

50376

1985

59

N° d'ordre : 8

50376

1985

59

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Abdennbi LEKCHIRI

**ETUDE DE LA COMPLEXATION DE POLYMERES
HYDROSOLUBLES PORTEURS D'AMINO-ACIDES,
AVEC DES METAUX DE TRANSITION.**



Soutenue le 4 juillet 1985 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	Président :	M.	A. LABLACHE-COMBIER
	Rapporteurs :	Mme	J. FRANÇOIS
		M.	B. SEBILLE
	Examineurs :	Mme	J. MORCELLET-SAUVAGE
		MM.	C. LOUCHEUX
			M. MORCELLET
			M. WOZNIAK

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierré	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Michéline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie Inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie Infrarouge et Raman
Chimie Inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

à mes parents,

à mes frères et soeurs,

à ma femme, Houria

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

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

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

Madame J. FRANCOIS, Directeur de Recherches au C.N.R.S. (Centre de Recherches sur les Macromolécules à Strasbourg), m'a fait l'honneur d'examiner ce travail et participer au Jury. Qu'elle veuille accepter mes vifs remerciements.

Je remercie **Monsieur B. SEBILLE**, Professeur à l'Université du Val de Marne, d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de participer au Jury.

Je suis également heureux de remercier **Madame J. MORCELLET-SAUVAGE**, Assistante à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I. Ses conseils, ses suggestions et son aide m'ont été un apport des plus profitables pour mener à bien ce travail.

Monsieur M. WOZNIAK, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE I, m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie du Jury de cette thèse. Qu'il veuille accepter mes vifs remerciements.

Monsieur M. MORCELLET, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, m'a initié à la recherche et veillé sur ma formation de chercheur. Ses conseils, son aide, ses encouragements et son dynamisme m'ont été précieux pour le développement de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance et mes remerciements sincères.

Je remercie, tout particulièrement **Madame A.M. CAZE** pour la réalisation des dosages potentiométriques et les reproductions des schémas, ainsi que **Madame M.P. HILDEBRAND** pour son aide lors des mesures de dichroïsme circulaire.

Je remercie également **Madame M. SENA** qui a réalisé avec soin la dactylographie de ce mémoire, **Madame L. SAINLEGER** et **Madame G. THOMAS** qui se sont chargées de son impression, **Monsieur P. LECLERCO** pour son aide technique.

Que mes camarades et amis du Laboratoire trouvent ici, l'assurance de ma très grande sympathie, et, tout particulièrement **Costas METHENITIS**.

GLOSSAIRE

--0000000--

Gly-gly	: peptide glycine-glycine
ϵ NML	: N.méthacryloyl-L-lysine
D.S.S.	: diméthyl-2,2 sila-2 pentane sulfonate-5 de Na
ϵ NIBL	: N.isobutyroyl L-lysine
NMA _{sn}	: N.méthacryloyl-L-asparagine
NIBA _{sn}	: N.isobutyroyl-L-asparagine
P ϵ NML	: poly P ϵ N-méthacryloyl-L-lysine
PNMA _{sn}	: poly N.méthacryloyl-L-asparagine
AIBN	: α, α' 2 bis isobutyronitrile
K	: constante d'équilibre
K_a	: constante de dissociation apparente pour un polymère
B_{av}	: constante moyenne de formation pour un polymère
\bar{n}	: nombre moyen de ligands liés à un métal
ΔS	: variation d'entropie
ΔH	: variation d'enthalpie
ΔG	: variation d'enthalpie libre
Q	: chaleur de réaction
R	: rapport [ligand]/[métal]
$M_p H_q L_r$: formule stoechiométrique d'un complexe du métal M avec le proton H et le ligand L. q peut être négatif si certains protons normalement non ionisables sont ionisés en présence de métal.
pqr	: constante de formation d'un complexe $M_p H_q L_r$ à partir de ses éléments M, H et L.

TABLE DES MATIERES

--0000000--

	pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MONOMERES, MOLECULES MODELES ET DES POLYMERES	
A - MODELE ET MONOMERE A BASE DE LYSINE	6
1 - Synthèse et caractérisation du monomère N.méthacryloyl- L-lysine (εNML)	6
2 - Synthèse et caractérisation de la molécule modèle N-isobutyroyl-L-lysine (εNIBL)	8
3 - Mode opératoire (εNIBL, εNML)	9
B - MODELE ET MONOMERE A BASE D'ASPARAGINE	10
1 - Synthèse et caractérisation du monomère N-méthacryloyl-L-asparagine (NMA _{sn})	10
2 - Synthèse et caractérisation de la molécule modèle N-isobutyroyl-L-asparagine (NIB _{Asn})	12
3 - Mode opératoire (NMA _{sn} , NIB _{Asn})	13
C - POLYMERES	14
1 - Synthèse du polymère : Polyméthacryloyl-L-lysine (PεNML)	15
2 - Synthèse du polymère : Polyméthacryloyl-L-asparagine (PNMA _{sn})	16
3 - Caractérisation de PεNML et PNMA _{sn}	18

CHAPITRE II
ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MOLECULES MODELES
ET DES POLYMERES
EN PRESENCE OU EN ABSENCE DE METAL COMPLEXANT

Introduction	25
<i>Première partie</i>	
ETUDE POTENTIOMETRIQUE	
Introduction	
<u>I - ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES MOLECULES MODELES</u>	28
A - APPAREILLAGE - PRECAUTIONS OPERATOIRES	28
B - PRINCIPE DU CALCUL DES CONSTANTES	30
1) Constantes du ligand seul (MUPROT)	31
2) Constantes de formation des complexes (MUCOMP)	32
C - DEFINITIONS	32
D - RESULTATS EXPERIMENTAUX	34
1) Système Lysine-cuivre	35
2) Système Gly-gly-Cu et Gly-gly-Ni	37
3) Systèmes ϵ NIBL avec Cu, Ni, Co et Zn	39
4) Système acide N-isobutyroyl diamino-butyrique-cuivre	47
5) Système NIBAsn - cuivre	48
<u>II - ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES POLYMERES</u>	49
Introduction	
A - SYSTEMES $P\epsilon$NML+Cu ET Ni	49
B - SYSTEME PNMA_{sn} + Cu	52

Deuxième partie
ETUDE MICROCALORIMETRIQUE

Introduction	63
<u>I - ETUDE MICROCALORIMETRIQUE DE ϵNIBL AVEC LE CUIVRE ET LE NICKEL</u>	64
A - PRINCIPE DE LA MESURE	64
1) L'élément de mesure	64
2) Montage différentiel	65
3) Cellules de mesure - Mesures	66
B - ETUDE DE ϵNIBL LIBRE ET COMPLEXEE	67
1) Démarche expérimentale	67
a) Chaleurs de dilution	70
b) Chaleur de neutralisation de OH^-	70
c) Chaleurs de protonation et ionisation du ligand	70
d) Chaleur de formation des complexes	71
2) Résultats	72
3) Discussion	75
<u>II - ETUDE MICROCALORIMETRIQUE DE PeNML AVEC LE CUIVRE</u>	78
A - CHALEUR D'IONISATION	78
B - CHALEUR DE COMPLEXATION	78
C - CONCLUSION	79
 <i>Références bibliographiques</i>	 80

CHAPITRE III

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MOLECULES MODELES ET DES POLYMERES EN PRESENCE OU EN ABSENCE DE METAL COMPLEXANT

<u>I - RAPPELS THEORIQUES</u>	85
<u>II - MODE OPERATOIRE</u>	94
<u>III - RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	94
A - SYSTEMES ϵ NIBL-CUIVRE et PϵNML-CUIVRE	94
1) ϵ NIBL seul	94
2) Système ϵ NIBL-cuivre	96
3) P NML seul	105
4) Système P ϵ NML-cuivre	106
Conclusion	114
B - SYSTEMES ϵ NIBL-NICKEL et PϵNML-NICKEL	115
1) Système ϵ NIBL-Nickel	115
2) Système P ϵ NML-Nickel	122
Conclusion	126
C - SYSTEMES NIBAsn-CUIVRE et PNMA_{sn}-CUIVRE	126
1) Système NIBAsn-cuivre	126
2) Système PNMA _{sn} -cuivre	130
Conclusion	137
D - SYSTEMES NIBAsn-Pd et PNMA_{sn}-Pd	137
1) Modèle NIBAsn + Pd ⁺⁺	137
2) Polymère PNMA _{sn} + Pd ⁺⁺	144
Conclusion	149

CHAPITRE IV

ETUDE VISCOSIMETRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE

<u>I - SYSTEME P_nNML-CUIVRE</u>	153
<u>II - SYSTEME PNMA_{sn}-CUIVRE</u>	158
<i>Références bibliographiques</i>	163
CONCLUSION	169

INTRODUCTION

Les métaux de transitions jouent un rôle vital dans les processus biologiques. Par contre certains parmi eux ont un effet nocif. L'activité tumorale du nickel par exemple est bien connue (1-2) ainsi que l'activité antitumorale du dichlorodiamino cis platine (3). Ces substances interagissent avec les protéines et les acides nucléiques (3-6). Les métaux interviennent également dans le métabolisme cellulaire, essentiellement dans le centre actif des métalloenzymes. Certaines réactions enzymatiques font intervenir trois éléments : enzymes-métal-substrat. Dans certains cas, les métaux sont des inhibiteurs des réactions enzymatiques, par exemple Fe^{++} et Cu^{++} vis-à-vis de la tyrosine décarboxylase (7). Certains sont au contraire des activateurs comme par exemple Mn^{++} , Co^{++} et Ni^{++} vis-à-vis de l'arginase (8). Dans les cas les plus favorables, l'interaction enzyme-métal a été mise en évidence par rayons X comme pour la carboxypeptidase (9).

Le transport des métaux dans l'organisme se fait grâce à certaines protéines comme la serum albumine et la ceruloplasmine (10-11).

L'étude des sites enzymatiques ou des sites de transport est rendue complexe par l'environnement macromoléculaire. On se limite donc généralement à l'étude d'un petit fragment de la protéine contenant le site actif. On est alors amené à synthétiser et étudier des peptides considérés comme molécules modèles (12). Ainsi, de nombreux travaux réalisés sur les interactions peptides - métal ont permis de dégager certaines règles. Par exemple, il est connu que la liaison du métal a un site d'ancrage tel que la fonction amino est nécessaire pour déprotomer ensuite la fonction amide de la liaison peptidique (13). Dans la plupart des cas, on néglige l'effet de l'environnement polymère sur le mécanisme de la

complexation. Pour préciser ce point, nous avons entrepris l'étude d'acides aminés fixés sur les chaînes polymères. Nous avons choisi d'étudier particulièrement la lysine et l'asparagine.

La lysine présente deux fonctions amino et peut donc être branchée en position α ou ϵ sur la chaîne macromoléculaire. Dans les deux cas, chaque motif de répétition du polymère porte une fonction acide, amine et une fonction amide secondaire susceptibles de se lier au métal. Le travail présenté ici porte uniquement sur le polymère porteur de la lysine branchée en ϵ . Nous avons en effet rencontré de sérieux problèmes d'insolubilité des complexes de la lysine branchée en α . L'asparagine a été branchée sur la chaîne polymère par sa fonction amine. Le polymère correspondant porte alors dans chaque motif de répétition une fonction amide primaire, une fonction amide secondaire et une fonction acide, susceptibles de se lier au métal.

Les molécules modèles de ces deux polymères ont été également synthétisées et étudiées afin de mettre en évidence l'effet polymère lors de la complexation. Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature, nous avons utilisé des métaux couramment étudiés : Ni^{++} , Cu^{++} pour les dérivés de la lysine, Cu^{++} et Pd^{++} pour les dérivés de l'asparagine.

Tous ces différents systèmes ont été étudiés par les méthodes suivantes :

La potentiométrie et la microcalorimétrie qui fournissent les paramètres thermodynamiques de la complexation (constantes de formation des complexes et chaleurs de complexation).

- Les méthodes spectroscopiques (absorption électronique et dichroïsme circulaire) qui fournissent des renseignements sur la nature et la géométrie des complexes.

- La viscosimétrie qui reflète l'effet de la complexation sur la conformation de la macromolécule.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--0000000--

- 1) B. SARKAR
"In Nickel Toxicology" (Ed by S. S. Brown and P.W. SUNDERMAN, Jr)
Acc. Press, New York (1980)
- 2) ZWILLING A. and KHON K.W.
Pharmacologie principles of cancer treatment
CHABNER B. (Ed) pp 309-339 (1982)
W.B. SANDERS Co, Philadelphia Pa.
- 3) ROSENBERG B., VAN CAMP L., TROSKO and MANSOW V.H.
Nature 222, 385 (1969)
- 4) CONNORS T.A.
Platinum. Met. Rev. 15 42 (1973)
- 5) EINHORN L.H.
Cancer. Res. 41 3275 (1981)
- 6) THOMSON A.J.
Platinum Rev. 21 2 (1977)
- 7) WORTHINGTON
"Worthington Enzymes" Ed L.A. DECKER
Worthington biochemical corporation
Freedhod, New Jersey U.S.A. (1977) pp 272
- 8) *Idem* 6) pp 260

- 9) LIPSCOMB W.N.
Acc. Chem. Rev. 3 81 (1970)

- 10) OWEN C.A.
Am. J. Physiol. 221 1722 (1971)

- 11) CAMPBELL C.H., BROWN R. and LINDER
M.C.
Biochem. Biophys Acta 678, 27 (1981)

- 12) B. SARKAR
Chemica-scripta 21 101 (1983)

- 13) H. SIGEL and R.B. MARTIN
Chem. Rev. 82 385 (1982)

--00000000--

CHAPITRE I

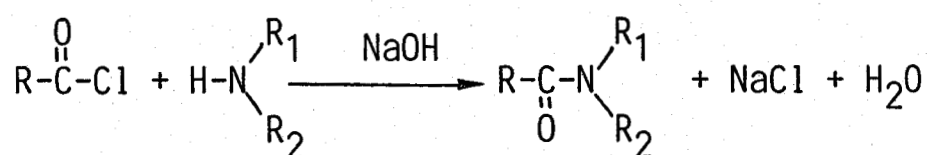
--0000000--

SYNTHESE ET CARACTERISATION

DES MONOMERES, MOLECULES MODELES ET DES POLYMERES

--0000000--

Les halogénures d'acides $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ donnent très facilement des réactions de substitution nucléophile avec les amines primaires ou secondaires pour former une fonction amide (réaction de SCHOTTEN-BAUMAN).



Dans le cas d'un acide aminé, il est nécessaire de protéger toutes les fonctions chimiques qui n'interviennent pas lors de la formation de la liaison amide. Lorsque l'acide aminé porte deux fonctions amines, il faut bloquer sélectivement chacune d'elles ; on est donc amené à employer des groupements protecteurs des fonctions amines, acides ou les deux simultanément (1).

Les groupements protecteurs de la fonction amine

- du type acyle (formyle, benzoyle, trifluoro-acétyle...)
- du type alkyle (trityle, trialkylsilane...)
- du type uréthane (benzyloxycarbonyle, tertibutyloxycarbonyle, cyclopentylloxycarbonyle...)

Les groupements protecteurs de la fonction acide

En formant :

- des esters (ester méthylique, ester benzylique...)
- des sels (avec Na^+ , K^+ , Li^+ ...)

Les groupements protecteurs de la fonction amine et acide simultanées

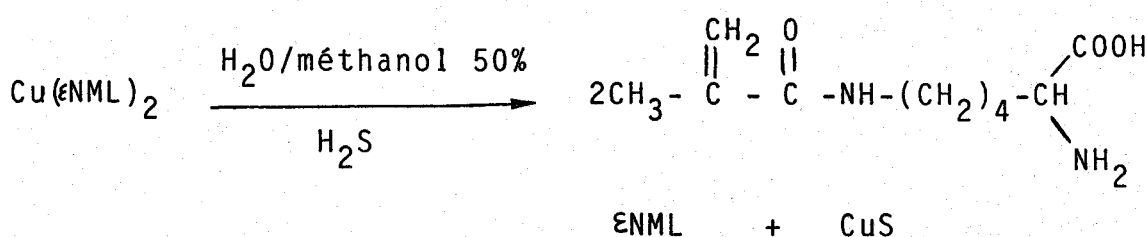
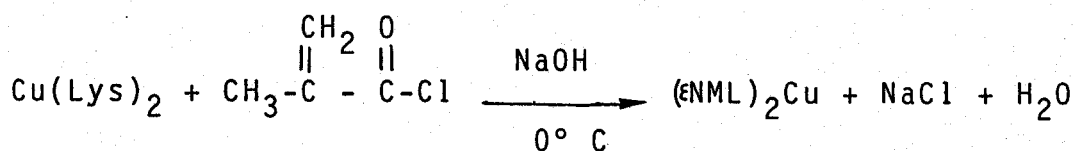
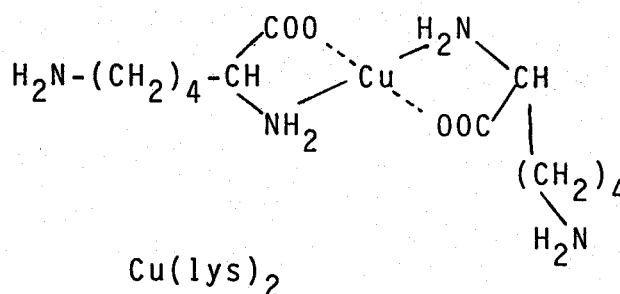
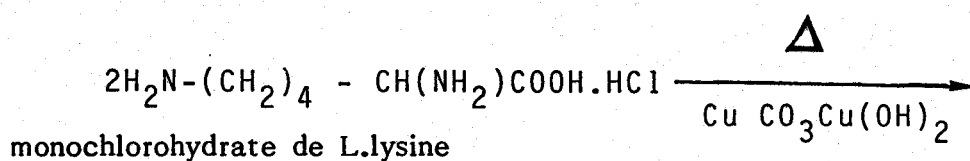
Généralement, la protection se fait avec les cations métalliques Hg^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} qui forment des chélates qui engagent les groupes COOH et NH_2 . Les chélates les plus connus sont les chélates du cuivre.

A - MODELE ET MONOMERE A BASE DE LYSINE

1 - SYNTHESE ET CARACTERISATION DU MONOMERE
N-méthacryloyl-L-lysine (εNML)

La méthacryloyl-L-lysine a été préparée en faisant réagir le chlorure de méthacroyle sur le chélate de cuivre en milieu basique (2).

Dans le chélate de cuivre de la L-lysine, les fonctions amine αNH₂ et acide sont bloquées, par contre la fonction amine εNH₂ est libre et réagit avec le chlorure de méthacroyle. La synthèse du monomère s'effectue selon les réactions suivantes :



Le monomère εNML est soluble dans l'eau, légèrement soluble dans le méthanol et insoluble dans les solvants organiques (dioxanne, benzène, éther...).

Il est caractérisé par :

a) Pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_{546}^{20^{\circ}\text{C}} = + 9,2^{\circ} \text{ (dans l'eau)}$$

b) Température de fusion : s'autopolymérise à une température supérieure à 180°C avant la fusion.

c) Spectre infra-rouge

Le spectre n°1 présente plusieurs bandes. Nous donnons les bandes caractéristiques amides et acides : amide I à 1660 cm^{-1} , amide II à 1525 cm^{-1} , la vibration NH à 3300 cm^{-1} et la bande acide à 1720 cm^{-1} (visible dans D_2O à pH acide et non visible à partir d'une pastille de KBr ou une suspension de ϵNML dans le Nujol car la fonction acide des amino-acides est non visible à 1750 cm^{-1} (3) (4).

d) Spectre R.M.N.

Résumé dans le tableau suivant

(1)H C = (1')H	CH ₃ (2) C C=O NH CH ₂ (3) CH ₂ (4) CH ₂ (5) CH ₂ (6) CH / \ H ₂ N COOH (7)	Position du pic en ppm/ DSS	n° carbone
:	:	:	:
:	:	5,67	(1)-(1') doublets
:	:	5,44	:
:	:	1,92	(2) singulet
:	:	3,268	(3) triplet
:	:	1,46 - 1,7	(4)(5)(6) massifs
:	:	3,72	(7) triplet
:	:	:	:

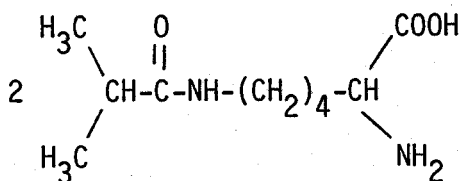
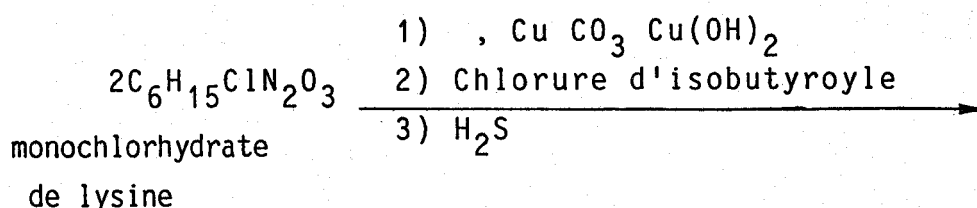
Tableau I

Caractéristiques des pics RMN de ϵNML (10^{-2}M l^{-1})
dans D_2O à 60 MHz

2 - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA MOLECULE MODELE

N.isobutyroyl-L-lysine εNIBL

L'isobutyroyl-L-lysine a été obtenue par action du chlorure d'isobutyroyle sur le chélate de cuivre de la L.lysine ; même principe que εNML. La synthèse s'effectue selon les réactions suivantes :



εNIBL

La εNIBL est soluble dans l'eau et généralement insoluble dans les solvants organiques (dioxanne, benzène, chloroforme, éthanol...). Cette molécule modèle est caractérisée par :

a) Pouvoir optique rotatoire

$$[\alpha]_{546}^{20^\circ C} = + 7^\circ \text{ dans l'eau}$$

b) Température de fusion

$$T_f = 238^\circ C$$

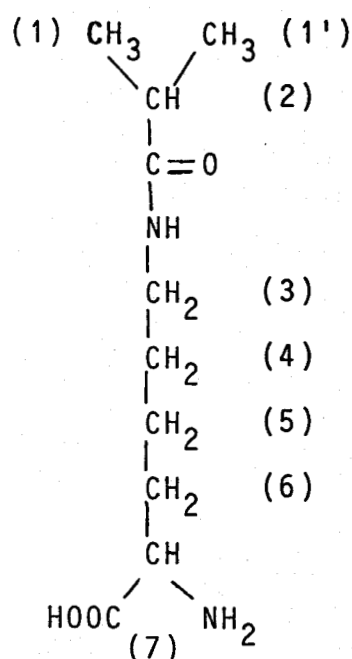
c) Spectre infra-rouge

Spectre n° 2

On retrouve les bandes caractéristiques de l'amide I à 1650 cm^{-1} , amide II à 1540 cm^{-1} , la vibration NH à 3295 cm^{-1} , la bande acide à 1750 cm^{-1} (visible dans D_2O à pD acide).

d) Spectre RMN

Résumé dans le tableau suivant.



