeurs des constantes de formation des complexes  $\text{Ni}(\text{GA})_2$  et  $\text{Ni}(\text{GA})_2\text{H}_{-2}$  sont relativement proches.

## B - Système Co(II) - D-glucosamine

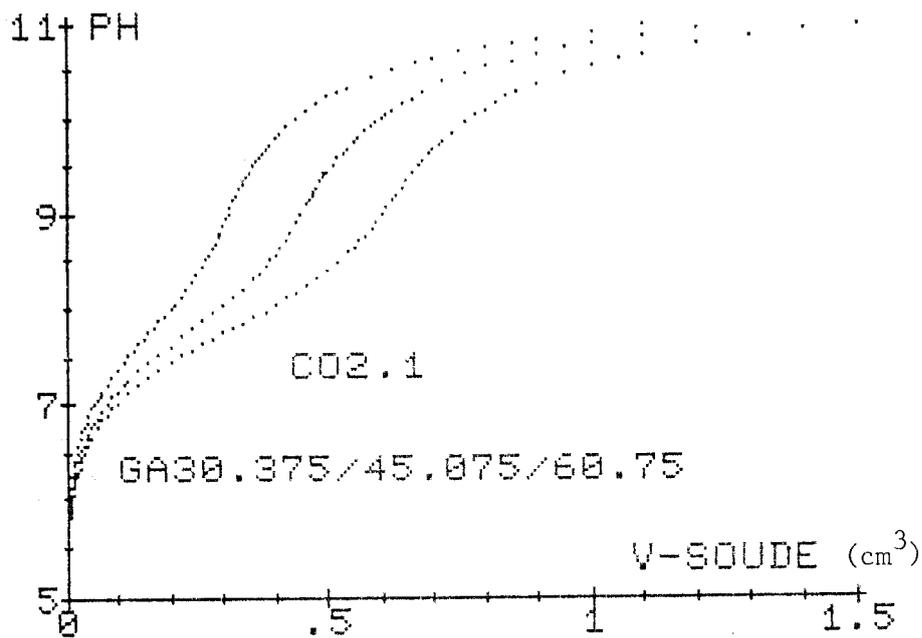
### 1 - Résultats expérimentaux

#### a - Potentiométrie

Les données expérimentales (figure 44) sont exploitées à l'aide des programmes FICS et SUPERQUAD. Les courbes de pourcentage de formation des complexes (figure 45), obtenues avec FICS, montrent l'existence de trois complexes  $\text{Co}(\text{GA})_2$ ,  $\text{Co}(\text{GA})_2\text{H}_{-1}$  et  $\text{Co}(\text{GA})_2\text{H}_{-2}$ . Les constantes de formation sont reportées dans le tableau XIII.



Courbe a



Courbe b

Figure 44 - Courbes de neutralisation de la D-glucosamine en présence de Co(II)