Position du pic en ppm/DSS	n° carbone
1,135	(1)(1') doublet
2,466	(2) septuplet
3,18	(3) triplet
1,83 - 1,523	(4)(5)(6) massif
3,713	(7) triplet

Tableau II

Caractéristiques des pics RMN du proton de ϵ NIBL (10^{-2} M l⁻¹) dans D₂O à 60 MHz.

3 - MODE OPERATOIRE

Le protocole expérimental pour la synthèse du monomère ϵ NML et la molécule modèle est le même.

Le complexe cuivrique est formé à partir de 45,7 g (0,25 M) de monochlorhydrate de la L.lysine et 15,25 g (0,0685 M) de carbonate basique de cuivre Cu CO₃ Cu(OH)₂ dans 350 ml d'eau distillée. Le mélange réactionnel est chauffé à 55°C sous forte agitation magnétique pendant 30 mn. On laisse refroidir et on filtre. Le filtrat de Cu(Lys)₂ est refroidi à 5°C. Ensuite, on ajoute 27,5 g (0,27 M) de chlorure de méthacroyle (ou 0,27 M de chlorure d'isobutyroyle) dissout dans 250 ml d'éther anhydre à l'aide d'une burette (goutte à goutte) sous forte agitation mécanique. La température est maintenue à 5°C à l'aide d'un bain de glace, et le pH est maintenu à une valeur 8 par une solution de soude (4N) à l'aide d'un titrateur automatique. Après addition, on laisse agiter pendant 1h 30mn à la température ambiante. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau et à l'éthanol puis dissout dans du méthanol aqueux à 50%. Après barbotage avec un courant de H₂S, la

suspension est de nouveau filtrée, évaporée sous pression réduite à 30°C. Le produit obtenu est séché à 20°C sous pression réduite pendant plusieurs heures.

R e n d e m e n t : ϵ NIBL 30% ; ϵ NML 60%

Purification

On prépare une colonne de cellulose (200 g) en suspension dans le butanol-1. On fait passer un litre de butanol à 10% d'eau contenant 2,5 g de monomère (ou ϵ NIBL). L'élution est faite par le même solvant, seule la fraction 0,7 l à 2 l est concentrée par évaporation à un volume 200 ml dans laquelle le monomère (ou le modèle) cristallise à froid. La recristallisation est faite dans le butanol.

Chromatographie sur couche mince

Les chromatographies ont été réalisées sur des plaques D.C.60F.254.

S o l v a n t : 40 ml butanol
10 ml eau
10 ml acide acétique

ϵ NIBL et ϵ NML sont des acides aminés qui sont révélés directement à la ninhydrine. Nous avons calculé les différents R_f , soit :

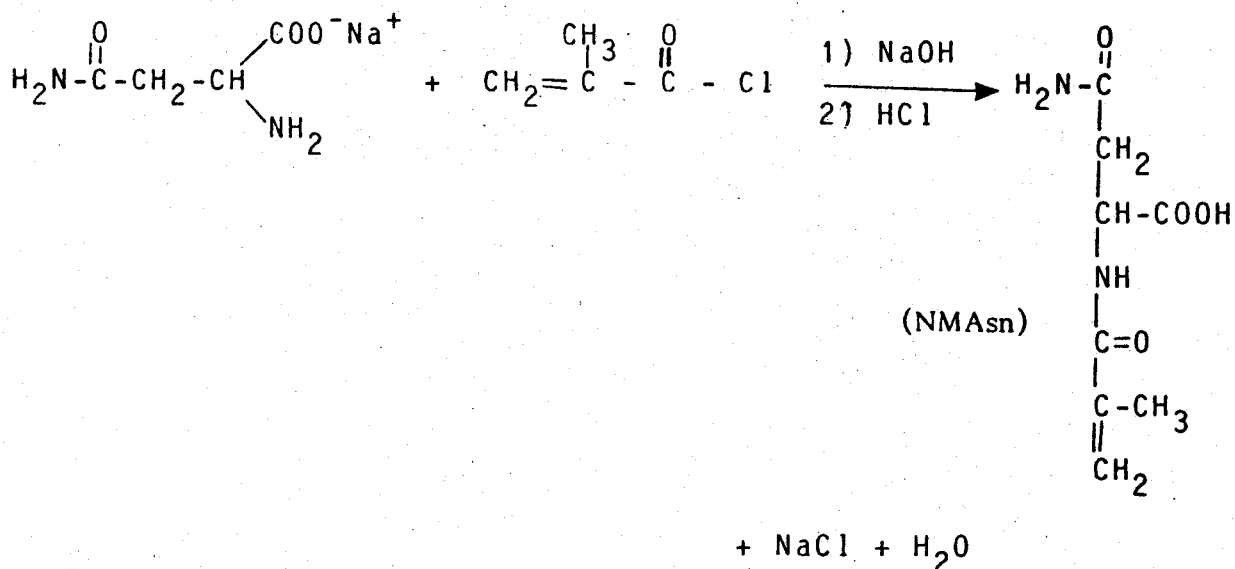
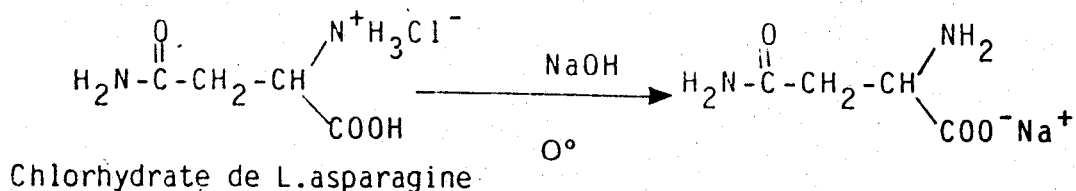
$$R_f = \frac{\text{distance de migration du produit}}{\text{distance de migration du solvant}}$$

R_f lysine = 0
 R_f ϵ NIBL = 0,20
 R_f ϵ NML = 0,31

B - MODELE ET MONOMERE A BASE D'ASPARAGINE

1 - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU MONOMÈRE N-méthacryloyl-L-asparagine (NMA_{sn})

Le monomère NMA_{sn} a été préparé par action du chlorure de méthacryloyle sur le sel de sodium de la L.asparagine, en milieu basique (5), selon les réactions :



Le monomère NMA_{sn} synthétisé est soluble dans l'eau et généralement soluble dans les solvants organiques (dioxane, alcool, THF...). Il est caractérisé par :

a) Pouvoir optique rotatoire

$$[\alpha]_{546}^{20^\circ\text{C}} = -24,4^\circ \quad (\text{dans l'eau})$$



b) Température de fusion : s'autopolymérise à partir de 150°C, avant la fusion.

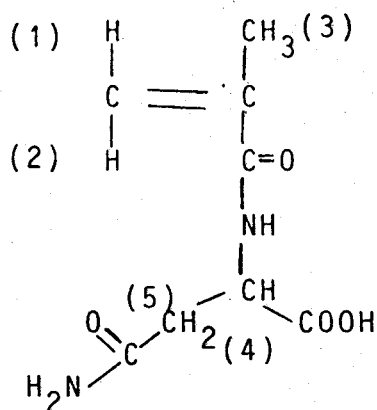
c) Spectre infra-rouge

Spectre n°3

On trouve les bandes caractéristiques de l'amide I à 1665 cm⁻¹, amide II à 1550 cm⁻¹, la vibration NH à 3290 cm⁻¹ et la fonction acide à 1720 cm⁻¹.

d) Spectre RMN

Résumé dans le tableau suivant.



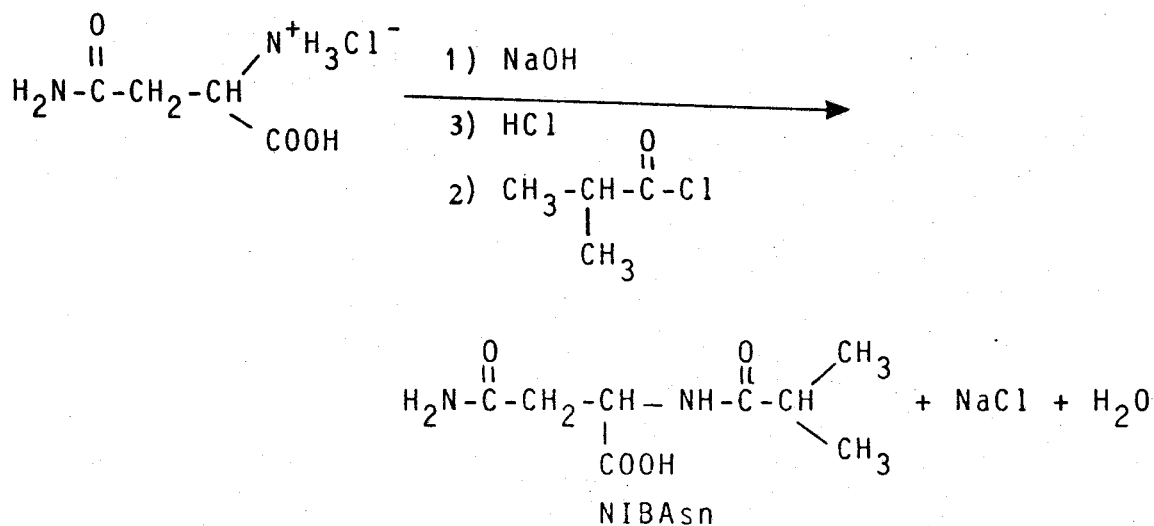
Position du pic ppm/DSS	n° carbone
5,75 - 5,52	(1)(1') doublet
1,938	(3) singulet
4,8	(4) triplet
2,938	(5) doublet

Tableau III

Caractéristiques des pics RMN du proton de NMA_{sn} (10⁻²M) à 60 MHz.
(dans D₂O)

**2 - SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE LA MOLECULE MODELE
N-isobutyroyl-L-asparagine (NIBAsn)**

La synthèse de NIBAsn s'effectue de la même façon que celle du monomère NMA_{sn}.



La molécule NIBAsn présente des propriétés physico-chimiques semblables à celles de NMA_{sn}. APART sa grande solubilité dans l'eau et les solvants organiques, elle est caractérisée par :

a) Pouvoir optique rotatoire

$$[\alpha]_{546}^{20^{\circ}\text{C}} = -36^{\circ} \text{ dans l'eau}$$

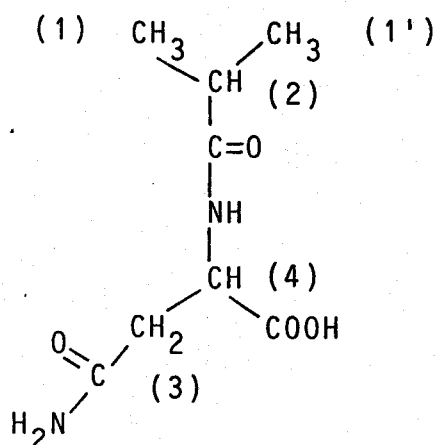
b) Température de fusion : $T_f = 152^{\circ}\text{C}$

c) Spectre infra-rouge

Spectre n°4

Il présente plusieurs bandes ; nous donnons les bandes caractéristiques de l'amide I à 1655 cm^{-1} , amide II à 1555 cm^{-1} , la vibration NH à 3295 cm^{-1} et la fonction acide à 1754 cm^{-1} .

d) Spectre RMN



Position du pic en ppm/DSS	n° carbone
1,156	(1)(1') doublet
2,54	(2) sept uplet
2,886	(3) doublet
4,8	(4) triplet

Tableau IV

Caractéristiques des pics RMN du proton de NIBAsn (10^{-2}M l^{-1}) à 60 MHz. (dans D_2O)

3 - MODE OPERATOIRE

Le même protocole expérimental a été suivi pour la synthèse du monomère NMA_{sn} et la molécule modèle NIBA_{sn}.

Une solution de sel de sodium de la L.Asparagine (0,25 mole) est refroidie à 5°C dans un bain de glace, à laquelle on ajoute simultanément 0,25 mole de chlorure de méthacryloyle (ou 0,25 mole de chlorure d'isobutyroyle) et 0,25 mole de NaOH sous forte agitation magnétique

pendant 1 heure à 1h 30mn. Après addition, on laisse agiter pendant 1 heure à température ambiante. On acidifie la solution avec HCl (5N) ajouté goutte à goutte jusqu'à pH 3,2. Ensuite, on extrait le monomère formé (ou la molécule modèle) par 5 fractions d'acétate d'éthyle de 30 ml chacune. Les 5 fractions sont rassemblées puis séchées sur sulfate de magnésium sous agitation pendant plusieurs heures. Après filtration, on évapore une grande quantité d'acétate d'éthyle et on laisse le produit cristalliser à froid. Après cristallisation du monomère (ou molécule modèle), on le sèche sous pression réduite à 30°C. La recristallisation est faite dans l'acétate d'éthyle.

R e n d e m e n t : NMA_{sn} 31%
Modèle 44%

Chromatographie

Le test à la ninhydrine est négatif. Cela implique qu'il n'y a pas d'amine libre dans le monomère ou la molécule modèle.

C - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMERES

La poly N-méthacryloyl L-asparagine (PNMA_{sn}) et la poly N-méthacryloyl L-lysine (PENML)

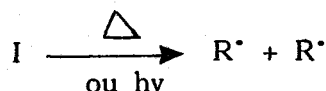
Les deux polymères PNMA_{sn} et PENML ont été obtenus par polymérisation radicalaire des monomères NMA_{sn} et ENML respectivement.

Dans ces polymérisations, nous avons utilisé deux amorceurs selon la solubilité du monomère.

L'amorceur AIBN (α, α' -Azobisisobutyronitrile) pour la polymérisation de la N-méthacryloyl-L-asparagine qui est soluble dans le dioxanne, puis le persulfate de potassium pour polymériser la N-méthacryloyl-L-lysine qui est soluble dans l'eau.

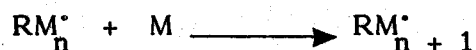
Ceci selon le schéma suivant de la polymérisation radicalaire. En désignant par I l'initiateur qui se décompose par action de la chaleur ou à la lumière et par M le monomère.

A m o r ç a g e :

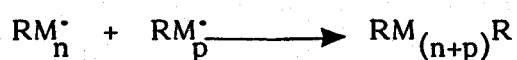




Propagation :



Terminaison :



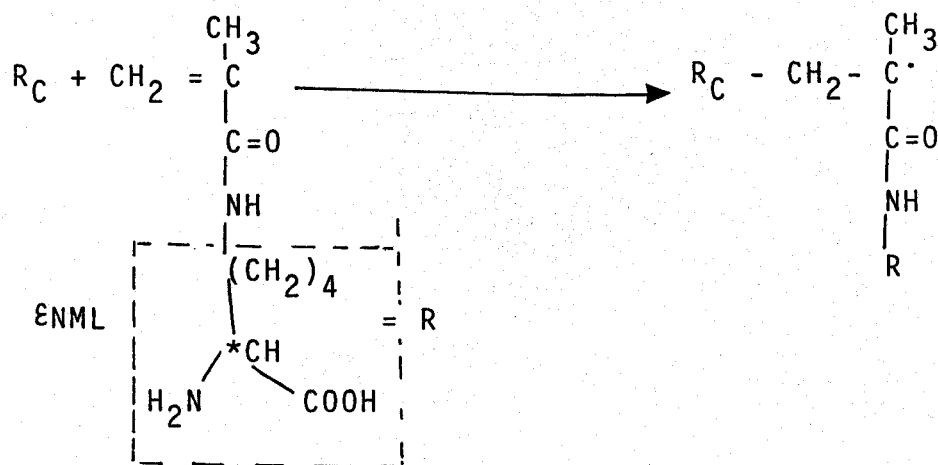
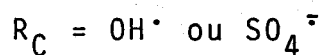
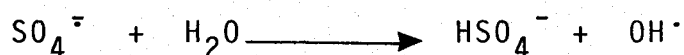
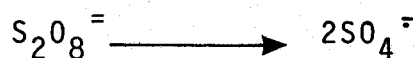
Combinaison

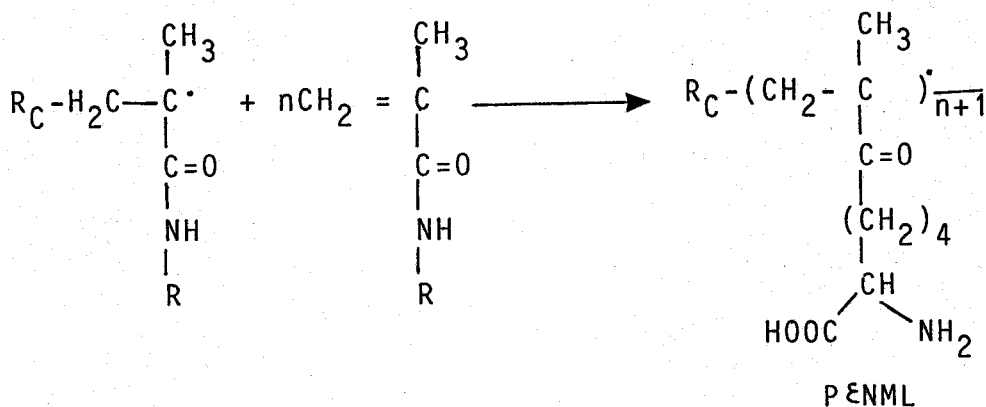


Dismutation

1 - SYNTHÈSE DU POLYMERÉ P_{ENML}

Réaction : avec K₂S₂O₈ comme initiateur





Mode opératoire

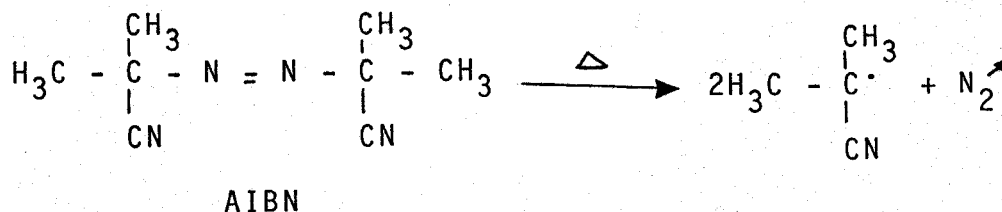
Dans une ampoule à sceller, on met 100 ml d'eau distillée contenant 4,28 g de monomère εNML et 25 mg de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. On dégaze au moins trois fois par congélations et décongélations successives à une pression de $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Ensuite, l'ampoule est scellée puis portée à une température de 65°C pendant 12 heures.

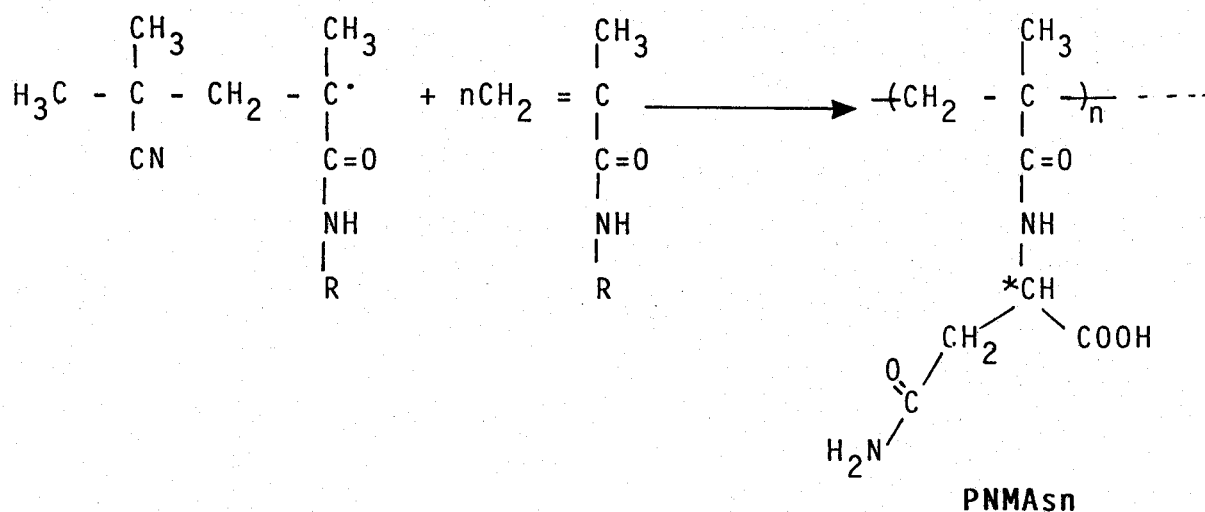
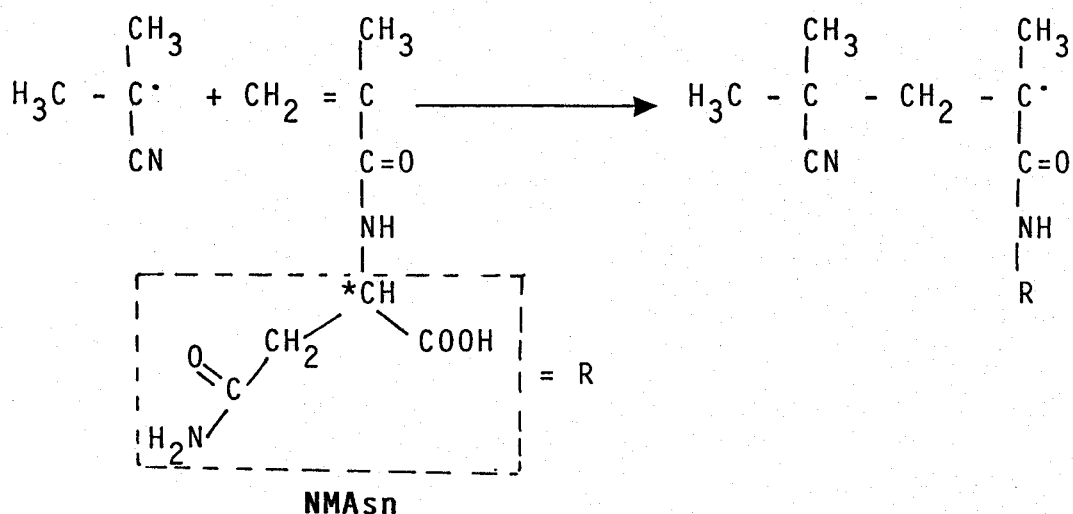
Le polymère formé étant soluble dans l'eau, on l'a purifié par simple dialyse contre l'eau pendant 3 à 4 jours en changeant au moins 2 fois l'eau par jour. Dans une dernière étape, le polymère est obtenu par lyophilisation.