Courbe a - Variation de métal

Courbe b - Variation de ligand

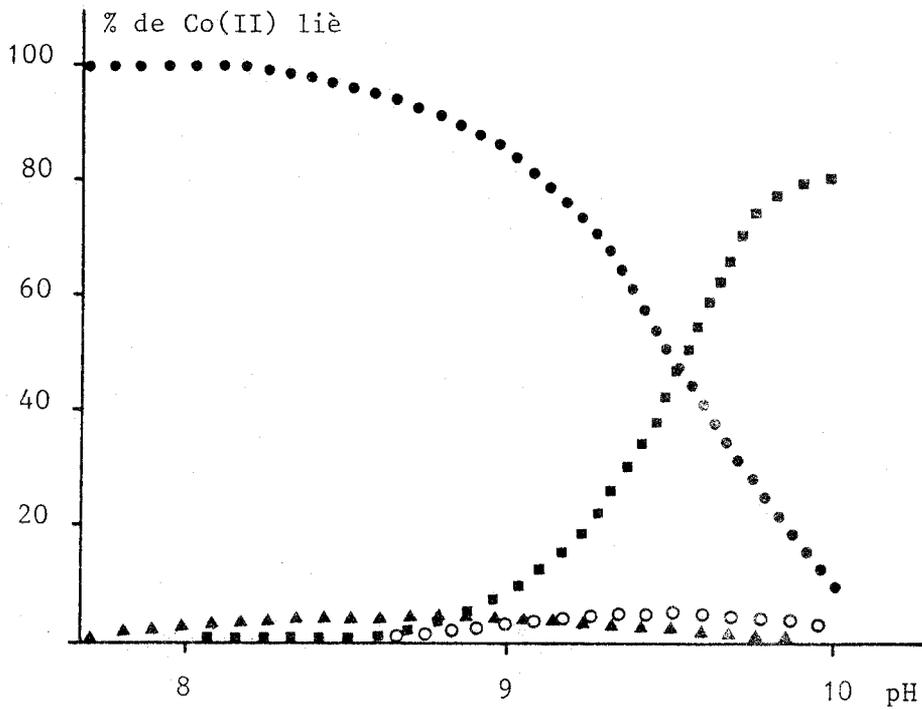


Figure 45 - Répartition des espèces formées pour le système Co(II) - GA

(●) 1 0 0 - (▲) 1 2 0 - (○) 1 2 -1 - (■) 1 2 -2

p q r	log $\beta_{pqr}$ FICS	log $\beta_{pqr}$ SUPERQUAD
1 2 0	4,09	
1 2 -1	- 3,89	
1 2 -2	-13,08	- 12,2



Tableau XIII - Constantes de formation des complexes  $Co_p(GA)_p H_r$

b - Spectroscopie

Le rapport  $\frac{[GA]}{[Co(II)]}$  est de l'ordre de 5 pour cette étude.

b-1 - Spectroscopie UV

Le spectre UV de l'ion  $\text{Co(II)}$ ,  $6 \text{ H}_2\text{O}$  de symétrie octaédrique montre une bande unique d'absorption à 510 nm avec un coefficient d'absorption molaire de  $5 \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . En présence de D-glucosamine, entre pH 7 et 9, on observe peu de changement dans l'allure du spectre : déplacement de la longueur d'onde de 510 à 505 nm et variation de  $\epsilon$  de 5 à  $10 \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Les seuls enseignements que nous pouvons tirer de cette étude sont que la complexation entre Co et GA existe et que le cobalt conserve sa symétrie octaédrique.

b-2 - Dichroïsme circulaire

Les spectres dichroïques sont enregistrés entre 200 et 800 nm pour différents pH (figures 46 - 47). Dans la zone spectrale des transitions d - d entre pH 6 et 7,7 on observe quatre effets Cotton à 640, 560, 500 et 460 nm et pour des pH supérieurs à 7,7 l'effet centré à 500 nm disparaît alors que l'intensité des autres croît fortement. Les deux effets Cotton à 220 et 260 nm correspondent au transfert de charge  $\text{NH}_2 \rightarrow \text{Co(II)}$ .

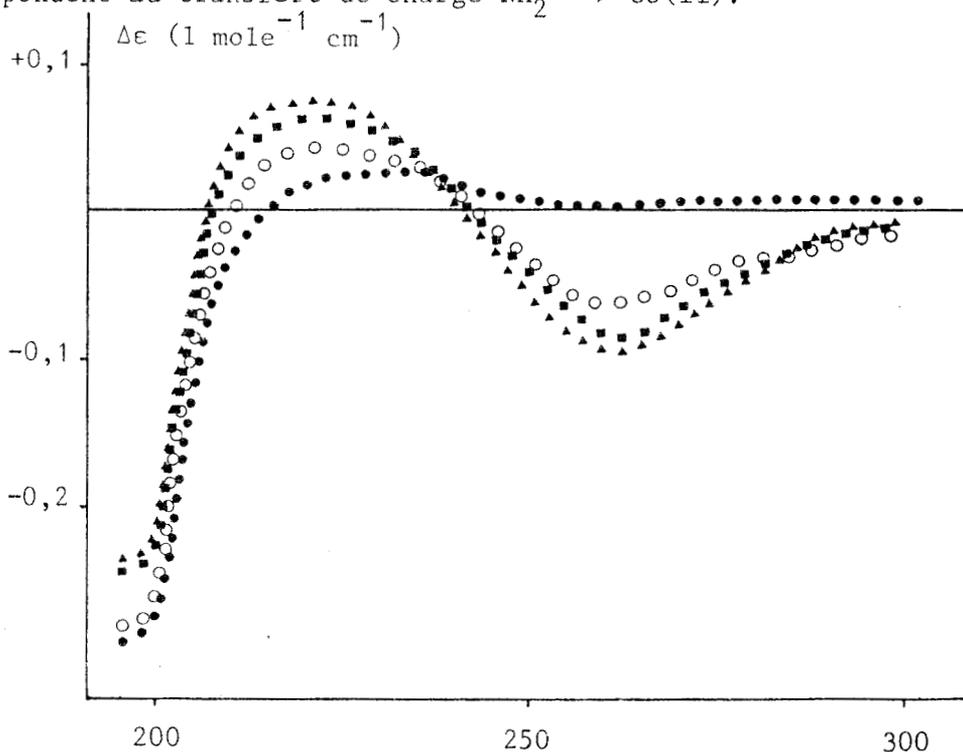


Figure 46 - Spectres dichroïques du système  $\text{Co(II)} - \text{GA}$  dans la région de transfert de charge en fonction du pH