2 - SYNTHÈSE DU POLYMÈRE PNMA_n

Le monomère NMA_n est polymérisé dans le dioxanne en utilisant l'AIBN comme initiateur.

Réactions :





Mode opératoire

4 g ($4,67 \cdot 10^{-3}$ moles) de monomère NMA_{sn} sont dissouts dans 25 ml de dioxanne, on ajoute 20 mg d'AIBN (amorceur), on dégaze trois fois la solution sous une pression $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg (congélation et décongélation successives).

Après dégazage, l'ampoule est scellée et portée à 60°C pendant 8 heures. Le polymère obtenu a été purifié par simple dialyse contre l'éthanol puis contre l'eau pendant 2 à 3 jours.

Remarque : le dioxanne doit être purifié par passage sur alumine pour éliminer toute trace de peroxyde.

Test : dioxanne + KI → couleur jaune (dioxanne impur)
 dioxanne + KI → incolore (dioxanne pur)

3 - CARACTERISATION DES POLYMERES P ϵ NML et PNMA_{sn}.

a) Solubilité

Résumé dans le tableau suivant :

	Eau	Alcools	Dioxanne	Chloroforme	DMSO	Benzène
P ϵ NML	+	-	-	-	+	-
PNMA _{sn}	+	+	+	-	+	-

(+) soluble (±) légèrement (-) insoluble

Les polymères P ϵ NML et PNMA_{sn} sont solubles dans l'eau. Le polymère PNMA_{sn} présente une grande solubilité dans les alcools.

b) Etude du pouvoir rotatoire : dans l'eau

$$\text{P}\epsilon\text{NML} : [\alpha]_{546}^{20^\circ\text{C}} = + 12,1^\circ$$

$$\text{PNMA}_{sn} : [\alpha]_{546}^{20^\circ\text{C}} = - 24,4^\circ$$

c) Spectre infra-rouge

Spectre n° 5 : P ϵ NML

Spectre n° 6 : PNMA_{sn}

Nous donnons seulement les valeurs essentielles relatives à la zone de vibration des groupements acide, amide et N-H.

Nous remarquons une variation des valeurs de l'amide I, amide II, NH et acide par rapport à celles du monomère et de la molécule modèle. Cela suggère que les différentes fonctions des polymères sont impliquées dans la formation des liaisons hydrogènes du type intra-chaîne ou inter-chaîne polymère (6)(7).

On observe la vibration de l'amide I (P ϵ NML = 1632 cm⁻¹ ; PNMA_{sn} = 1620 cm⁻¹), la vibration de l'amide II (P ϵ NML = 1531 cm⁻¹ ; PNMA_{sn} = 1524 cm⁻¹).

La vibration de la fonction acide PNMA_n est à 1700 cm⁻¹, celle de P ϵ NML est non visible à partir d'une pastille de KBr, mais elle est visible (dans D₂O à pH acide) à 1700 cm⁻¹.

La vibration NH de ces deux polymères est visible (P ϵ NML = 3402 cm⁻¹ ; PNMA_n = 3452 cm⁻¹).

Pour les polymères, l'étude I.R. a été réalisée avec un spectrophotomètre à transformée de FOURIER BRUCKER IFS 113V car avec un spectrophotomètre ordinaire, les bandes amide I, amide II et acide ne sont pas bien résolues.

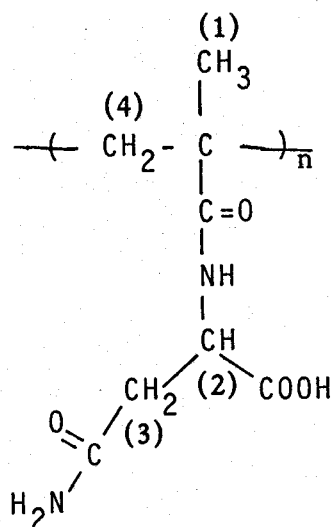
d) Spectres RMN

Résumés dans les deux tableaux suivants :

	Position du pic en ppm/DSS	n° carbone
(1) CH ₃	1,49	(1) massif
(2) —(CH ₂ - C -) _n	1,76	(2) massif
C=O		
NH		
(3) CH ₂	2,78	(3) massif
(4) CH ₂		
(5) CH ₂	2,13	(4)(5)(6) massif
(6) CH ₂		
CH	3,74	(7) massif
HOOC		
NH ₂		
(7)		

Tableau V

Caractéristiques des pics RMN du proton du P ϵ NML (8.10⁻³ M) dans D₂O à 80 MHz.

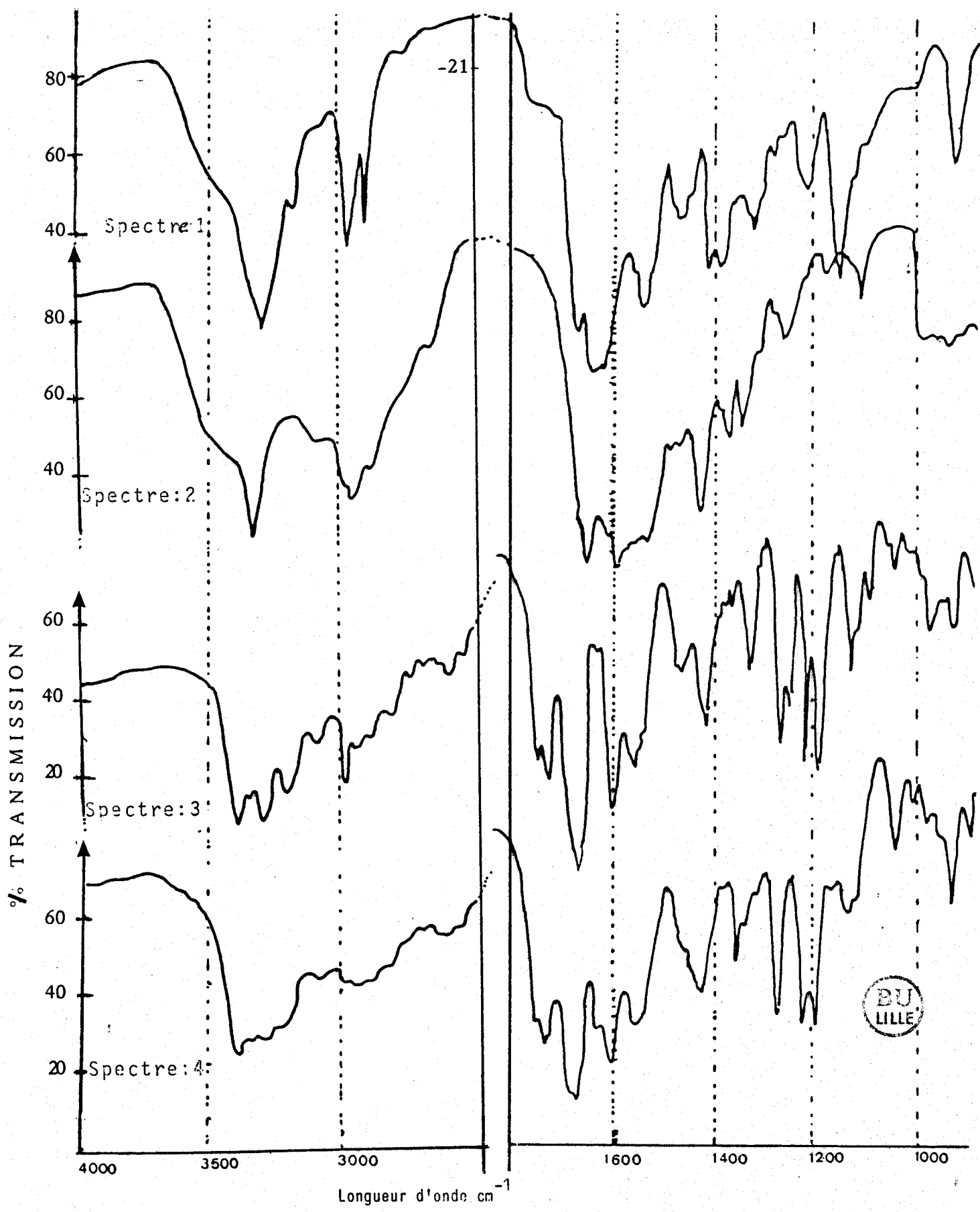


Position du pic ppm /DSS	n° carbone
1	(1) massif
4,60	(2) massif
2,76	(3) massif
1,66	(4)

Tableau VI

Caractéristiques des pics RMN du proton de PNMA_n (10⁻² M) à 80 MHz dans D₂O.

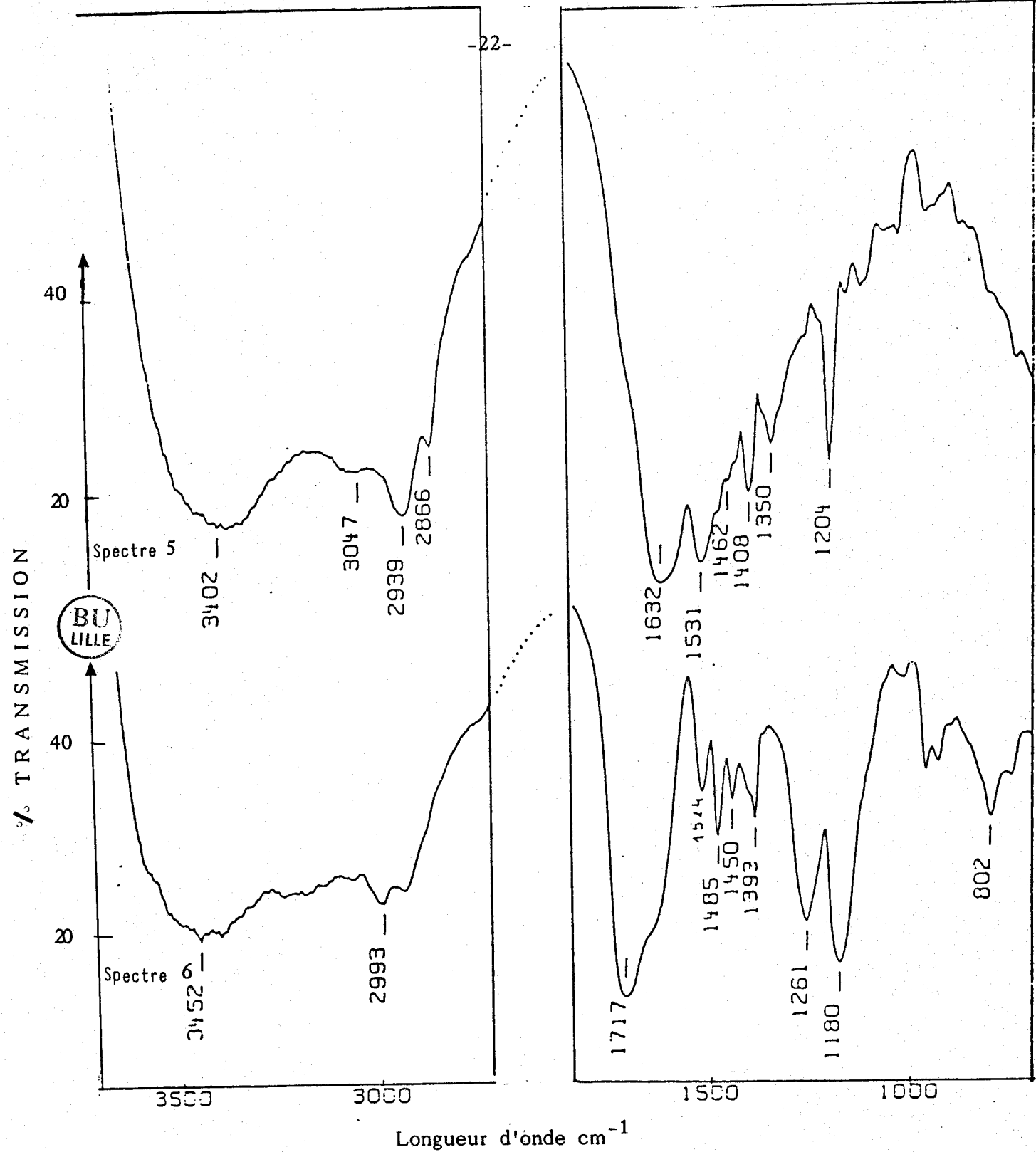
--oooOooo--



**Spectres infra-rouges des monomères et molécules modèles
à partir des pastilles de KBr à 2%**

Spectre (1) I.R. de ϵ NML
Spectre (2) I.R. de ϵ NIBL

Spectre (3) I.R. de NIBAsn
Spectre (4) I.R. de NMAAsn



Spectre infra-rouge des polymères à partir des pastilles de KBr à 2%

Spectre I.R. (5) de PÉNML

Spectre I.R. (6) de PNMA_n

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--0000000--

- (1) "The peptides" Ed. E. GROSS, J. MEIENHOFER
Volume 1 : Academic Press (1981)
- (2) H. MORAWETZ et J. SAMMAK
J. Phys. Chem. 61, 1357 (1957)
- (3) "The Aldrich Library of infra-red spectra"
Ed. C.J. Pouchert. Edition III p 337 (1981)
- (4) "The infra-red spectra of Complex molecules"
Ed. L.J. BELLAMY
JOHN WILEY New York (1966)
- (5) R.K. KULKARNI et H. MORAWETZ
J. Polym. Sci. 491 (1961)
- (6) "Biopolymers " Ed : A. WALTON et J. BLACKWELL
Academic Press p. 168 (1973)
- (7) "Interpretive Spectroscopy"
Ed. STANLEY. K. FREEMAN
REINHOLD PUBLISHING Co (1965)

CHAPITRE II

--oooOooo--

ETUDE THERMODYNAMIQUE

DES MOLECULES MODELES ET DES POLYMERES

EN PRESENCE OU EN ABSENCE DE METAL COMPLEXANT

--oooOooo--

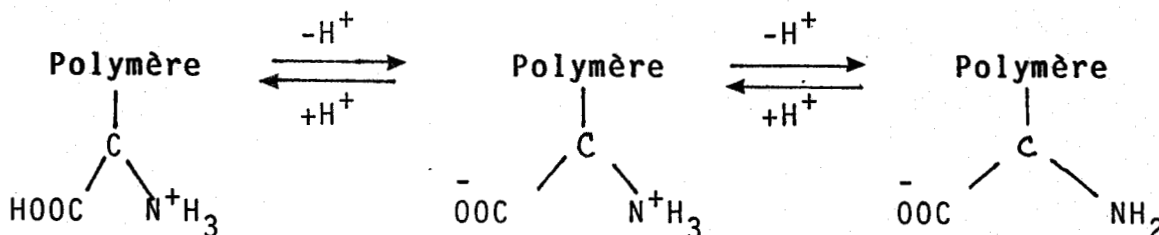
Première partie : ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Deuxième partie : ETUDE MICROCALORIMETRIQUE

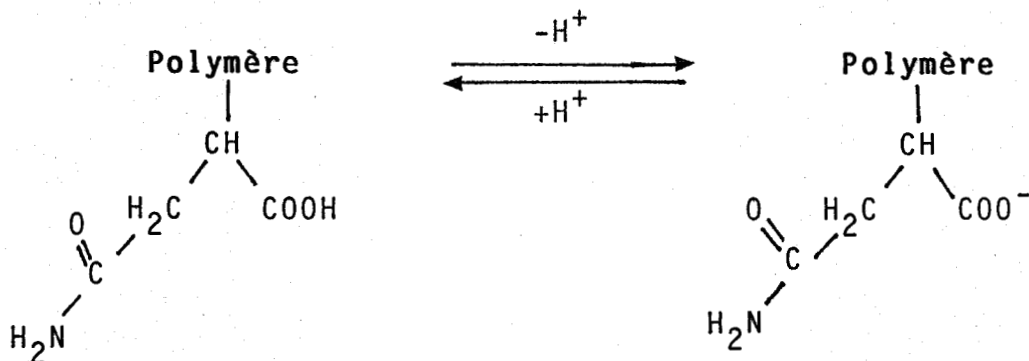
*cf thèse
Costas
Methenichs*

Nous avons synthétisé des polymères et petites molécules modèles porteurs d'acides-amino dans leurs chaînes latérales. Ceci leur confère soit un caractère acide (cas du PNMA_{sn}) soit un caractère amphotère (cas de P ϵ NML). L'ionisation des fonctions acides et amines dépend du pH selon les équilibres :

1 - P ϵ NML : polyméthacryloyl L-lysine



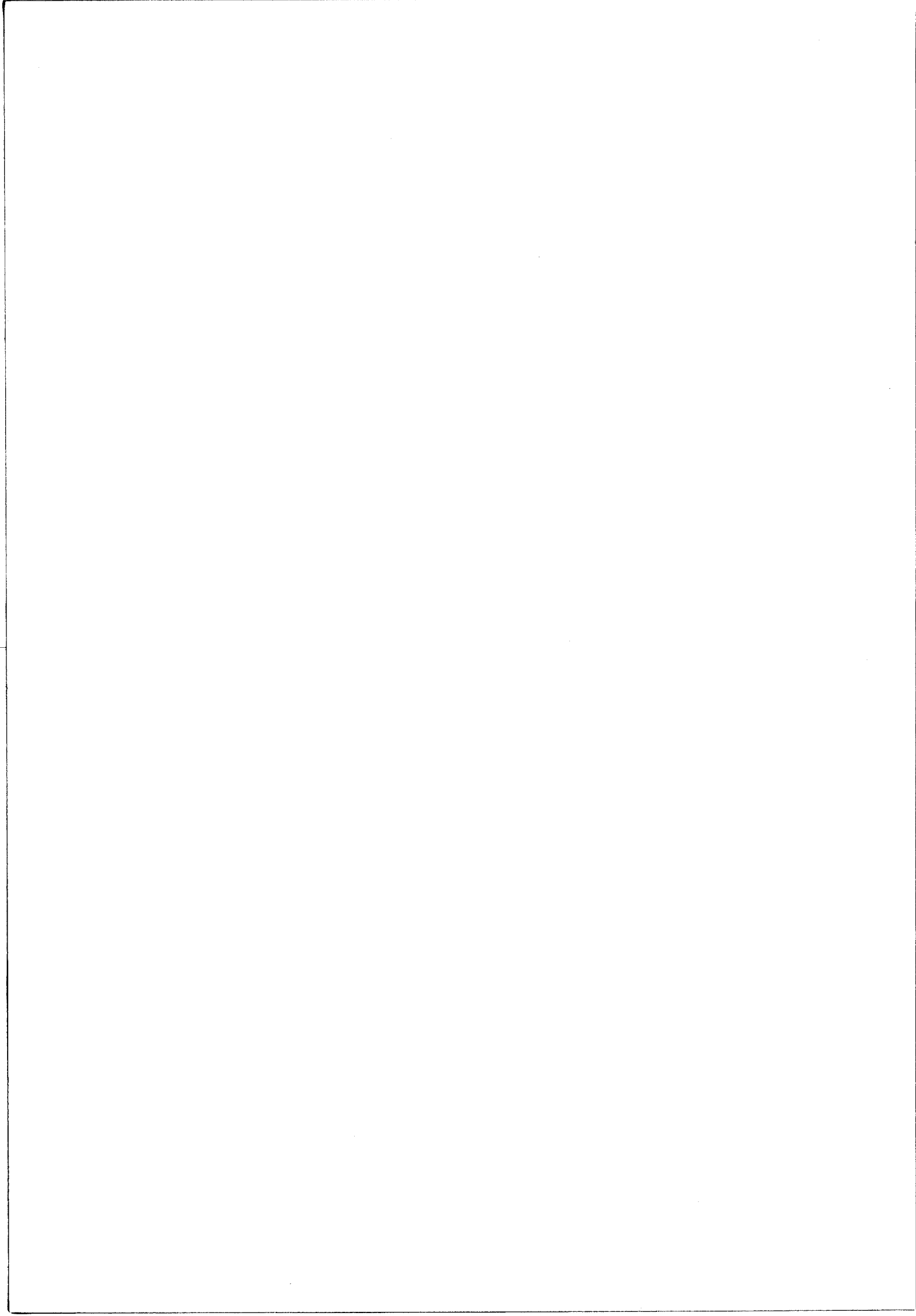
2 - PNMA_{sn} : polyméthacryloyl L-asparagine



Les mêmes équilibres peuvent naturellement être écrits pour les molécules modèles.

Le PNMA_{sn} se comportera comme un polyacide, tandis que le P ϵ NML aura un caractère de polyampholyte avec, en particulier, l'existence d'un pH isoélectrique.

On peut également prévoir des comportements différents vis-à-vis de la complexation par des métaux de transition.



Première partie

ETUDE POTENTIOMETRIQUE

--0000000--

Introduction

L'étude des interactions ligand-proton (ionisation ou protonation) et l'étude des interactions ligand-métal (formation de complexes) peut être faite en utilisant une électrode indicatrice. La réponse de cette électrode doit être fonction de l'activité de l'une des espèces libres en solution (proton ou ion métallique), et ceci, de la façon la plus sélective possible :

$$E = C + \frac{RT}{ZF} \log a_i = C + \frac{0,059}{Z} \log a_i \quad (\text{à } 25^\circ\text{C})$$

avec

- E : potentiel d'électrode
- C : constante
- R : constante des gaz parfaits
- T : température absolue
- Z : charge de l'ion considéré
- F : Faraday
- a_i : activité de l'ion considéré.

L'électrode sélective utilisée sera une électrode de verre (électrode pour mesure de pH) pour l'étude des équilibres de protonation (échange d'ions H^+).

Dans le cas des équilibres ligand-métal, on peut envisager l'utilisation d'une électrode sélective de l'ion métallique étudié. Ce type d'électrode est cependant d'un usage beaucoup plus délicat que celui d'une électrode de pH. De plus, il n'existe pas d'électrodes sélectives pour certains ions métalliques. C'est ainsi qu'il n'existe pas d'électrode pour le nickel et le cobalt alors

qu'on peut en trouver pour le cuivre, le plomb, le cadmium, le mercure, par exemple. Ce type d'électrode n'est donc pas d'usage général.

Fort heureusement, la plupart des équilibres de formation de complexes métalliques font participer les groupes ionisables du ligand, et par là-même, perturbent leurs équilibres de dissociation, avec comme résultat des variations de pH de la solution.

L'électrode de verre peut alors être utilisée comme moyen d'étude des équilibres de complexation.

Nous distinguerons l'étude potentiométrique des molécules modèles de celle des polymères. En effet, les constantes d'équilibre peuvent être définies sans équivoque pour les molécules modèles. Ceci a permis, entre autres choses, le développement de nombreux programmes de calculs informatiques plus ou moins sophistiqués, basés sur des méthodes d'affinement.

Il n'en est pas de même pour les polymères, pour lesquels toutes les constantes d'équilibres sont fonction du degré d'ionisation. Les méthodes de calcul sont plus simplistes et conduisent à des constantes plus globales. Il n'existe pas, à notre connaissance, de programme de calcul par affinement, comparable à ceux utilisés pour les petites molécules.

I - ETUDE POTENTIOMETRIQUE (pH métrique) DES MOLECULES MODELES

Il existe, pour le traitement des données expérimentales de potentiométrie, de nombreux programmes de calcul (1-12). Un des plus connus est le programme MINQUAD (7) récemment amélioré dans sa version SUPERQUAD (13).

Nous avons, pour notre part, utilisé les programmes MUPROT (affinement MULTI paramétrique pour la PROTonation) et MUCOMP (affinement MULTI paramétrique pour COMPLEXES) mis au point par G. NOWOGROCKI, J.CANONNE et M. WOZNIAK (1,2) à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

A - APPAREILLAGE - PRECAUTIONS OPERATOIRES

♦ Toutes les études ont été réalisées à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$, dans une

cellule de titrage avec jaquette de circulation. La solution est homogénéisée par agitation magnétique.

La concentration en ligand est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ M. La concentration en métal est fonction du rapport [Ligand]/[Métal] choisi. Le métal est généralement introduit sous forme de perchlorate ou de nitrate.

♦ Un courant d'azote purifié et saturé en vapeur d'eau circule au dessus de la solution pour éviter l'interférence du gaz carbonique extérieur. Le réactif titrant, NaOH 0,25 M, est ajouté à l'aide d'une microburette d'un volume total de 2,5 ml (précision : $2 \cdot 10^{-4}$ ml).

♦ La chaîne de mesure est constituée par une électrode de verre et une électrode au calomel associées en une électrode combinée (SCHOTT N 65).

♦ Le pH expérimental est mesuré à l'aide d'un pH-mètre-millivoltmètre Radiometer type PHM 64, dont la résolution est de 0,001 unité de pH. Cette résolution n'est atteinte que si la régulation de température est suffisamment précise ($t^\circ = 25 \pm 0,05^\circ\text{C}$).

Le pH expérimental donne l'activité des ions H^+ en solution, a_{H^+} . Or les équations analytiques reliant les différentes grandeurs caractéristiques de la solution utilisent la concentration en ion H^+ , $[\text{H}^+]$. Ces deux dernières grandeurs sont reliées par le coefficient d'activité de l'ion en solution :

$$a_{\text{H}^+} = \gamma[\text{H}^+]$$

Rappelons que ce coefficient d'activité dépend de la force ionique I :

$$- \log \gamma = 0,5 z^2 \sqrt{I} \quad \text{quand } I < 0,02$$

$$\text{et } - \log \gamma = \frac{0,5 z^2 \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} \quad \text{quand } 0,02 < I < 0,2$$

$$\text{avec } I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Relation dans laquelle interviennent les concentrations C_i de chaque ion, de charge Z_i .

Au cours d'un dosage, toutes les concentrations C_i varient et donc la force ionique I varie.

A condition de connaître la constante B , on peut théoriquement calculer γ et donc $[H^+]$ à tout instant du dosage, à partir du pH.

Sur le plan pratique, on préfère généralement ajouter à la solution, un sel de fond, de concentration largement supérieure à celles des espèces en solution, et qui assurera une force ionique et donc un coefficient d'activité quasiment constants.

Tous les dosages ont été effectués en milieu $NaClO_4$ 0,1 M, l'ion perchlorate ne donnant par ailleurs, aucun complexe parasite.

♦ L'ensemble de titration est piloté par un calculateur HEWLETT-PACKARD HP 9825 qui assure la saisie des données V , pH et contrôle l'addition de réactifs par la microburette.

Le programme utilisé permet de contrôler entre autres choses :

- la dérive maximum de pH autorisée,
- le délai entre deux mesures,
- le nombre maximum de mesures par point,
- le délai entre deux additions de réactifs.

Toutes les données expérimentales sont enregistrées sur cassettes ou disquettes afin d'être traitées ensuite par les programmes d'affinement multiparamétrique.

B - PRINCIPE DU CALCUL DES CONSTANTES

Les équations rigoureuses reliant le pH d'une solution aux autres grandeurs qui la caractérisent (concentrations, constantes d'équilibre etc...) sont complexes. Ce n'est que depuis l'apparition des moyens de calcul informatiques que le traitement mathématique rigoureux de celles-ci a été rendu possible sans aucune approximation (14).

Une description détaillée du traitement mathématique utilisé dans les programmes MUPROT et MUCOMP, et, en particulier, la méthode de NEWTON-RAPHSON a été faite par M. WOZNIAK (1,2,15).

Nous rappellerons seulement ici, le principe du calcul :

A partir des équations générales, on calcule, pour un pH donné, le volume V_c de réactif nécessaire pour obtenir ce pH. Le volume V_c est comparé au volume expérimental V , pour chaque point expérimental, c'est à dire pour chaque paire de valeur (V , pH).

En affinant certains paramètres, on va chercher à minimiser sur l'ensemble des points expérimentaux, la différence $V-V_c$ ou, plus exactement, le terme :

$$S = \sum_{n=1}^{n=N} W_n (V - V_c)^2$$

où N est le nombre de points expérimentaux (surabondants) et W_n est un coefficient de pondération (15). On cherche donc à faire coïncider au mieux points expérimentaux et courbe calculée.

1 - Constantes d'acidité du ligand seul (MUPROT) (1)

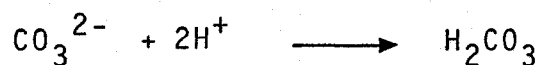
Le programme MUPROT permet d'affiner deux types de grandeurs :

a) Les grandeurs dépendant des constituants chimiques

Ce sont :

- les concentrations des espèces principales et des impuretés.

Une impureté importante est le carbonate introduit avec le réactif basique. En milieu acide :



- les constantes de stabilité de chacune des formes protonées.

b) Les grandeurs dépendant de la chaîne de mesure

Potentiel de jonction, pente de l'électrode, décalage d'origine.

En résumé, on peut affiner :

- la concentration des espèces
- les constantes de protonation

- le carbonate en solution initiale
- le carbonate ajouté *
- le dégagement de CO₂ gazeux
- la constante de l'eau *
- la concentration d'acide fort ajouté initialement
- la concentration du réactif *
- la pente
- le décalage d'origine *.

Les paramètres notés d'un astérisque (*) sont déterminés lors d'un dosage préliminaire de HClO₄ par NaOH.

Pour un protolyte comme la lysine, par exemple, on peut affiner jusqu'à douze paramètres, mais il faut se rappeler qu'ils ne sont pas tous indépendants.

2 - Constantes de formation des complexes (MUCOMP) (2)

Le programme MUCOMP permet de déterminer en plus des paramètres cités ci-dessus :

- la concentration en métal
- les constantes de formation des différents complexes présents en solution.

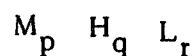
MUCOMP peut traiter des dosages acido-basiques, c'est à dire que proton et ion métallique sont traités comme des particules susceptibles de se lier au ligand.

MUCOMP peut traiter simultanément plusieurs courbes de dosage en présence ou en absence de métal pour augmenter le nombre de points expérimentaux et permettre un meilleur affinement.

C - DEFINITIONS

On note L le ligand ayant perdu tous ses protons normalement ionisables (c'est à dire ionisable en absence de métal).

Les formules stoechiométriques sont données sous la forme :



où p, q et r sont les coefficients stoechiométriques.

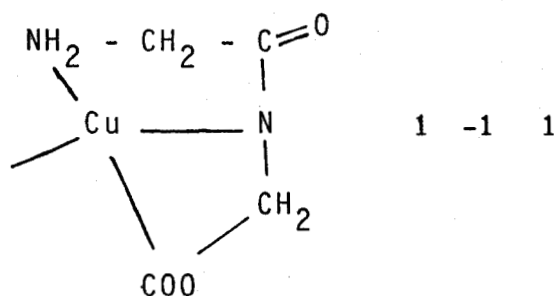
Exemple : Un complexe CuH_2L_2 sera noté 1 2 2 .

Lorsqu'une molécule d'eau liée à un métal est déprotonée ou lorsque le proton NH d'un groupe amide est ionisé sous l'effet du métal complexant, le proton est noté négativement.

Exemple :

Cu(OH)L	1	-1	1
Cu(OH)_2	1	-2	0

Pour la glycine-glycine (Gly-Gly) :



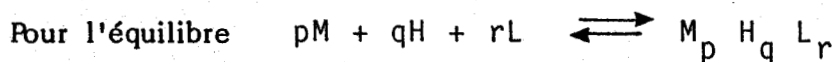
(les charges sont omises pour simplifier la notation)

Remarque : l'eau est un complexe particulier noté 0 -1 0.

CONSTANTES D'EQUILIBRE :

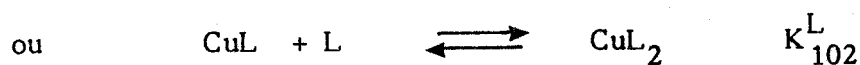
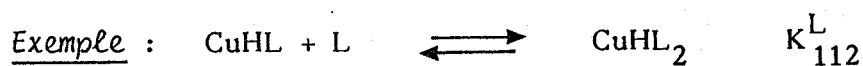
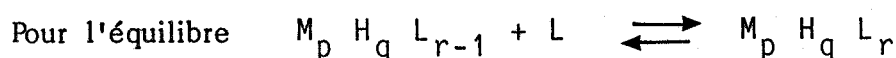
Constantes globales de formation

$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{M}_p \text{H}_q \text{L}_r]}{[\text{M}]^p [\text{H}]^q [\text{L}]^r}$$



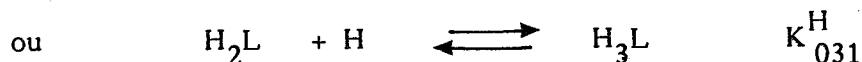
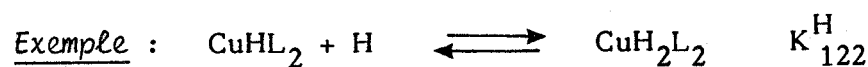
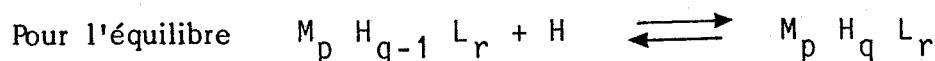
Constantes d'équilibre intermédiaire

$$K_{pqr}^L = \frac{[\text{M}_p \text{H}_q \text{L}_r]}{[\text{M}_p \text{H}_q \text{L}_{r-1}] [\text{L}]}$$



Constantes d'acidités

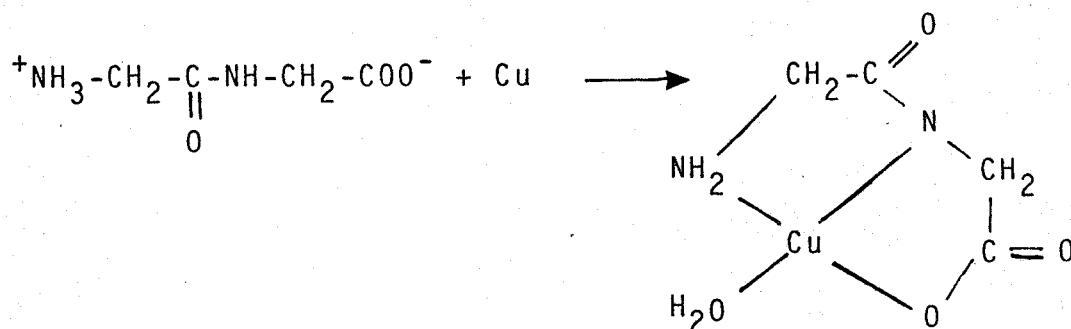
$$K_{pqr}^H = \frac{[M_p H_q L_r]}{[M_p H_{q-1} L_r] [H]}$$



Dans la suite, chaque valeur de $\log \beta$ ou $\log k$ sera accompagnée de l'écart type σ sur le dernier chiffre significatif.

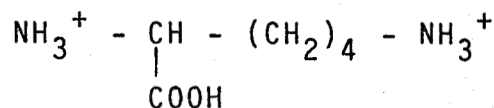
D - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons tout d'abord étudié les complexes formés avec la lysine, à partir de laquelle \mathcal{E} NIBL a été synthétisée, afin de comparer les constantes de protonation et complexation. Nous avons également étudié un dipeptide simple glycine-glycine (Gly-Gly) pour lequel il est connu que la complexation avec le cuivre s'accompagne d'une déprotonation du groupe amide (16) :



La comparaison avec les résultats obtenus pour ϵ NIBL, nous indiquera s'il y a ou non, pour ce dernier, déprotonation du NH amide.

1 - Système Lysine - Cu



Forme complètement protonée H_3L

Le tableau VII résume les résultats obtenus en milieu NaClO_4 0,1 M à 25°C.

Complexes			log β (et écart-type)	
Cu	H	L	littérature	nos résultats (NaClO_4 0,1M)
0	1	1	10,67 d) 10,72 a) 10,54 c)	10,65 (1)
0	2	1	19,81 d) 19,90 a) 19,60 c)	19,79 (1)
0	3	1	22,08 a) 22,01 d)	21,97 (1)
1	1	1	18,29 d)	18,33 (2)
1	2	2	35,45 d)	35,58 (4)
1	1	2	25,52 d)	26,23 (4)
1	0	2	13,7 a) 13,6 b) 13,9 c) 15,05 d)	15,81 (7)

a) Réf. 17 : milieu force ionique 0,01 c) Réf. 19 : milieu NaClO_4 0,1 M

b) Réf. 18 : milieu 0,1 M KH_2PO_4 d) Réf. 20 : milieu KNO_3 0,1 M

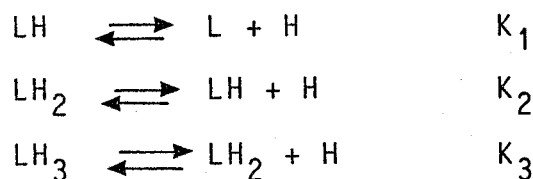
Tableau VII

Constantes de formation des complexes lysine-cuivre.

A partir des constantes de formation de H_3L , H_2L et HL , on déduit les pK d'ionisation successifs selon :

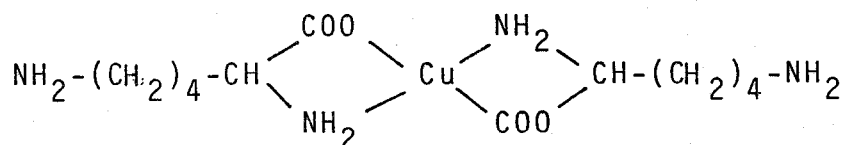
$$\begin{aligned} \log \beta_1 (HL) &= pK_1 \\ \log \beta_2 (H_2L) &= pK_1 + pK_2 \\ \log \beta_3 (H_3L) &= pK_1 + pK_2 + pK_3 \\ pK_1 &= 10,65 ; pK_2 = 9,14 ; pK_3 = 2,18 \end{aligned}$$

correspondant aux équilibres suivants :

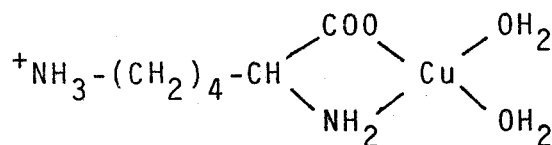


Les deux premières valeurs correspondent à l'ionisation des deux groupes amino (ξ amino puis α amine), le troisième au groupe carboxyle.

Le complexe 1 0 2 que nous retrouverons dans le cas de ξ NIBL, a la structure suivante :



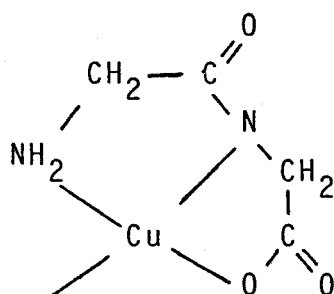
Sa constante de formation ($\log \beta = 15,81$) correspond à la création de deux cycles à 5 atomes. Notons qu'on n'observe pas de complexe 1 0 1, mais un complexe 1 1 1, dans lequel la fonction amine en ξ est encore protonée :



Si on admet que l'ionisation de la fonction NH_2 en ξ est peu perturbée par la formation du complexe 1 1 1, on peut estimer par différence ($18,33 - 10,65$) à 7,5 environ le $\log \beta$ pour la formation hypothétique du complexe 1 0 1 (liaison du cuivre à un amino et un carboxyle). Pour le complexe 1 2 2, on trouve $\log \beta = 35,58$ voisin de $(2 \times 10,65) + (2 \times 7,5) = 36,8$.

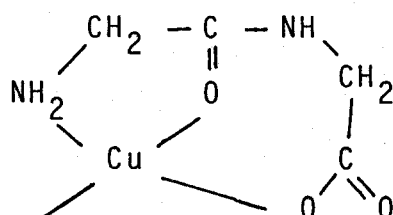
2 - Système Gly-Gly-Cu et Gly-Gly-Ni

La diglycine $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-NH-CH}_2\text{-COOH}$ peut subir une déprotonation du groupe amide en présence de métal. Nous avons étudié les systèmes Gly-Gly-Cuivre et Gly-Gly-Nickel dans nos conditions opératoires, c'est-à-dire à 25°C, dans NaClO_4 0,1M. Dans les deux cas, nos résultats sont en excellent accord avec ceux de la littérature. (Tableaux VIII et IX). On note en particulier que la formation du complexe 1 -1 1 avec le cuivre :



a une constante $\log \beta = 1,56$.

Le complexe 1 0 1 qui le précède

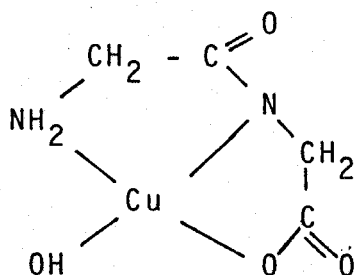


a une constante $\log \beta = 5,7$ qui caractérise l'interaction d'un cuivre avec un groupe amino et le carboxyle d'un groupe amide.

La nature exacte des autres complexes Gly-Gly-Cuivre a été déterminée par KIM et MARTELL (16).