(●) 8,1 - (○) 8,9 - (■) 9,3 - (▲) 10,4

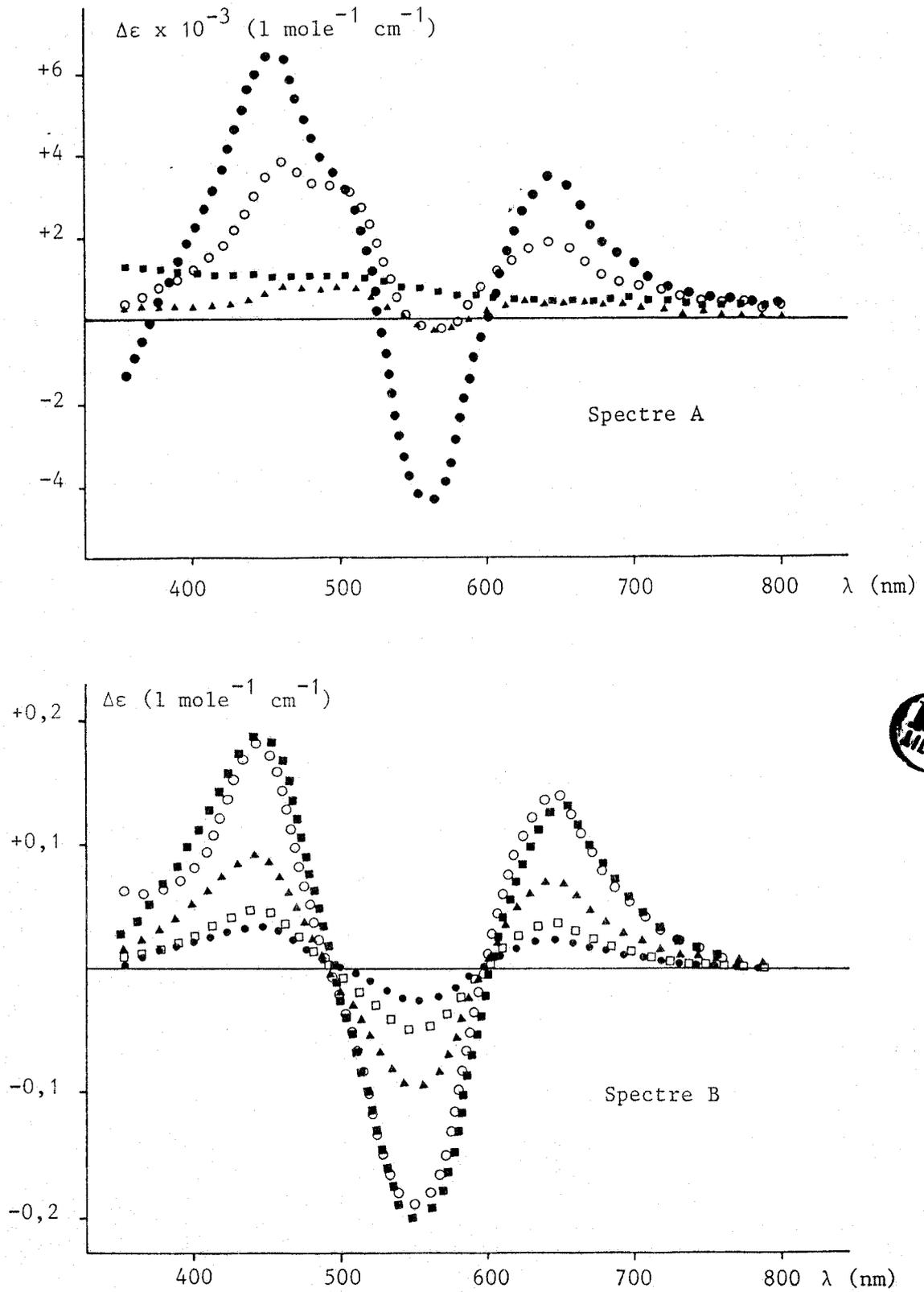


Figure 47 - Spectres dichroïques du système Co(II) - GA dans la région des transitions d - d en fonction du pH

Spectre A : (▲) 4,49 - (■) 6,33 - (○) 7,0 - (●) 7,68

Spectre B : (●) 7,75 - (□) 8,0 - (▲) 8,24 - (○) 8,71 - (■) 9,35

2 - Discussion

La complexation débute vers pH = 7,5. L'existence de l'espèce 1 2 0 dont le pourcentage n'excède pas 5 % est confirmée par l'apparition de l'effet Cotton à 500 nm ( $\Delta\epsilon = +3,5 \cdot 10^{-3} \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Dans la presque totalité de la zone de pH étudiée le complexe  $\text{Co(GA)}_2\text{H}_{-2}$  est majoritaire (85 % à pH = 9,9). L'évolution des absorbances dichroïques différentielles (par exemple pour  $\lambda = 460 \text{ nm}$ ,  $\Delta\epsilon = + 6,5 \cdot 10^{-3}$  à pH = 7,8 et  $\Delta\epsilon = + 0,19$  par pH = 9,35) montre l'existence de cette seule espèce. Le métal est fixé à deux molécules de D-glucosamine par l'intermédiaire des groupements amines et hydroxyles.

Les complexes  $\text{Co(GA)}_2$  et  $\text{Co(GA)}_2\text{H}_{-1}$  sont implicitement rejetés par SUPERQUAD du fait de leur faible pourcentage de formation. Ce rejet influe sur la valeur  $\log \beta_{1\ 2\ -2}$ .

C - Comparaison des systèmes métal - D-glucosamine

Dans le tableau XIV, sont regroupées les valeurs des constantes de formation calculées avec FICS pour les trois systèmes Cu(II) - GA, Ni(II) - GA et Co(II) - GA. Pour les trois métaux les complexes majoritaires sont les espèces 1 2 0 et 1 2 -2. L'ordre des stabilités des complexes  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$  est en accord avec celui observé par Irving et Williams (70).

	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)
$\log \beta_{1\ 1\ 0}$	3,06		
$\log \beta_{1\ 2\ 0}$	8,76	6,43	4,09
$\log \beta_{1\ 2\ -1}$	0,83	- 3,03	- 3,89
$\log \beta_{1\ 2\ -2}$	- 5,82	- 12,13	- 13,08

Tableau XIV - Constantes de formation des complexes  $M_p(\text{GA})_q\text{H}_r$

(M = Cu(II), Ni(II) et Co(II))

Les pH de début de complexation sont différents dans les trois systèmes pH = 5,4 pour Cu(II) - GA, pH = 6,5 pour Ni(II) - GA et pH = 7,5 pour Co(II) - GA. La D-glucosamine se complexe plus facilement avec le cuivre qu'avec le cobalt.

Les résultats spectroscopiques montrent que les ions métalliques possèdent une structure octaédrique. Pour les complexes  $ML_2$  le site de complexation est l'azote du groupement amine. L'existence des espèces déprotonées  $ML_2H_{-2}$  implique l'intervention des groupements hydroxyles avec formation de deux cycles (N,O).