Leurs structures sont les suivantes :

1 -2 1 :



Complexes			Log beta littérature			Log beta (nos résultats)
Cu	H	L	a	b	c	
0	1	1	8,09	8,13		8,11 (1)
0	2	1	11,17	11,34		11,29 (2)
1	0	1	5,56	5,71	5,55	5,62 (2)
1	-1	1	1,50	1,56	1,56	1,50 (1)
1	-2	1	-7,80	-7,96	-7,54	-7,78 (2)
1	-1	2	non signalé	3,96		4,87 (3)
2	-3	2	-4,18	-9,50		-3,70 (3)

a) Réf. 21

b) Réf. 22

c) Réf. 23

Tableau VIII

Constantes de formation des complexes Gly-gly-Cuivre dans NaClO₄ 0,1M à 25°C

Complexes			Log beta littérature			Log beta (nos résultats)
Ni	H	L	a	b	c,d	
0	1	1	8,09	8,13		8,11 (1)
0	2	1	11,17	11,34		11,29 (2)
1	0	1	4,11	4,03	4,0	4,04 (5)
1	0	2	7,32	7,24	7,2	7,26 (4)
1	0	3	9,43	9,41	-	9,01 (10)
1	-1	2	-1,48	-2,06	-2,11	-1,59 (5)
1	-2	2	-10,96	-12,15	-	-11,82 (6)

a) Réf. 24

b) Réf. 25

c) Réf. 23

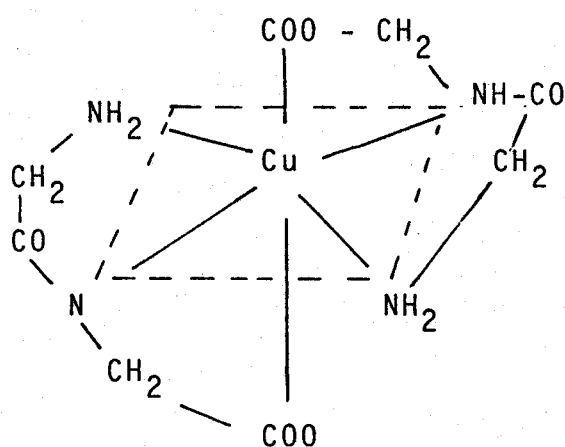
d) Réf. 26

Tableau IX

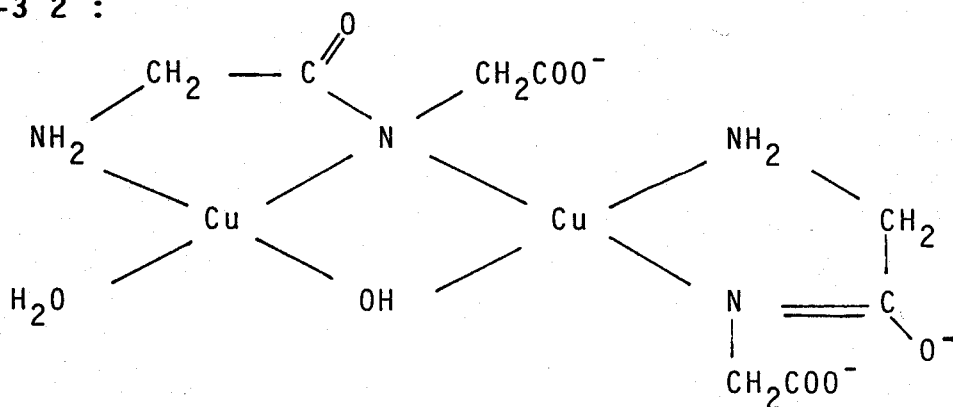
Constantes de formation des complexes Gly-gly-Nickel dans NaClO₄ 0,1M à 25°C



1 - 1 2 :



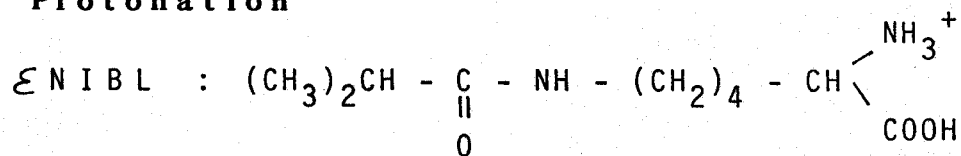
2 - 3 2 :



3 - Système ξ NIBL-Cu, Ni, Co ou Zn

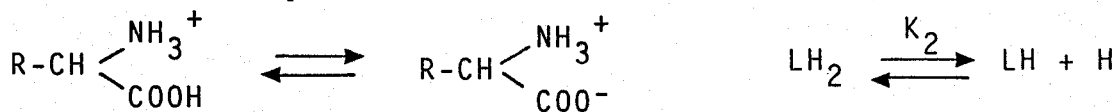
Nous avons tout d'abord déterminé les constantes d'ionisation de ξ NIBL. La complexation de ξ NIBL par les ions divalents Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} a été ensuite étudiée pour différentes valeurs du rapport $R = [\text{ligand}]/[\text{métal}]$, R variant de 1 à 5.

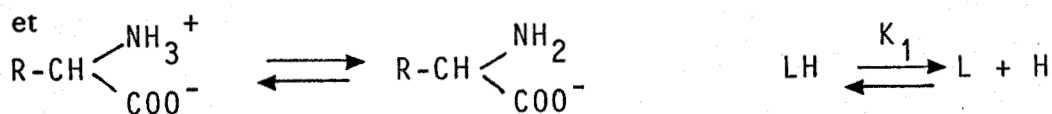
a) Protonation



Forme LH_2

On a donc deux équilibres :





Les constantes de formation des formes LH₂ (0 2 1) et LH (0 1 1) sont données dans le tableau XI.

Les pK correspondants sont très proches de ceux d'acides-amino tels la valine et la leucine et de ceux des fonctions COOH et αNH₂ de la lysine (tableau X).

Amino acide	pK COOH	pK αNH ₂
εNIBL	2,40 (1)	9,42 (1)
Lysine a)	2,18	9,18
Valine b)	2,35	9,62
Leucine c)	2,36	9,69

a) Réf. 17

Milieu force ionique 0,01

b) Réf. 27

0,5 M de NaClO₄

c) Réf. 28

Milieu 0,1 M

Tableau X

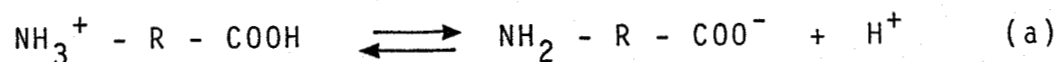
Constantes d'ionisation

b) Complexation

Les figures 3 et 4 présentent quelques exemples de courbes de titration de εNIBL en présence de métal. On notera R le rapport $\frac{[\text{ligand}]}{[\text{métal}]}$.

La formation de complexes se traduit toujours par un abaissement de pH dû à un déplacement des équilibres d'ionisation.

Exemple :



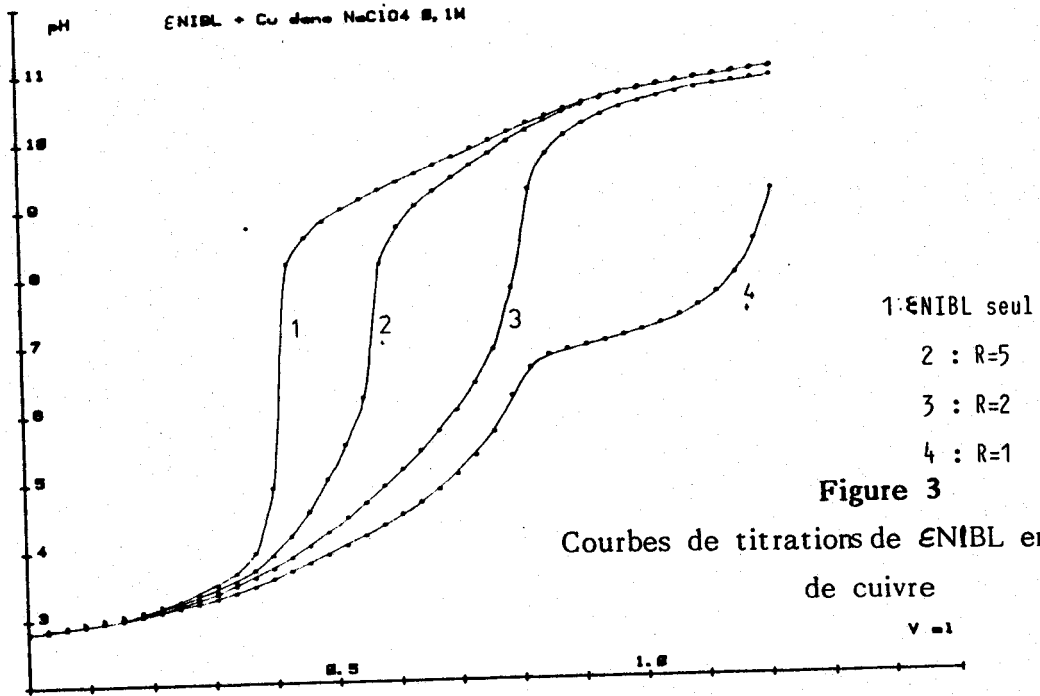


Figure 3
Courbes de titrations de ENIBL en présence de cuivre

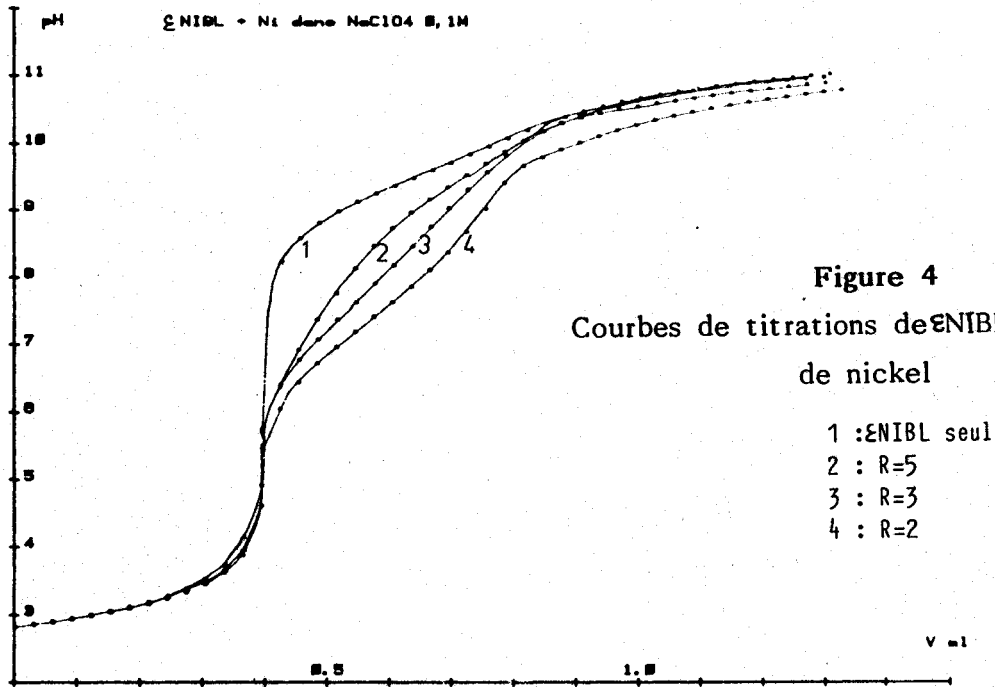
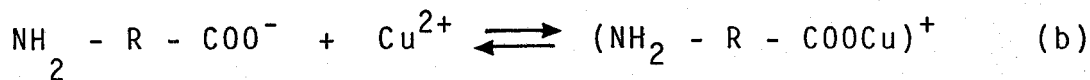


Figure 4
Courbes de titrations de ENIBL en présence de nickel



L'existence de l'équilibre (b) (complexation) déplace l'équilibre (a) vers la droite et libère davantage d'ions H^+ .

Le tableau XI résume les constantes des complexes formés avec Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} .

	Complexe 1 0 1	Complexe 1 0 2	$\log K_{102}^L$
Cu^{2+}	8,00 (1)	14,80 (2)	6,80
Ni^{2+}	5,21 (3)	9,50 (2)	4,29
Co^{2+}	4,26 (3)	7,38 (3)	3,12
Zn^{2+}	4,89 (5)	8,29 (5)	3,40
H^+	9,42 (1)	11,80 (1)	
	(complexe 0 1 1)	(complexe 0 2 1)	

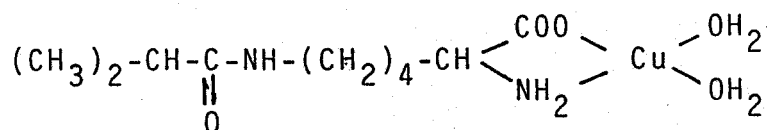
Tableau XI

Constantes de stabilité des complexes de ϵNIBL

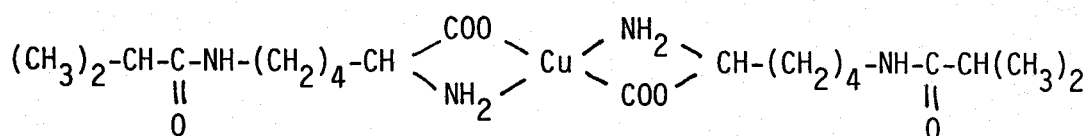
Le complexe 1 0 2 formé avec Cu^{2+} a une valeur proche de celle trouvée pour la lysine. Par ailleurs, la constante obtenue pour le complexe 1 0 1 ($\log \beta = 8,00$) est bien supérieure à celle du même complexe 1 0 1 de Gly-Gly ($\log \beta = 5,60$). Les liaisons Cu-ligand doivent donc être différentes.

Les deux complexes 1 0 1 et 1 0 2 font participer la fonction NH_2 et la fonction COO-carboxyle (et non le -C(=O)- amide comme dans Gly-Gly).

Complexe 1 0 1



Complexe 1 0 2



On peut néanmoins remarquer que le complexe 1 0 1 formé entre ENIBL et le cuivre vérifie la relation :

$$\log K_{CuL}^{Cu} = 2pK_{HL}^H - 10,7$$

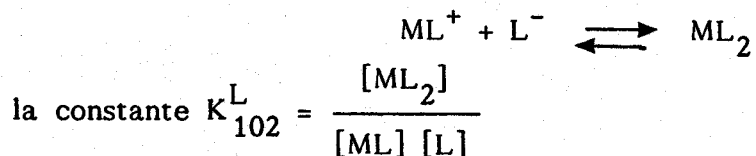
établie pour un certain nombre de peptides avec la glycine en position N terminale, le complexe faisant participer dans ce cas, le carboxyle de l'amide (29,30).

Cette relation montre que la stabilité du complexe dépend principalement de l'acidité de la fonction NH₂.

Les dosages pHmétriques peuvent être interprétés en ne faisant intervenir que les deux complexes ci-dessus. Il n'apparaît pas de complexe faisant intervenir la déprotonation de l'amide. Cela paraît logique si on considère que les cycles à 5 atomes formés ci-dessus sont très stables alors qu'un cycle à 8 atomes faisant participer l'azote amide le serait beaucoup moins.

L'ordre de stabilité des complexes (tableau XI, figure 5) $Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ respecte celui observé par IRVING et WILLIAMS dans une étude générale des complexes des métaux de transition (31).

Pour la réaction :



peut être calculée par

$$\log K_{102}^L = \log \beta_{102} - \log \beta_{101}$$

$\log K_{102}^L$ est inférieur à $\log \beta_{101}$ ce qui signifie que la liaison du métal avec un deuxième ligand est plus difficile sans doute pour des raisons d'empêchement stérique, ceci pour les quatre métaux étudiés (tableaux XI et XII).

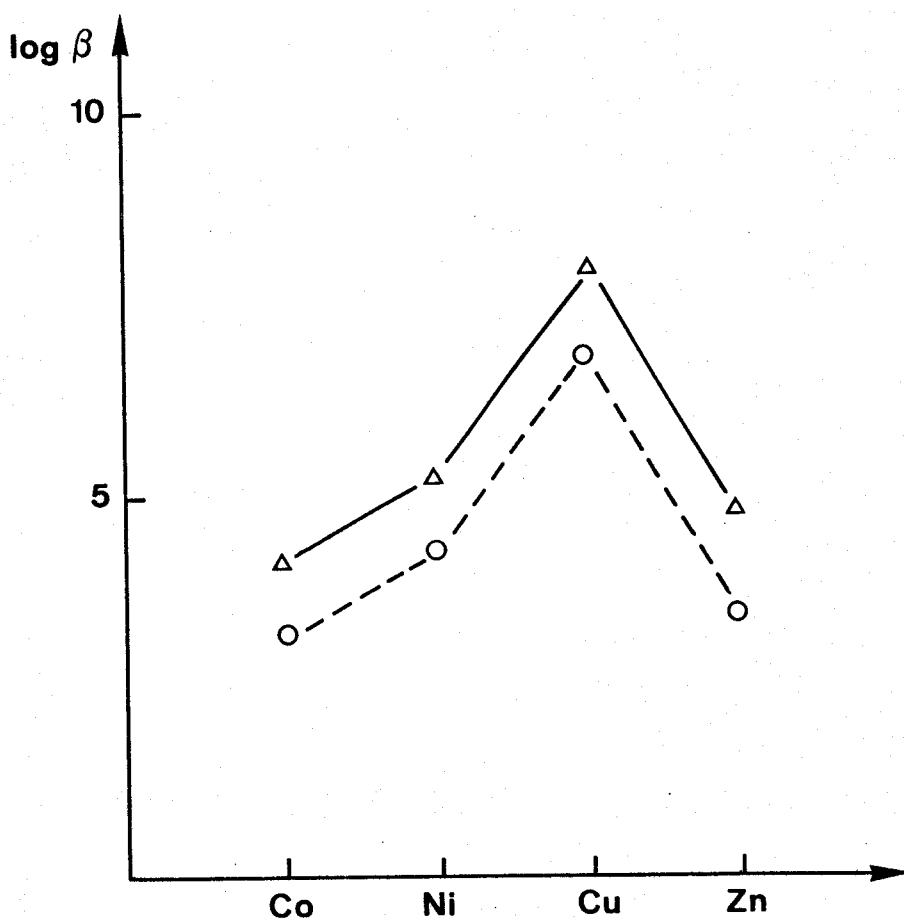


Figure 5

Stabilité des complexes et nature de
l'atome central $\Delta \log \beta_{101}$ $o \log K_{102}^L$

M^{2+}	$\log \beta_{101} / \log \beta_{011}$	$\log K_{102}^L / \log \beta_{011}$	$\log K_{102}^L / \log \beta_{101}$
Cu^{2+}	0,85	0,72	0,85
Ni^{2+}	0,55	0,46	0,82
Co^{2+}	0,45	0,33	0,73
Zn^{2+}	0,52	0,36	0,70

Tableau XII

Comparaison entre complexation et acidité

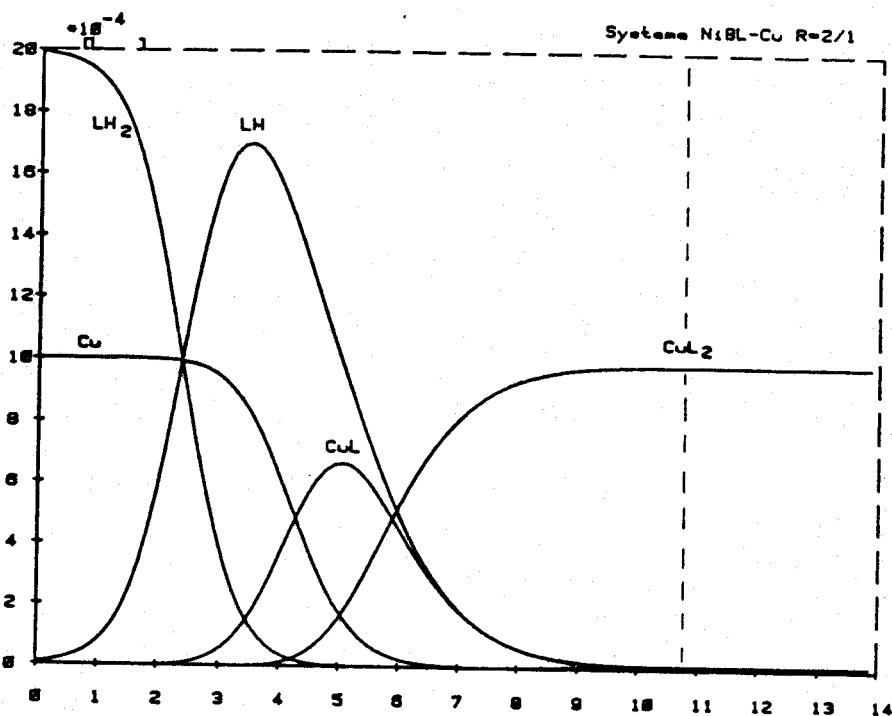


Figure 6

Courbe de répartition des espèces : système NiBL-Cu $R=2/1$

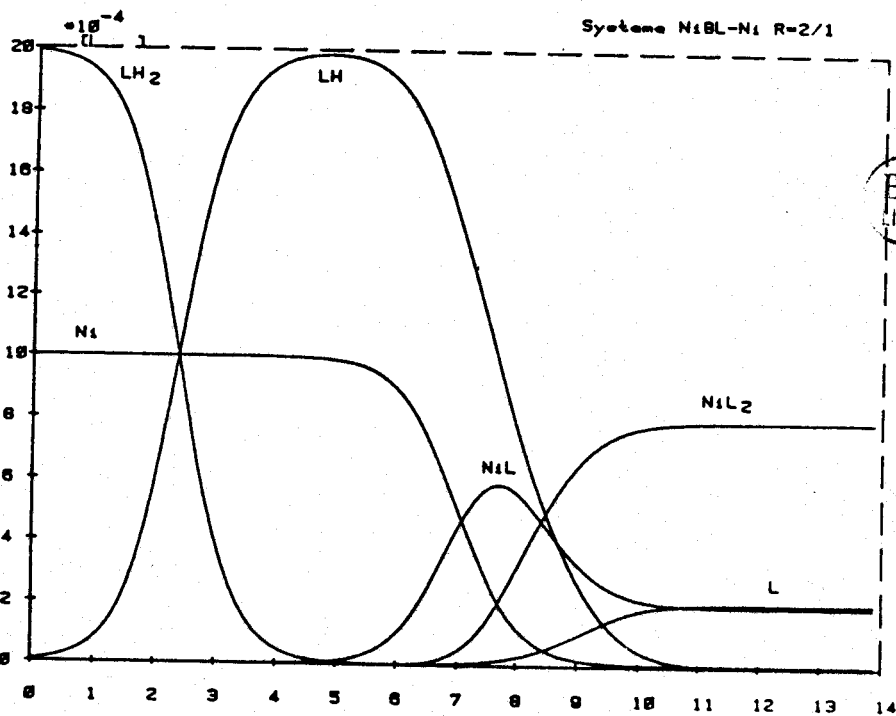


Figure 7

Courbe de répartition des espèces : système NiBL-Ni $R=2/1$

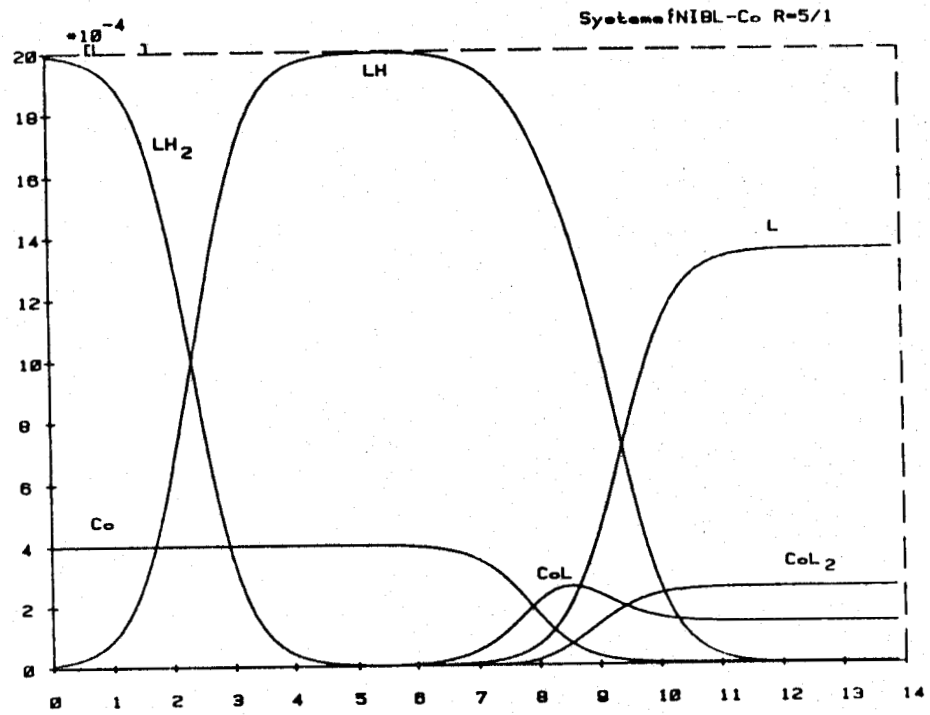


Figure 8

Courbe de répartition des espèces : ϵ NiBL-Co R=5/1

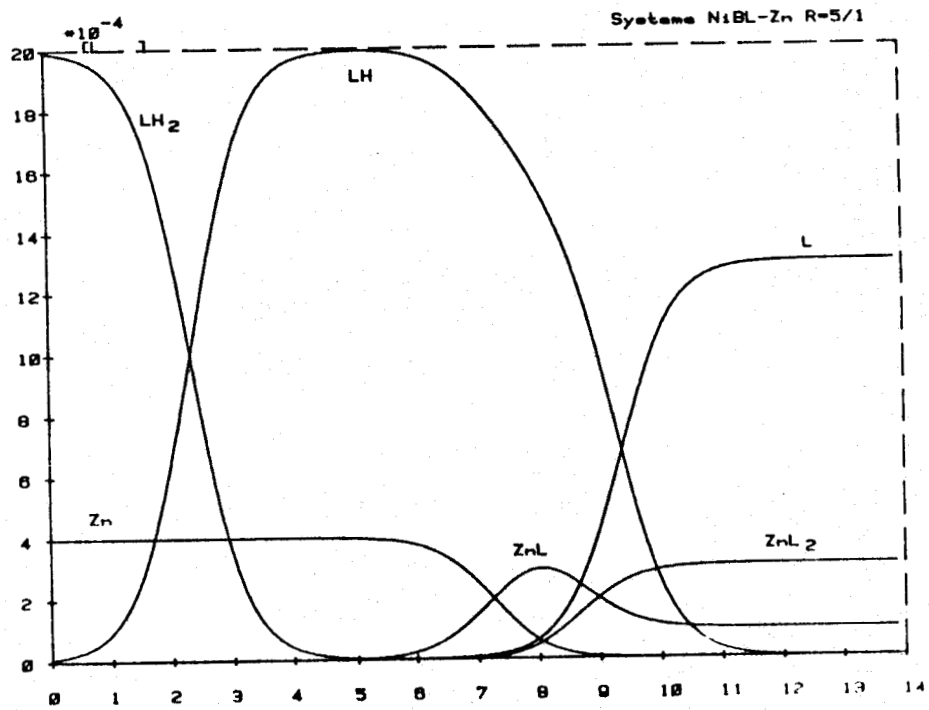


Figure 9

Courbe de répartition des espèces : système ϵ NiBL-Zn R=5/1

Pour chaque métal, des rapports caractéristiques introduits par IRVING et COLL (32) peuvent être calculés. Ils comparent l'affinité du coordinat pour H^+ et M^{2+} ($\log \beta_{101}/\log \beta_{011}$ et $\log K_{102}^L/\log \beta_{011}$).

On peut également exprimer l'empêchement à la coordination d'une seconde molécule de ligand par le rapport $\log K_{102}^L/\log \beta_{101}$ (tableau XII). Les valeurs obtenues pour les rapports $\log \beta_{101}/\log \beta_{011}$ sont très voisines de celles connues pour des acides amino-phosphoniques (15).

A partir des constantes de formation données dans le tableau XI, on peut établir les courbes de répartition des espèces, c'est-à-dire les courbes : concentration = f(pH). Les figures 6 à 9 correspondent aux complexes de ϵ NIBL avec Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} respectivement.

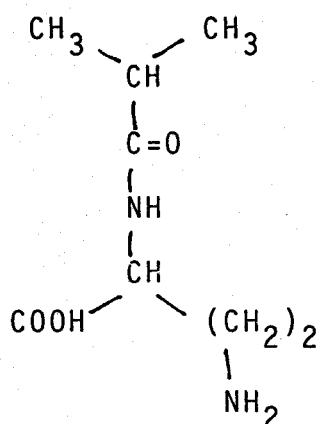
Les pH de formation maximum de ML ou de formation complète de ML_2 sont variables d'un métal à l'autre. Ceci reflète les différences dans les constantes de stabilité. On note également que la courbe de répartition de l'espèce LH est très dépendante de la nature des complexes métalliques.

Conclusion : l'étude potentiométrique montre que les complexes NIBL-métaux sont du type 1 0 1 et 1 0 2 avec participation des fonctions NH_2 et COO^- , mais sans déprotonation des fonctions amides. Ces résultats seront confirmés par l'étude spectroscopique du système ϵ NIBL-Cu.

4 - Système acide isobutyroyl diaminobutyrique - cuivre

Nous venons de voir qu'il n'y a pas déprotonation de l'amide dans le système ϵ NIBL-métal parce que le cycle à 8 atomes que cela impliquerait serait instable.

Nous avons également synthétisé l'acide-N-isobutyroyl diaminobutyrique et avons étudié sa protonation et sa complexation par le cuivre qui devrait conduire à des cycles de taille différentes.



$$pK_{NH_2} = \log \beta_{011} = 9,59$$

$$\log \beta_{021} = 12,66$$

$$pK_{COOH} = 3,07$$

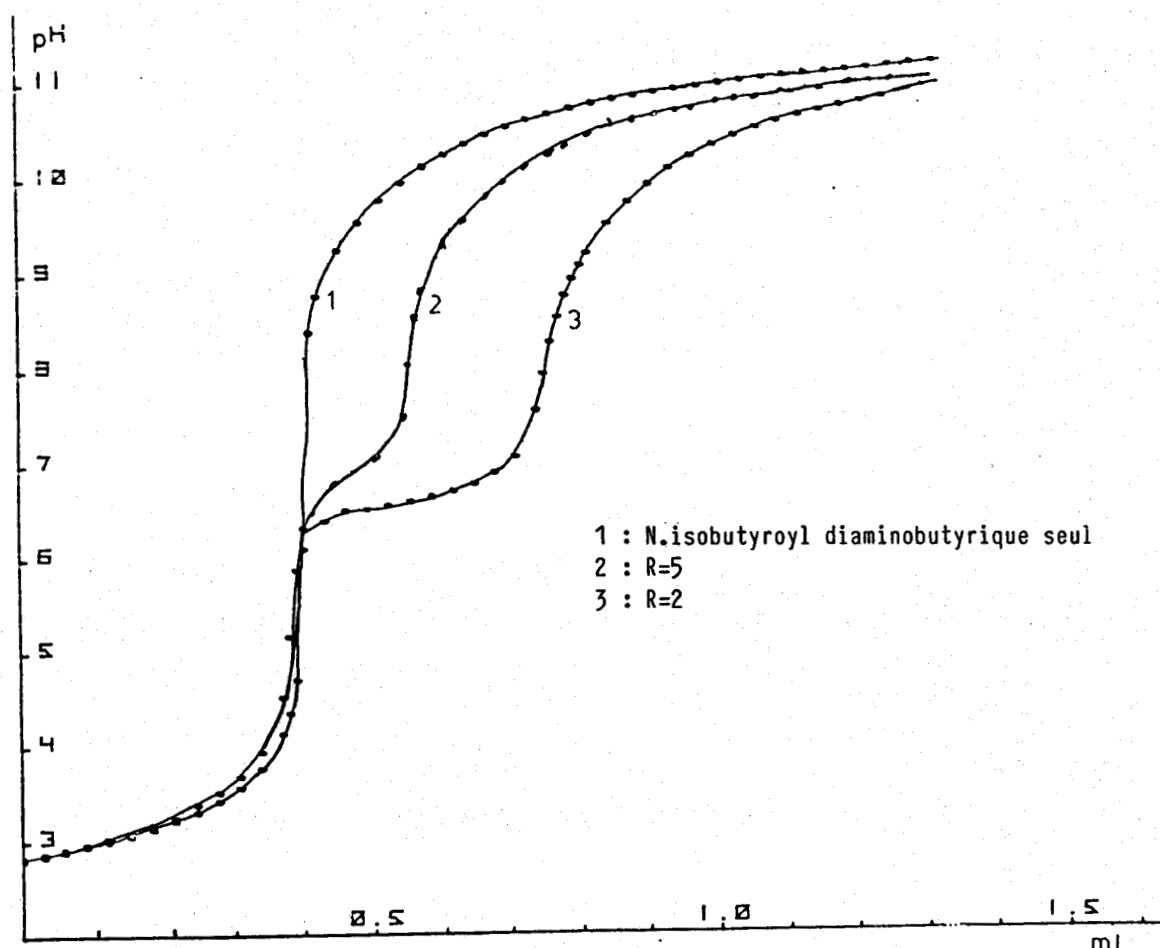


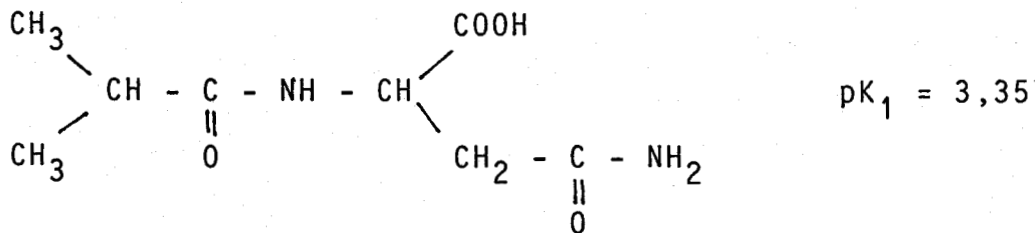
Figure 10

Dosage de l'acide N-isobutyryl diaminobutyrique
 seul et en présence de Cu^{2+} (R = 5 et 2).

En présence de cuivre l'abaissement de pH est très faible (figure 10) et on observe dès pH 6.3, la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Le cuivre n'est donc pas suffisamment masqué par la formation d'un complexe qui est très peu stable, comme le montre la valeur $\log \beta \sim 1$ pour le complexe 1 1 1 qui est le seul existant. Ceci correspond à une simple liaison $\text{Cu}-\text{COO}^-$.

Ce complexe n'est pas suffisamment stable pour déprotoner ensuite l'amide (23) et le complexe qui, par ailleurs, pourrait se former avec la fonction amino serait à 7 atomes, c'est-à-dire instable.

5 - Système N-isobutyryl-asparagine-cuivre



Comme la précédente, cette molécule est très peu complexante. Il y a une simple interaction Cu-COO avec formation d'un complexe 1 0 1 pour lequel $\log \beta \sim 1$. L'augmentation du pH conduit à la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Nous verrons par contre que le polymère dont elle est la molécule modèle (PNMAsn) a un pouvoir complexant très marqué.

II - ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES POLYMERES

Lorsqu'on fixe des sites complexants sur une chaîne macromoléculaire, on crée une concentration locale élevée de sites complexants. De plus, le comportement des fonctions ionisables est très différent de celui observé dans le cas des petites molécules en raison des fortes interactions électrostatiques provenant de l'accumulation des charges le long de la chaîne. On peut donc s'attendre à des différences dans la nature des complexes formés, mais aussi à des modifications de leurs conditions de formation. Nous avons étudié la poly(N méthacryloyl-L-asparagine)(PNMAsn), polyacide dont NIBASn, peu complexante est la molécule modèle, ainsi que la poly(N-méthacryloyl L-Lysine (PENML).

A - SYSTEME POLY N METHACRYLOYL L LYSINE AVEC CUIVRE ET NICKEL

1 - Constantes d'ionisation - pH isoélectrique

La courbe de dosage de PNML dans NaClO_4 0,1M à 25°C en absence de cuivre est donnée dans la Figure 11.

A partir de celle-ci, on détermine les valeurs des $\text{p}K$ apparents des fonctions COOH et NH_2 :

$$\text{p}K_{a1} = 3,09$$

$$\text{p}K_{a2} = 9,95$$

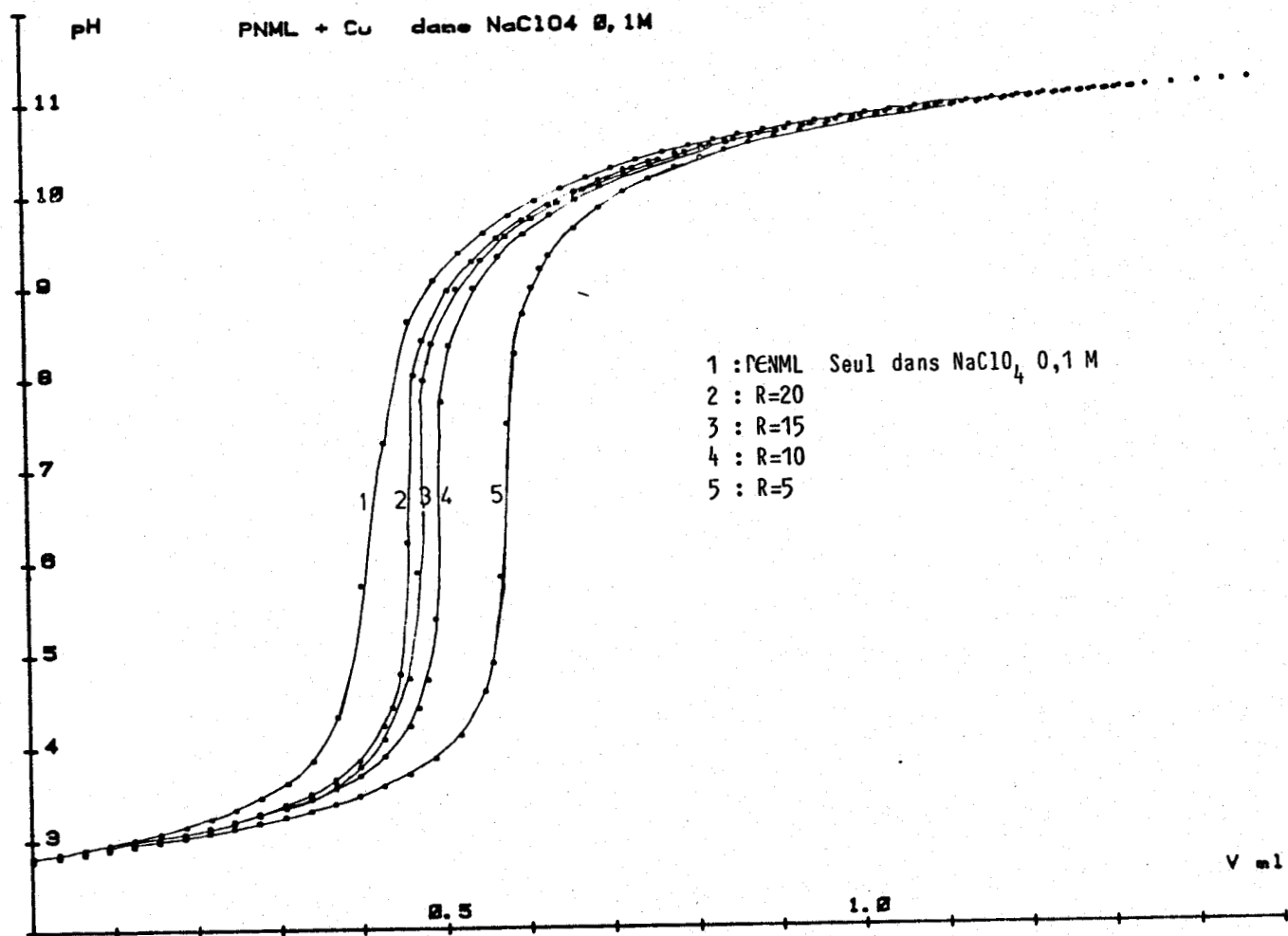


Figure 11

Dosage de PNML sans cuivre et pour différentes valeurs de R (ligand/cuivre)

On en déduit le pH isoélectrique $pH_i = 6,52$.

Une relation théorique exprimant le pH isoélectrique d'un polyampholyte en fonction de sa teneur en fonctions acides et basiques a été établie récemment (33). La figure 12 représente cette variation $pH_i = f(\text{teneur en fonctions acides})$.

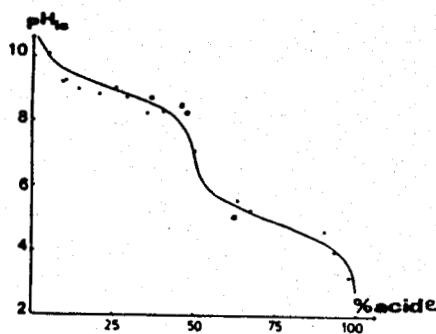


Figure 12

pH isoélectrique en fonction de la teneur en acide

Notre valeur expérimentale, $\text{pH}_i = 6,52$ correspond bien à un polyampholyte contenant 50 % de fonctions acides.

2 - Interaction PENML-Cu et PENML-Ni

Les dosages effectués en présence de Cu montre un abaissement considérable du pH qui peut aller jusqu'à plus de 5 unités de pH. Ceci indique un pouvoir complexant très important de PNML vis à vis du cuivre.

Dans le cas du nickel, l'abaissement du pH est également très net, bien que moins important (figure 13).

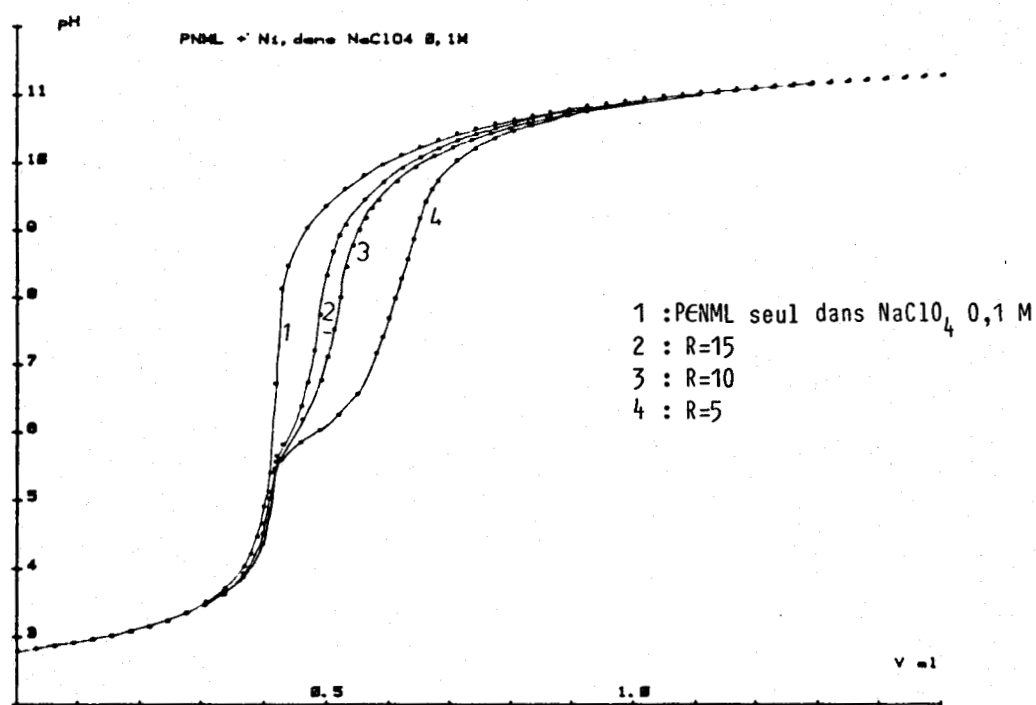


Figure 13

Dosage de PENML sans nickel et pour différentes valeurs de R (ligand/nickel)

Les programmes de calcul que nous avons utilisés pour déterminer la nature des complexes formés avec ENIBL , ne peuvent être utilisés ici. En effet, dans le cas d'un polymère, l'ionisation d'une fonction ne peut être décrite de façon simple par une constante d'équilibre, car elle dépend de l'état d'ionisation des autres fonctions portées par le polymère. On ne peut donc parler de constante d'ionisation, mais de constante apparente

d'ionisation dépendant du degré de dissociation. Ce problème est encore plus complexe dans le cas d'un polyampholyte comme $P_{\epsilon}NML$.

L'étude spectroscopique décrite dans un prochain chapitre, nous a montré que le principal complexe formé dans le système $P_{\epsilon}NML-Cu$ est du type $1 \ 0 \ 2$ c'est à dire CuL_2

B - SYSTEME $P_{\epsilon}NMA_{sn}$ + Cu

1 - Rappels théoriques

Pour un polymère ionisable en solution, deux types d'interactions peuvent se produire :

- des interactions répulsives, qui sont dues à des forces répulsives entre charges de même signe portées par le polyélectrolyte. Ces forces lui confèrent une structure étendue.
- des interactions à courte distance, non électrostatiques. Ce sont des forces de VAN DER WAALS (liaisons hydrogènes ou interactions non ioniques). Ces forces cohésives ont tendance à donner au polyélectrolyte, une structure compacte.

Selon l'équilibre entre les forces répulsives et les forces attractives, le polyélectrolyte adopte une conformation donnée. Dans le cas où les forces répulsives dominent, il existe une structure étendue notée "a". Exemple : l'acide polyacrylique (34) ; quand les forces à courte distance prédominent, on a une conformation compacte notée "b", cas de l'acide polyméthacrylique (35).

Pour de nombreuses macromolécules, il a été montré l'existence d'une transition de l'état "a" à l'état "b", cas de copolymères N-méthacryloyl--alanine-Co-N-phénylméthacryl amide (36).