Contrairement à Tamura (25) et Genchev (27), nous n'observons pas le complexe 1 1 0 sauf dans le cas du cuivre où il apparaît comme minoritaire. Par ailleurs, ces auteurs ne signalent pas l'existence d'espèces déprotonées alors que  $Co(GA)_2H_{-2}$  est l'espèce majoritaire pour le système Co(II) - GA.

## CONCLUSION

Ce travail contribue à la connaissance des mécanismes d'absorption des s-triazines par les plantes. La potentiométrie est la principale méthode d'investigation utilisée pour nos travaux de complexation. Nous avons développé une technique expérimentale et des moyens de calcul testés par l'étude du système Ni(II) - glycine qui fait référence dans ce domaine. La spectroscopie ultraviolette, le dichroïsme circulaire et la résonance paramagnétique électronique interviennent pour caractériser l'environnement chimique entourant l'ion métallique complexé.

Dans une première partie, nous avons étudié le système ternaire cuivre(II) - prométone - D-glucosamine en solution aqueuse à 25° C. L'étude préalable des deux systèmes binaires cuivre(II) - prométone et cuivre(II) - D-glucosamine s'est révélée nécessaire.

La prométone, herbicide de la famille des s-triazines, se complexe avec le cuivre(II) dans une zone de pH comprise entre 4 et 7,5, pour former deux espèces majeures relativement stables  $\text{Cu}(\text{PR})_2$  et  $\text{Cu}(\text{PR})_2\text{H}_{-1}$ . L'ion cuivrique se fixe sur un atome d'azote  $\text{N}_1$  (ou  $\text{N}_5$ ) du cycle aromatique de la

molécule de s-triazine. Le cuivre(II) n'est jamais totalement complexé par la prométone même pour des rapports  $\frac{\text{PR}}{\text{Cu(II)}}$  élevés.

La D-glucosamine, sucre aminé simple, apparaît comme un bon agent complexant vis-à-vis du cuivre(II) dès pH = 5,4. Les complexes majeurs pour le système Cuivre(II) - D-glucosamine sont  $\text{Cu(GA)}_2$ ,  $\text{Cu(GA)}_2\text{H}_{-2}$  et  $\text{Cu(GA)}_2\text{H}_{-3}$ . Pour l'espèce  $\text{Cu(GA)}_2$  le site de complexation est l'azote du groupement aminé de la molécule de D-glucosamine. L'existence des espèces déprotonées obtenues à partir de  $\text{CuL}_2$  implique la participation des groupements hydroxyles avec formation de chélates à cinq chaînons très stables.

Une étude statistique du système ternaire cuivre(II) - prométone - D-glucosamine indique pour le complexe  $\text{Cu(PR)(GA)}$  une forte probabilité d'existence. L'étude expérimentale du système montre, dans la zone de pH comprise entre 5,5 et 9, la cohabitation des complexes  $\text{Cu(PR)}_2$ ,  $\text{Cu(GA)}_2$ ,  $\text{Cu(PR)(GA)}$  et  $\text{Cu(PR)(GA)H}_{-1}$ . L'espèce mixte  $\text{Cu(PR)(GA)}$  se forme à partir de  $\text{Cu(PR)}_2$  et  $\text{Cu(GA)}_2$ . Le complexe  $\text{Cu(PR)(GA)H}_{-1}$  résulte simultanément de la déprotonation de  $\text{Cu(PR)(GA)}$  et de la réaction entre  $\text{Cu(PR)}_2\text{H}_{-1}$  et  $\text{Cu(GA)}_2\text{H}_{-1}$ .

Les complexes ternaires obtenus sont stables et prépondérants dans l'intervalle de pH compris entre 6 et 8 correspondant au milieu naturel. Ils sont donc susceptibles d'intervenir dans le processus d'assimilation des herbicides par les plantes.

La seconde partie de notre travail porte sur l'influence de la nature du ligand pour les systèmes Cu(II) - s-triazines et du métal pour les systèmes métal(II) - D-glucosamine.

Nous avons étudié l'influence du ligand avec six s-triazines. Les valeurs de constante d'acidité des composés, déterminées par potentiométrie et spectroscopie UV, sont fortement influencées par la nature des substituants  $\text{R}_3$ . Par exemple, pKa est de 2,0 pour PZ et 4,50 pour PY. Les chaînes alkyles  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  influent faiblement sur les valeurs des constantes d'acidité.

Pour les s-triazines PROH, PR, PY et PZ qui possèdent les mêmes radicaux  $R_1$  et  $R_2$ , seule la propazine ne se complexe pas avec l'ion cuivrique. Les trois autres herbicides donnent des complexes stables entre pH 4 et 7,5. L'espèce majeure est  $CuL_2$ . Les produits thiométhylés AY et TY sont nettement moins complexants que PY, ceci peut s'expliquer par la dissymétrie de la molécule.

Les cations métalliques pris en considération pour examiner l'influence de la nature du métal dans les phénomènes de complexation avec la D-glucosamine, sont le cobalt(II), le cuivre(II) et le nickel(II). Dans les trois cas, nous observons le même type de complexation. Les complexes majoritaires sont  $ML_2$  et  $ML_2H_{-2}$ . La stabilité des complexes dépend de la nature du métal. Elle décroît suivant l'ordre  $Cu > Ni > Co$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) E.M. SMOLIN et L. RAPOPORT  
S-triazines and derivatives. New York Interscience 1959
- (2) T.M. WARD et J.B. WEBER  
Spectrochimica Acta 25 A, 1167 (1969)
- (3) J.B. WEBER  
Residue Reviews 32, 93 (1976)
- (4) J.POLAK et J. VOLKE  
CESKOSLOV. FARM., 32 (8), 282 (1983)
- (5) D.E. MORELAND, S.S. MALHOTRA, R.H. GRUENHAGEN et E.M. SOKRAII  
Weeds, 17, 556 (1969)
- (6) K.J. VAN OVERBEEK  
Weeds 10, 3, 170 (1964)
- (7) K.M. FITZMAYER, J.G. GEIGER et M.J. VAN DEN AVYLE  
Archives of environmental Contamination and toxicology, 11,  
603 (1982)
- (8) E.P. LICHTENSTEIN, T.T. LIANG et M.K. KOEPPE  
J. of Agri. and Food Chem. 30, 871 (1982)
- (9) C. OLIVAIN et R. BESSIS  
C.R. Soc. Biol. 176, 45 (1982)
- (10) D.J. ROUCHAU et J.A. MEYER  
Res. Rev. 82, 1 (1982)
- (11) V. SOLINAS, C. GESSA, P. MELIS, M.A. FRANCO et M. SABBATINI  
Agrochimica 27 (5-6), 464 (1983)

- (12) P.C. KEARNEY et S.T. KELLOGG  
Pure and Appl. Chem 57 (2), 389 (1985)
- (13) F.J. STEVENSON  
J. of Environmental quality 1 (4), 333 (1972)
- (14) R.J. HANCE  
Can. J. of Soil Sc 49, 357 (1969)
- (15) R.J. HANCE  
C.R. Seminaire Pise (Italie) (1976)
- (16) G. RECK et P. LEIBNITZ  
Cryst. Struct. Comm. 11, 1997 (1982)
- (17) G. RECK, R.G. KRETSCHNER, A. KIRCHEISS et R. BAUWE  
Cryst. Struct. Comm. 11, 1557 (1982)
- (18) G. RECK, A. KIRCHEISS, R. BAUWE et H. SCHRAUBER  
Cryst. Struct. Comm. 11, 1147 (1982)
- (19) G. RECK, G. BANNIER, A. KIRCHEISS et R. BAUWE  
Cryst. Res. and Technol. 18 (10), 1245 (1983)
- (20) G. RECK, A. KIRCHEISS et R. BAUWE  
Cryst. Struct. Comm. 10, 993 (1981)  
Z. Anorg. Allg. Chem. 470, 209 (1980)
- (21) R.A.A. MUZZARELLI et L. SIPOS  
Talanta 18, 853 (1971)
- (22) E.J. HEWETT et E.A. SMITH  
Plant Mineral Nutrition, English Universities, London (1975)