Dans notre étude de $P_{\epsilon}NMA_{sn}$, nous avons suivi la variation du pH du milieu en fonction du degré d'ionisation α des groupes acides. Nous avons donc étudié le comportement de ce polymère par une méthode potentiométrique.

Nous rappelons que, pour un mono acide faible, en solution aqueuse peu concentrée, le pH peut être exprimé par la relation de HENDERSON-HASSELBACH :

$$pH = pK_o + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{[COO^-]}{C_A} = \frac{\text{Base ajoutée} + [H^+]}{C_A} = \frac{1}{\alpha + e} \frac{-2,3 \text{ pH} + (V_o + V_B)}{n}$$

C_A = concentration d'acide (mol l^{-1})

$$= \frac{V_B}{V_{\text{équivalent}}} = \frac{\text{Base ajoutée}}{C_A}$$

$\alpha \neq \bar{\alpha}$: cela est dû à l'autodissociation des fonctions acides.

V_B = volume de base ajoutée

V_o = volume initial

$n = N_B V_B$ = nombre m.Mole de groupes acides

$$pK_o = -\log K_o \quad \text{avec} \quad K_o = \frac{[COO^-][H^+]}{[COOH]}$$

La constante de dissociation K_o et pK_o sont indépendants de la présence en solution des groupes déjà ionisés. Cela implique que pK_o est une constante.

a) pK apparent

Pour un polyacide faible, les fonctions acides sont à proximité les unes des autres. L'ionisation de la $i^{\text{ème}}$ fonction est accompagnée d'un travail électrostatique, pour soustraire le $i^{\text{ème}}$ H^+ au potentiel électrostatique ψ produit par les charges $(i-1)$ négatives déjà présentes. ψ dépend de la force ionique I et des distances entre les charges, c'est-à-dire de la conformation du polymère en solution.

$$K_a = K_o \exp \frac{-e\psi}{KT}$$

K_a : constante de dissociation apparente.

$$pH = pK_o + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} + B\psi \quad (2)$$

$$B = \frac{0,434 e}{KT}$$

(K = constante de BOLZMANN)

(e = charge électrique)

(T = température)

$e\psi$ est le travail nécessaire pour soustraire le $i^{\text{ème}}$ proton du champ électrostatique local du polyion. $e\psi$ est équivalent à $\frac{\partial G}{\partial V}$ variation de l'énergie libre de la macromolécule (V est le nombre de charges portées par la macromolécule).

L'équation (2) peut alors s'écrire :

$$pH = pK_0 + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{0,434}{RT} \frac{\partial G}{\partial V} \quad (3)$$

En faisant intervenir le pK_a dans les équations (2) et (3) :

$$pK_a = pH - \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_0 + B\psi = pK_0 + \frac{0,434}{RT} \frac{\partial G}{\partial V} \quad (4)$$

Pour un polyacide le pK_a varie avec ψ donc varie avec α et avec la forme de la macromolécule, alors pK_a n'est pas une constante.

On observe une variation monotone de pK_a avec α s'il n'existe pas de changement de conformation (figure 14a). Sinon, la variation de pK_a reflète ce changement de conformation (figure 14b).

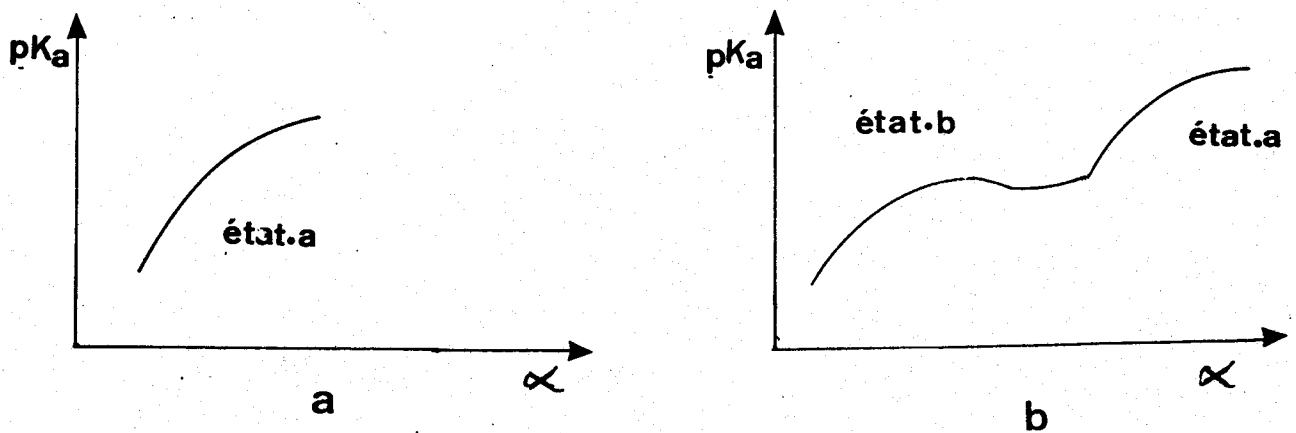


Figure 14

b) Courbe de titration HENDERSON-HASSELBACH

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

Très souvent cette relation n'est pas vérifiée quand α est inférieur à 0,15 à cause de l'auto-ionisation. Dans le cas où les polyélectrolytes subissent une transition conformationnelle, on obtient deux parties linéaires dans les courbes H-H correspondant à un domaine de α où l'une des 2 conformations est prédominante (figure 15b). Si on a une seule ligne droite (Fig 15a). Cela correspond une conformation normale étendue.

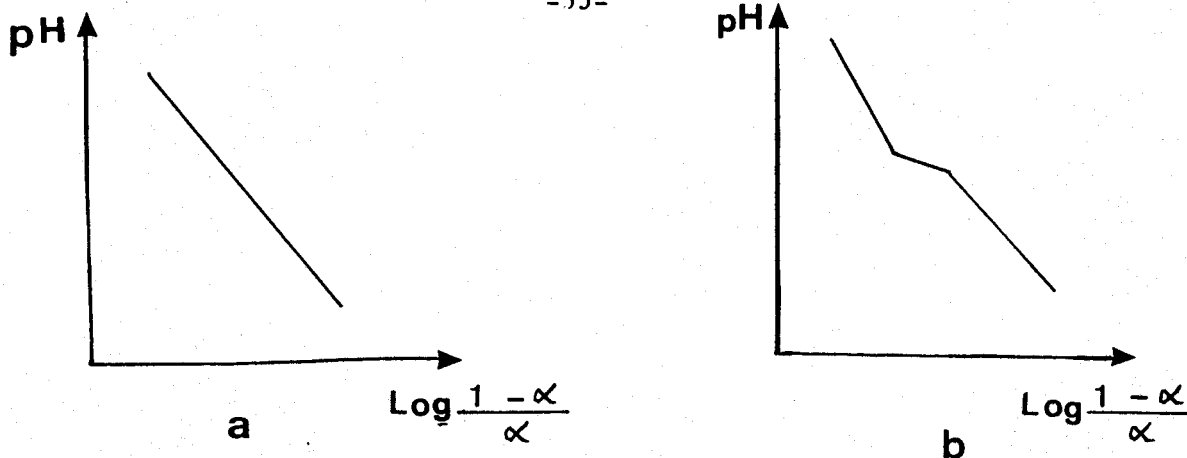


Figure 15

2 - Résultats et discussion concernant le polymère polyméthacryloyl-L-asparagine PNMA_{sn}

La courbe de titration modifiée de PNMA_{sn}, $\text{pK}_a = f(\alpha)$ (figure 16) montre que le pK_a croit de façon monotone. Cela montre que le PNMA_{sn} a un comportement normal (conformation étendue), dû à son caractère assez hydrophile.

Ce polymère a été étudié en présence et en absence du sel NaClO_4 . L'étude de la molécule modèle NIBA_{sn} a été faite dans les mêmes conditions que le PNMA_{sn} (fig 16, fig 17). On obtient pour NIBA_{sn}, un pK_a constant ce qui est normal pour une petite molécule.

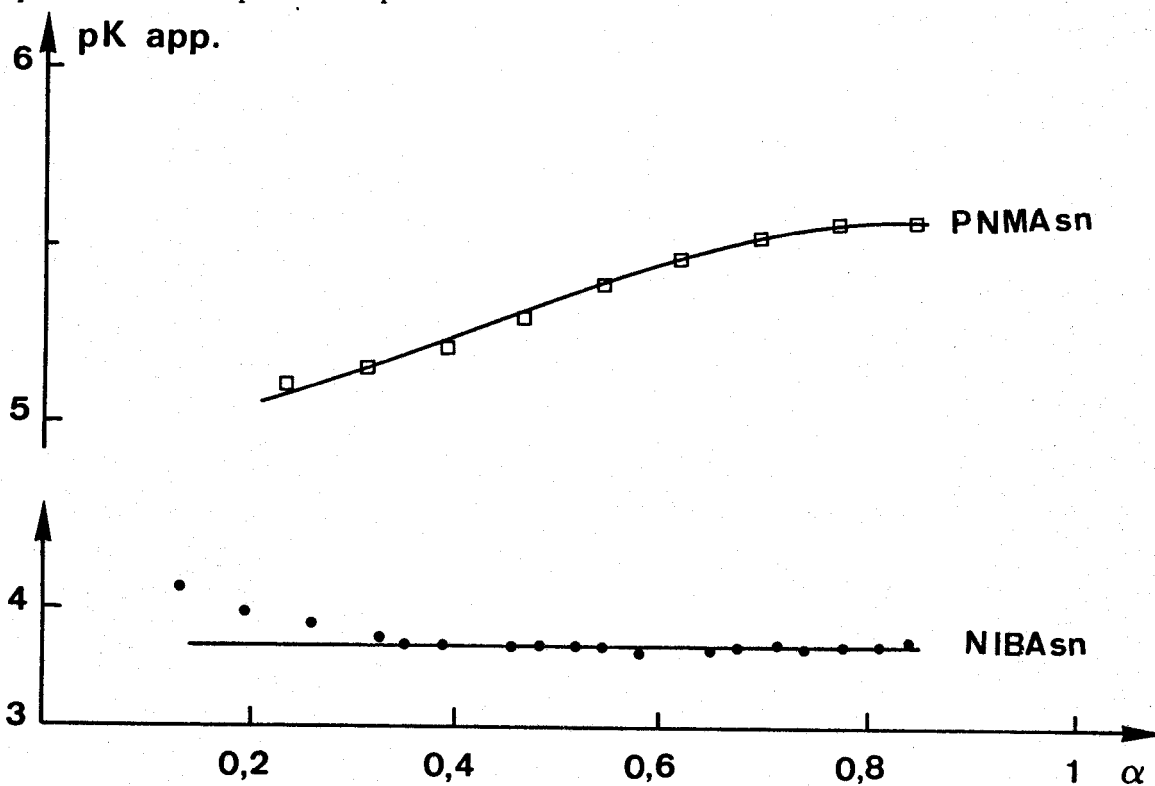


Figure 16

Variation de pK_a en fonction du degré d'ionisation α de PNMA_{sn} et NIBA_{sn} neutralisés par la soude 0,25N à 25°C (milieu NaClO_4 0,1 M)

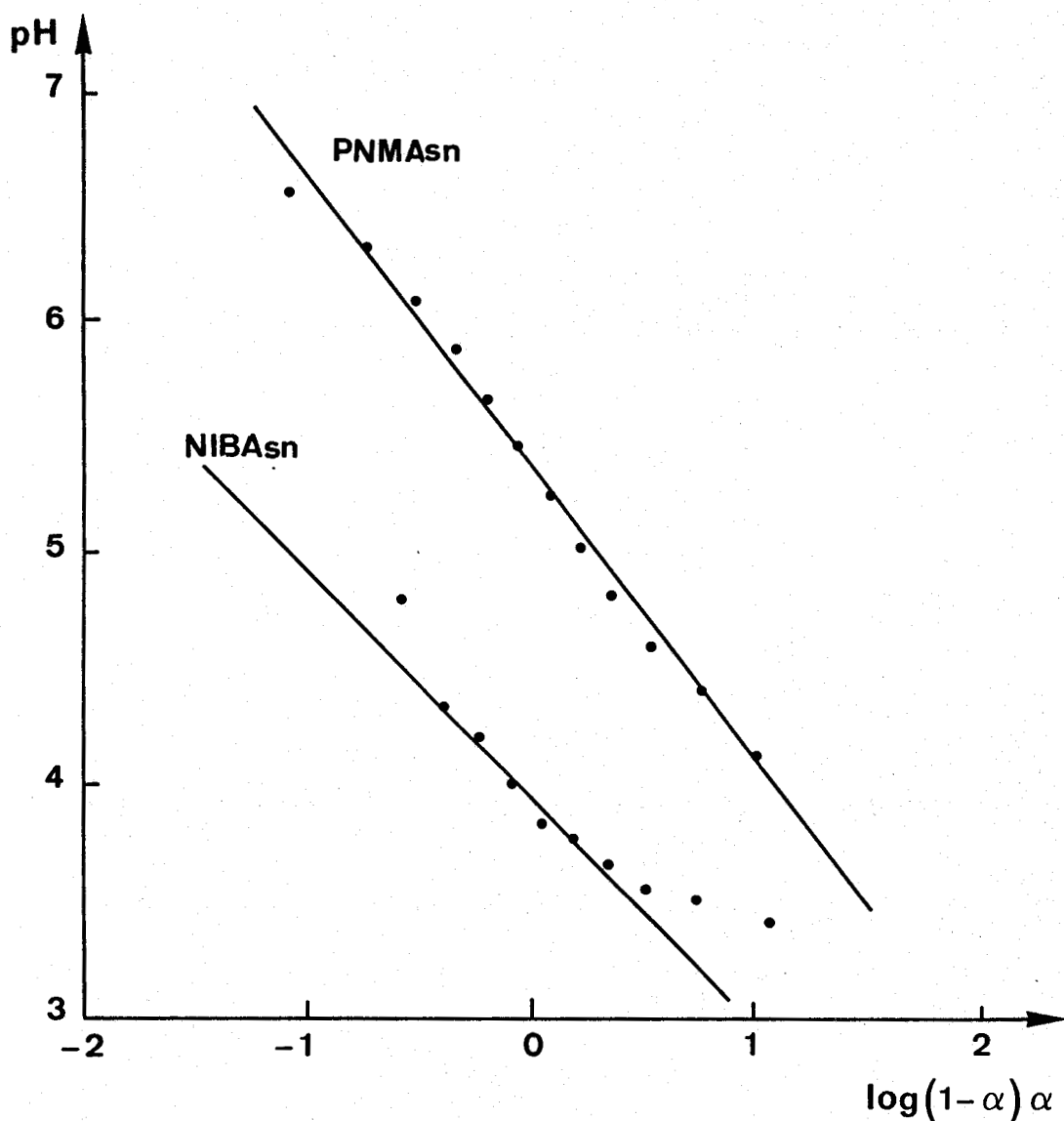


Figure 17

Représentation de l'équation HENDERSON-HASSELBACH modifiée de PNMA et NIBAsn neutralisés par la soude 0,25N (milieu NaClO_4 0,1M)

Nous avons calculé les différents paramètres pK_a et n du polymère et de la molécule modèle (tableau XIII).

Les valeurs de pK_a et n plus élevées pour PNMA que pour NIBAsn, reflètent l'importance des interactions électrostatiques (effet polyélectrolyte). Celles-ci sont fortement réduites en présence de sel (diminution de pK_a et n pour PNMA) mais elles subsistent puisque les valeurs obtenues pour PNMA en présence de NaClO_4 0,1 M sont encore supérieures à celles obtenues pour NIBAsn en présence de sel.

	PNMAsn + sel (NaClO ₄)	PNMAsn (sans sel)	NIBAsn + sel (NaClO ₄)
pK _a (à α = 0,5)	5,35	5,96	3,93
n	1,25	1,62	0,97

Tableau XIII
Valeur de pK_a et n pour PNMAsn et NIBAsn

Constante de formation des complexes Cuivre-PNMAsn

Pour évaluer les constantes de formation, nous avons utilisé la méthode de BJERRUM modifiée par GREGOR et all. (37) et MANDEL et LEYTE (38). La méthode de BJERRUM consiste à tracer \bar{n} en fonction de p[A] où p[A] = -log [A], \bar{n} étant le nombre moyen de ligands [A] par métal. Cette relation fait intervenir les différentes constantes successives de la complexation K₁, K₂,.....K_J,.....K_N.

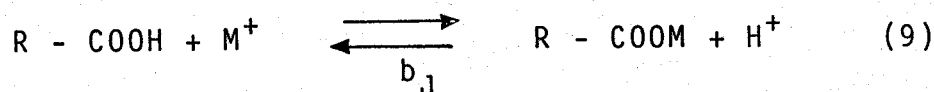
$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i K_i [A]^i}{1 + \sum_{i=1}^N K_i [A]^i} \quad (5)$$

$$K_i = \frac{i}{\prod_{J=1}^i K_J} \quad (6)$$

$$K_J = \frac{[MA_J]}{[MA_{J-1}][A]} \quad (7)$$

- M est le groupe central dans un composé MA_J
- N est le nombre maximal de J(i) ou nombre de coordination
- J ou i est le nombre des ligands du composé MA_J (ou MA_i)

Les réactions de complexation s'écrivent :



Pour un monoacide simple, la constante K de l'équilibre de cette réaction(8) est une vraie constante. Pour un polyacide, ce n'est plus vrai car pK dépend de (voir ci-dessus). On est donc amené à envisager l'équilibre (9) où la charge nette n'est pas modifiée. La constante d'équilibre de (9) est constante pour un monoacide ou un polyacide.

Elle est exprimée par :

$$b_J = \frac{[MA_J] [H^+]}{[MA_{J-1}] [HA]} \quad (10)$$

La constante b_J est reliée à la constante K_J par la relation suivante :

$$b_J = K_a K_J \quad (11)$$

La méthode de BJERRUM a été modifiée par GREGOR et all (37) pour être adaptée aux polyélectrolytes dont les "constantes" de dissociation ne sont pas constantes. Les équations de BJERRUM peuvent être exprimées alors en fonctions de B_j .

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i B_i \left(\frac{[HA]}{[H^+]}\right)^i}{1 + \sum_{i=1}^N B_i \left(\frac{[HA]}{[H^+]}\right)^i} \quad (12)$$

$$B_i = \prod_{J=1}^i b_J \quad (13)$$

D'après ces 2 équations, si la courbe de formation est tracée comme

\bar{n} en fonction de $p\frac{[HA]}{[H^+]}$, toutes les informations qui pourraient être obtenues par l'équation originale de BJERRUM pour les K_i sont obtenues d'une manière tout-à-fait analogue pour b_j .

Le nombre moyen de ligands liés par métal est exprimé par :

$$\bar{n} = \frac{[A_t] - [HA] - [A]}{[M_t]} \quad (14)$$

$[A_t]$: concentration totale des groupements acides (dissociés, associés ou complexés).

$[M_t]$: concentration totale de l'ion $[M^+]$

$[HA]$: concentration des groupements acides associés

$[A]$: concentration des groupements acides dissociés.

GREGOR et all. (37) ont montré qu'il est possible de calculer $[A]$ à partir de l'équation de HENDERSON-HASSELBACH (H-H) :

$$K_a = \frac{[H^+][A]}{[HA]} \left(\frac{[A]}{[A_t] - [A]} \right)^{n-1} \quad (15)$$

où K_a et n ont la même valeur que dans le cas où il n'y a pas complexation. L'équation (15) est résolue par une méthode itérative (calcul sur microordinateur HP 9825) la valeur A obtenue est introduite dans l'équation (14) pour calculer \bar{n} . On trace alors la courbe de formation \bar{n} en fonction de $p\frac{[HA]}{[H^+]}$, les logarithmes des constantes de complexation $\log b_j$ sont les valeurs de $p\frac{[HA]}{[H^+]}$ à la moitié des valeurs successives entières de \bar{n} si les différentes étapes de complexation sont bien distinctes.

Dans le cas où la complexation est à deux étapes non distinctes, on cherche la valeur du $p\frac{[HA]}{[H^+]}$ qui correspond à $\bar{n} = 1$. Elle est égale $\frac{1}{2}\log B_2 = \log B_{av}$.

$$\text{On a } B_2 = b_1 b_2 = B_{av}^2 \quad \text{où } B_2 = \frac{[MA_2][H^+]^2}{[M][HA]}$$

Connaissant la valeur de B_2 , on peut calculer à partir de l'équation (11) la constante de complexation K suivant la réaction (8).

A partir de la courbe potentiométrique relative au système PNMA_{sn}/Cu, R = 5, (fig 18) nous avons tracé la courbe de formation \bar{n} en fonction de $\log\left(\frac{[HA]}{[H^+]}\right)$ (fig 19). La constante de formation K du complexe Cu-PNMA_{sn} est de l'ordre de $5 \cdot 10^8$, par comparaison avec la molécule modèle NIBA_{sn}-Cu pour laquelle K = 10. Cela montre une grande stabilité du complexe polymère-Cu par rapport au complexe molécule modèle-Cu. Dans le cas du polymère, aucune précipitation à pH > 5 n'est observée impliquant que le cuivre est bien fixé. Le complexe formé est du type $-(COO)_2Cu$. On s'attendrait donc à obtenir un palier vers la valeur $\bar{n} = 2$. Au contraire, \bar{n} continue à augmenter lorsque $\log([HA]/[H^+])$ diminue (c'est-à-dire quand le pH croît). Ceci indique que d'autres complexes se forment ultérieurement.