- (23) M.E. FARAGO et I.E.D.A.W. MAHMOUD  
Inorg. Chim. Acta 80, 273 (1983)
- (24) J.M. BREMMER  
"Soil Biochemistry" (Eds A.D. Mc LAREN et G.H. PETERSON),  
M. DEKKER, New York (1967)
- (25) Z. TAMURA et M. MIYAZAKI  
Chem. Pharm. Bull 13 (3), 333 (1965)  
Chem. Pharm. Bull 13 (3), 345 (1965)
- (26) J.W. PARK, M.O. PARK et K.K. PARK  
Bull. Kor. Chem. Soc. 5 (3), 108 (1984)
- (27) M. GENCHEV, S. MANOLOV et S. ZHEKOV  
Koord. Khim. 10 (2), 168 (1984)
- (28) I.G. SAYCE  
Talanta 15, 1397 (1968)
- (29) A. SABATINI, A. VACCA et P. GANS  
Talanta 21, 53 (1974)
- (30) M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI  
Talanta 25, 643 (1978)
- (31) R.J. MOTEKAITIS et A.E. MARTELL  
Can. J. Chem. 60, 2403 (1982)
- (32) A.D. ZUBERBUHLER et T.A. KADEN  
Talanta 29, 201 (1982)

- (33) C. RIGANO, A. DE ROBERTIS et S. SAMMARTANO  
Transition Met. Chem. 10, 1 (1985)
- (34) A. LAOUENAN et E. SUEF  
Talanta 32, 245 (1985)
- (35) P. GANS, A. SABATINI et A. VACCA  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1195 (1985)
- (36) P. DECOCK et J.M. AVEZ  
Actes deuxièmes journées M.I.E.C. (U.S.T.L.) (1985)
- (37) S.N. DEMING et S.L. MORGAN  
Anal. Chem. 278 A, 45 (1973)
- (38) P. DECOCK et B. SARKAR  
A paraître
- (39) B. SARKAR et T.P.A. KRUCK  
Can. J. Chem. 51 (21), 3451 (1973)
- (40) A.B.P. LEVER  
Inorganic electronic Spectroscopy. Elsevier Publishing Compagny  
(1968)
- (41) F.A. COTTON et G. WILKINSON  
Advanced Inorganic Chemistry, 4th edition Wiley Interscience,  
New York
- (42) G. FORMICKA-KOZLOWSKA, H. KOZLOWSKI et B. JEROWSKA-TRZEBIATOWSKA  
Inorg. Chim. Acta 25, 1 (1977)

- (43) H. SIEGEL et R.B. MARTIN  
Chem. Rev. 82, 385 (1982)
- (44) L.D. PETTIT, I. STEEL, G. FORMICKA-KOZŁOWSKA, T. TATAROWSKI et  
M. BATAILLE  
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 3, 535 (1985)
- (45) P. CRABBE  
Application de la dispersion rotatoire optique et du dichroïsme  
circulaire optique en chimie organique, Gauthier-Villars, Paris  
(1968)
- (46) C.G. HAWKINS et C.L. WONG  
Aust. J. Chem. 23, 2237 (1970)
- (47) H. KOZŁOWSKI, J.P. AUBERT, M. GUSSE, P. CHEVAILLIER et M.H. LOUCHEUX-  
LEFEBVRE  
Biopolymers 23, 1241 (1984)
- (48) G. FORMICKA-KOZŁOWSKI, H. KOZŁOWSKI et G. KUPRYSZEWSKI  
Inorg. Chim. Acta 46, 29 (1980)
- (49) P.F. KNOWLES, D. MARSH et H.W.E. RATTLE  
Magnetic Resonance of Biomolecules John Wiley & sons Ed (1976)
- (50) G. GRAN  
Acta Chim. Scand. 4, 559 (1950)
- (51) G. GRAN  
Analyst. 77, 661 (1952)

- (52) E. BOTTARI, A. BRAIBANTI, L. CIAVATTA, A.M. CORRIE, P.G. DANIELE,  
F. DALLAVALLE, M. GRIMALDI, A. MASTROIANNI, G. MORI, G. OSTACOLI,  
P. PAOLETTI, E. RIZZARELLI, S. SAMMARTANO, C. SEVERINI, A. VACCA  
et D.R. WILLIAMS  
Ann. Chim. (Rome), 68, 813 (1978)
- (53) C.E. MELOAN et J. BUTEL  
Anal. Chem., 35 (6), 768 (1963)
- (54) B. VANDORPE, J. LERIVREY, P. DECOCK et B. DUBOIS  
C.R. Acad. Sc. Paris, 301 (7), 475 (1985)
- (55) A. ALBERT et E.P. SERJEANT  
Ionisation constants of acids and bases, John Wiley, New York  
(1962)
- (56) G. MICERA, S. DEIANA, A. DESSI, P. DECOCK, B. DUBOIS et H. KOZLOWSKI  
Inorg. Chim. Acta, 107, 45 (1985)
- (57) R.C. MERCIER, M. BONNET et M.R. PARIS  
Bull. Soc. Chim. Fr., 2926 (1965)
- (58) D. FRIDMAN, M.G. LEVINA et R.I. SOROCHAN  
Zh. Neorg. Khim., 11, 1641 (1966)
- (59) G. BERTHON, M.J. BLAIS, M. PIKTAS et K. HOUNG BOSSA  
J. of Inorg. Biochem., 20, 113 (1984)
- (60) M.S. EL-EZABY, H.M. MARAFIE et S. FAREED  
J. of Inorg. Biochem., 11, 317 (1979)

- (61) G. BROOKES et L.D. PETTIT  
J. Chem. Soc. Dalton, 4, 2 (1976)
- (62) G. FORMICKA-KOZLOWSKA, H. KOZLOWSKI, I.Z. SIEMION, K. SOBCZYK et  
E. NEWROCKA  
J. Inorg. Biochem., 15, 201 (1981)
- (63) P. COCETTA, S. DEIANA, L. ERRE, G. MICRA et P. PIU  
J. Coord. Chem., 12, 213 (1983)
- (64) Y. MARCUS et I. ELIEZER  
Coord. Chem. Rev., 4, 273 (1969)
- (65) H. SIGEL  
Chimia, 21, 489 (1967)
- (66) H. SIGEL  
Angew. Chem. internat. Edit., 14 (6), 394 (1975)
- (67) P. DECOCK, B. DUBOIS, J. LERIVREY, C. GESSA, J. URBANSKA et  
H. KOZLOWSKI  
Inorg. Chim. Acta, 107, 63 (1985)
- (68) M.L. BAIR et E.M. LARSEN  
J. Am. Chem. Soc., 93, 1140 (1971)
- (69) H. KOZLOWSKI  
Inorg. Chim. Acta, 31, 135 (1978)
- (70) H. IRVING et R.J.P. WILLIAMS  
J. Chem. Soc., 3192 (1953)



## Résumé

=====

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la complexation du système ternaire cuivre(II) - prométone - D-glucosamine en solution aqueuse dans le but de comprendre le mécanisme d'assimilation des herbicides par les plantes. L'étude préliminaire des systèmes binaires Cu(II) - prométone et Cu(II) - D-glucosamine s'est avérée nécessaire.

Nous avons mis en oeuvre une technique potentiométrique et développé des programmes de traitement de données expérimentales. Les résultats potentiométriques sont corroborés par différentes techniques spectroscopiques qui précisent la nature des liaisons impliquées dans les complexes.

La prométone (PR), herbicide de la famille des s-triazines, conduit avec l'ion cuivrique à la formation d'un complexe stable de type  $CuL_2$ .

Avec la D-glucosamine (GA), sucre aminé simple, nous avons mis en évidence des complexes du type  $CuL_2$  et  $CuL_2H_{-2}$ .

L'étude du système ternaire Cu(II) - PR - GA montre la formation du complexe mixte  $Cu(PR)(GA)$ , très stable dans la zone des pH neutres. L'herbicide préalablement complexé avec le cuivre(II) peut réagir avec les sucres aminés présents dans les parois cellulaires des plantes et faciliter son assimilation.

D'autre part, nous avons étudié l'influence des substituants de la molécule de 1, 3, 5 s-triazines dans sa complexation avec Cu(II) et l'influence de la nature du métal sur les phénomènes de coordination avec la D-glucosamine.

### Mots-clés

Complexation

Complexe ternaire

Herbicide

Sucre aminé

S-triazine

D-glucosamine

Cuivre(II)

Nickel(II)

Cobalt(II)

Potentiométrie

Spectroscopie UV visible

Dichroïsme circulaire

Résonance paramagnétique électronique