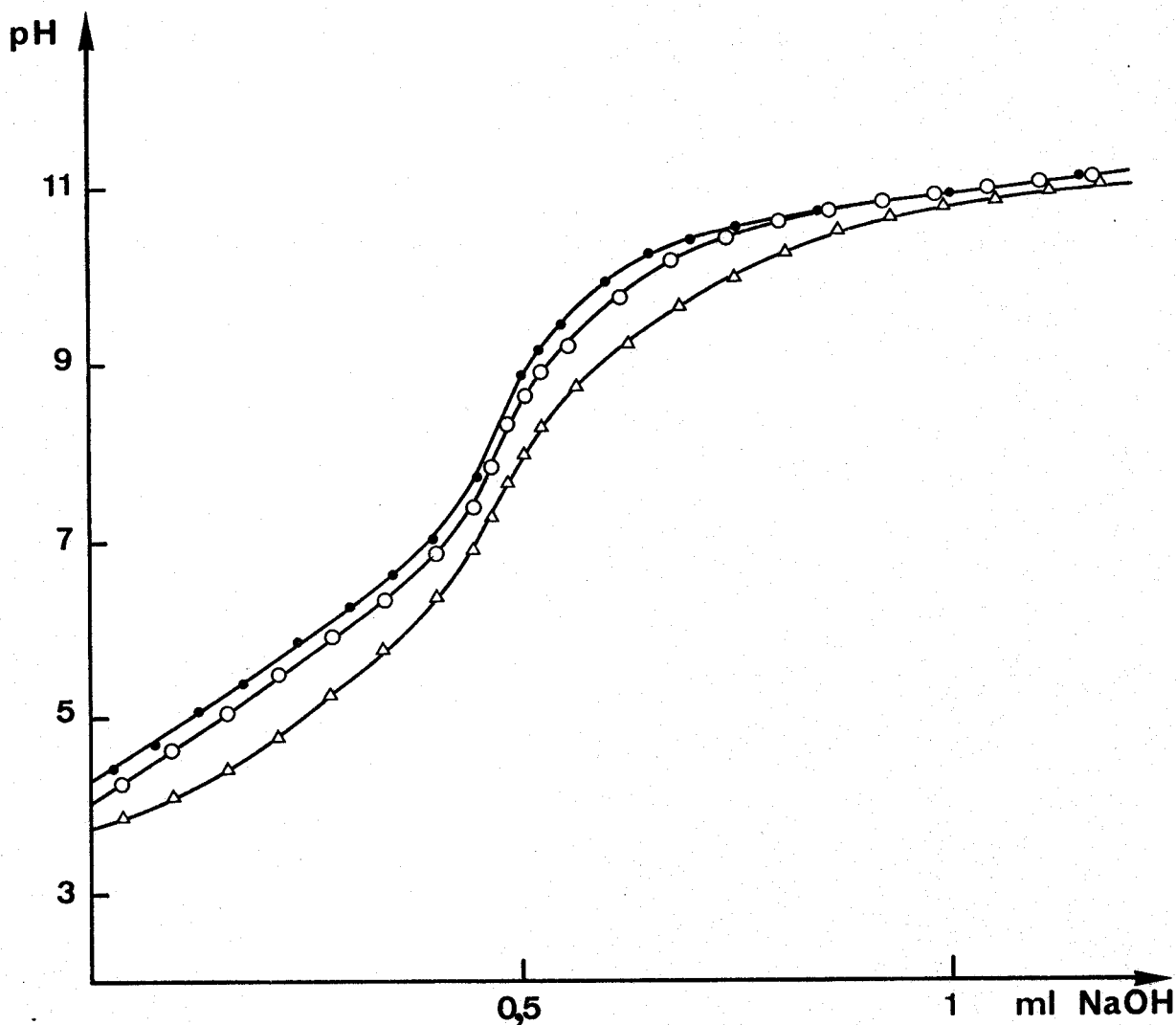


Figure 18

Titration de PNMA_{sn} par la soude à 25°C

●—●—●— PNMA_{sn} sans sel, R=0

○—○—○— PNMA_{sn} + NaClO₄

△—△—△— PNMA_{sn}/Cu=5 + NaClO₄

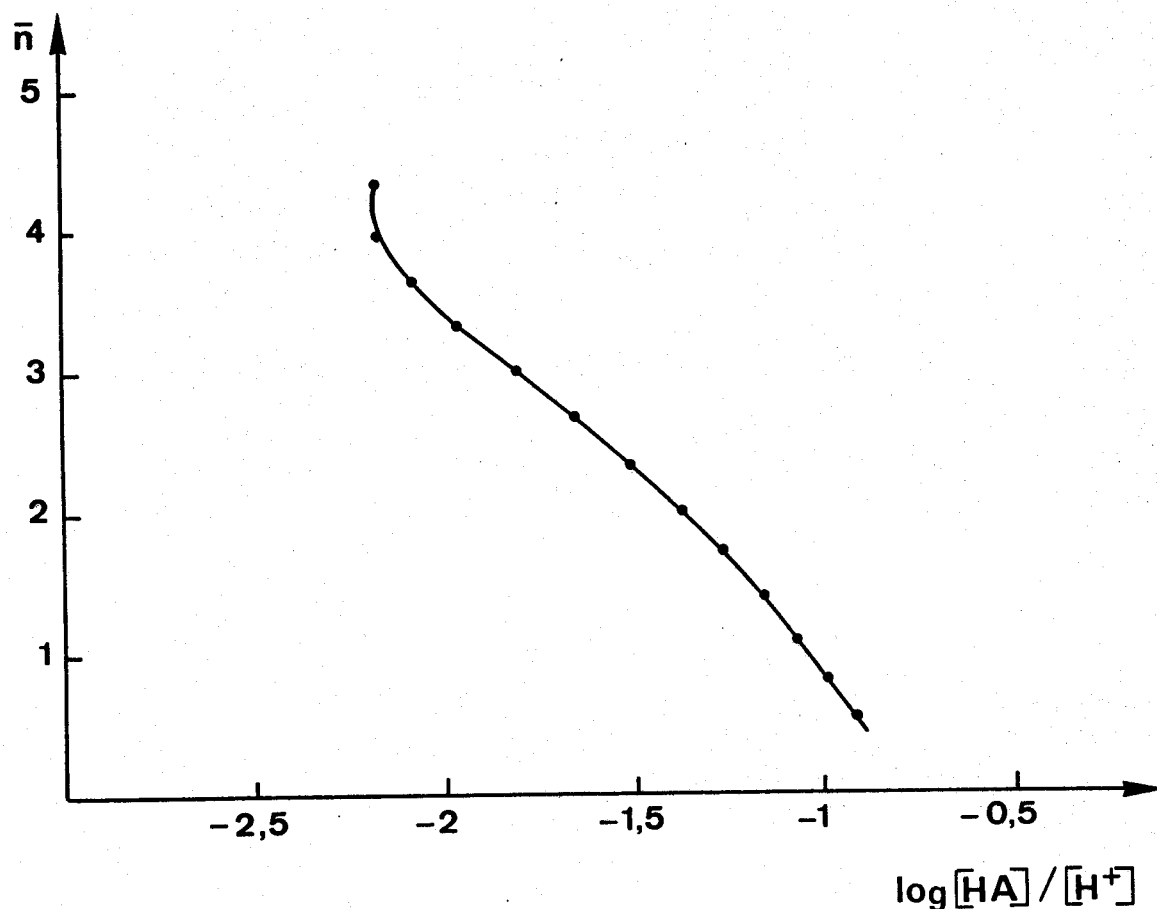


Figure 19

Courbe de formation PNMA_{sn}/Cu=5 + NaClO₄

L'étude spectroscopique montrera qu'à haut pH, il se produit une déprotonation de l'azote amide en présence de cuivre. Ceci est confirmé par le calcul de n_{H^+}/Cu^{2+} , nombre de protons libérés par atome de métal. On peut montrer que n_{H^+} est égal à :

$$n_{H^+} = \frac{V}{V_{eq}} \times R$$

où V = volume de soude versé en présence de métal

V_{eq} = volume équivalent en absence de métal

R = rapport COOH/Cu²⁺

La figure 20 montre qu'il y a arrachement d'un proton en plus à pH=7 (correspondant à R+1), puis l'arrachement d'un second proton à pH=8,6 (correspondant à R+2). Ces deux protons supplémentaires proviennent de la

fonction amide de la chaîne latérale du polymère. Des études menées sur d'autres polymères semblables ont montré que la fonction acide peut servir de point d'ancrage pour la déprotonation de la fonction amide dans les polymères (39).

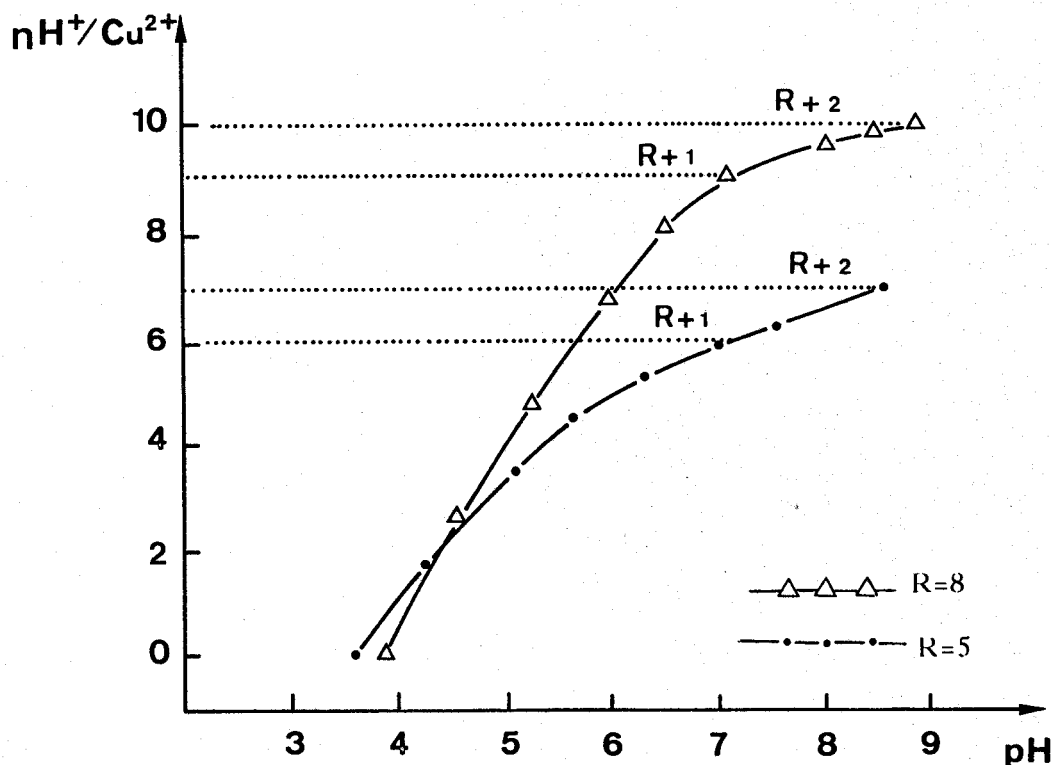


Figure 20

nH^+/Cu en fonction de pH pour PNMAAsn

Ces premiers résultats obtenus par potentiométrie pour le système PNMAAsn/ Cu^{2+} laissent envisager la présence de plusieurs complexes suivant le pH :

- à pH acide, essentiellement un complexe du type $(COO)_2Cu$ entre deux motifs voisins.

- à partir du pH=7, un complexe faisant intervenir la fonction acide et la fonction amide secondaire déprotonée (cycle à 5 chaînons).

- et à pH basique, un complexe faisant intervenir la déprotonation des 2 amides.

L'étude spectroscopique faite ultérieurement confirmera l'existence de ces 2 complexes.

Deuxième partie

ETUDE MICROCALORIMETRIQUE

--0000000--

Introduction

L'étude potentiométrique nous a permis de déterminer les constantes de formation des différents complexes NIBL-métal. Ceci permet le calcul de l'enthalpie libre de formation des complexes par la relation :

$$\Delta G = - R T \ln K$$

Une description plus approfondie de ces systèmes nécessite de plus la connaissance de l'enthalpie de réaction ΔH . Pendant longtemps, celle-ci a été obtenue en mesurant les constantes d'équilibre K à différentes températures et en appliquant la loi de VAN'T HOFF :

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Les valeurs ainsi obtenues sont souvent assez imprécises et on préfère maintenant une mesure directe de ΔH par microcalorimétrie.

Connaissant ΔH et ΔG , on pourra enfin calculer la variation d'entropie ΔS par la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

L'étude microcalorimétrique prolonge et complète l'étude potentiométrique. La connaissance des courbes de répartition des espèces (1ère Partie de ce Chapitre) est indispensable pour exploiter les résultats de la microcalorimétrie.

I - ETUDE MICROCALORIMETRIQUE DE ϵ NIBL AVEC LE CUIVRE ET LE NICKEL

A - PRINCIPE DE LA MESURE

Plusieurs types d'appareils peuvent être utilisés pour mesurer une chaleur de réaction. Nous avons utilisé un microcalorimètre du type CALVET (Sétaram) de sensibilité très élevée.

1) L'élément de mesure

L'élément de mesure est un fluxmètre thermique qui mesure l'intensité des échanges thermiques (débit de chaleur) entre une enceinte interne où se produit le phénomène étudié (cellule de travail) et le milieu extérieur. Le fluxmètre thermique (ou pile fluxmétrique) est constitué par un ensemble de thermocouples montés en différentiel (figure 21).

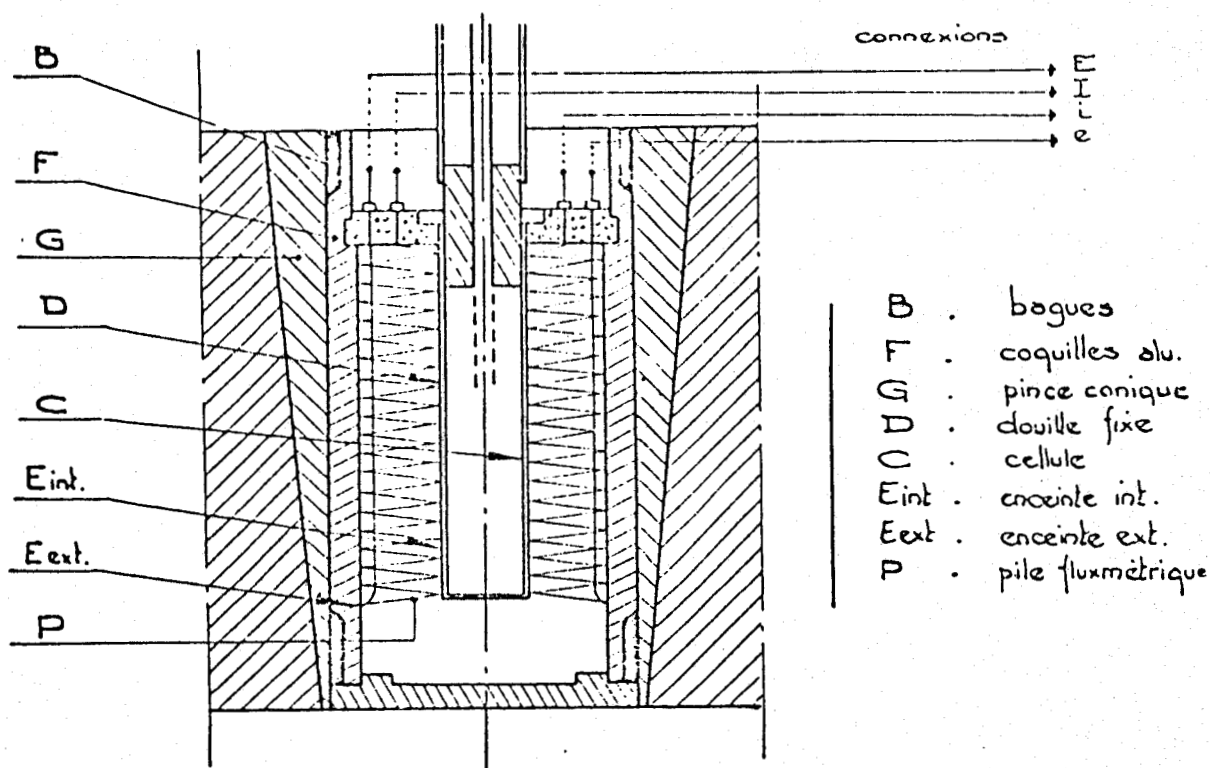


Figure 21

Coupe verticale d'un élément microcalorimétrique

Les soudures d'un signe sont au contact de la cellule, les soudures de signe opposé étant au contact d'un bloc de référence thermique. Pour chaque

thermocouple, la f.e.m. différentielle produite est proportionnelle au débit de la chaleur. La f.e.m. totale est ainsi proportionnelle au flux de chaleur même si la température de la cellule n'est pas uniforme.

Les écarts thermiques entre la cellule de mesure et le bloc de référence sont toujours très petits, de telle sorte que le système fonctionne de façon quasi isotherme.

2) Montage différentiel

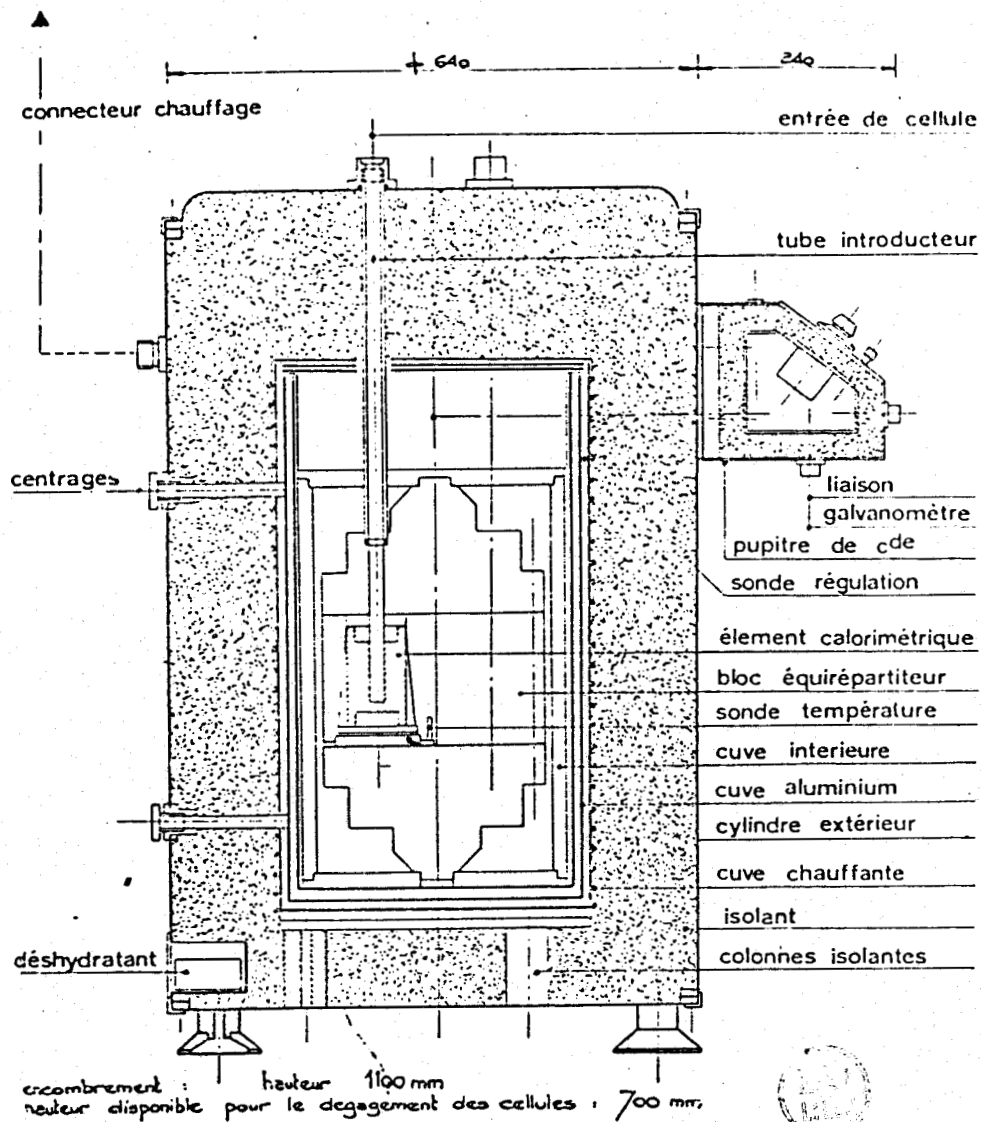


Figure 22

Coupe verticale du microcalorimètre

Les échanges thermiques ne se font pas uniquement par les thermocouples. D'autre part, le fluxmètre thermique est si sensible, qu'il est impossible de fixer la température du bloc de référence interne avec suffisamment de précision pour que les échanges entre cellule et bloc ne produisent pas de signal parasite. On utilise alors un montage différentiel qui utilise une pile de mesure et une pile de référence et compense les perturbations (figure 22). Les deux piles sont logées dans un bloc équi-répartiteur de chaleur. La température interne du microcalorimètre est contrôlée par un régulateur SETARAM RT 3000 RAb.

Le signal différentiel provenant des piles de mesure est faible ; la sensibilité maximum est de $60 \mu\text{V}/\text{mW}$. Il est donc nécessaire de l'amplifier. On utilise pour cela un nanovoltmètre amplificateur SETARAM NV 724 dont les calibres d'entrées varient de $1 \mu\text{V}$ à $1000 \mu\text{V}$ pour un signal de sortie de 10 mV utilisable sur un enregistreur.

3) Cellules de mesures

Bien que le fabricant commercialise différents types de cellules, l'opérateur préfère en général concevoir sa propre cellule pour son besoin particulier. Nous avons utilisé des corps de cellules en inox que nous avons modifiés. Pour certains, un tube de verre a été collé au fond de la cellule. Pour d'autres, un tube en inox a été fixé au bouchon de la cellule. Dans les deux cas, ceci permet de séparer le volume total de la cellule (100 ml) en deux compartiments de volume variable dont les contenus pourront être mélangés au moment opportun.

Les cellules de mesures sont préchauffées avant leur introduction dans le microcalorimètre, à une température aussi proche que possible de la température interne de l'appareil. Après leur mise en place dans le microcalorimètre, un équilibre parfait nécessite de 1 à 12 heures selon la sensibilité recherchée. Une fois l'équilibre thermique atteint, l'ensemble du microcalorimètre est basculé de façon à assurer le mélange des contenus des deux compartiments de cellule. Deux à trois basculements sont effectués pour assurer un mélange parfait tout en limitant les signaux parasites dus au basculement. La surface comprise entre la courbe et la ligne de base (figure 23) est proportionnelle à la chaleur mise en jeu dans le phénomène étudié. La constante de proportionnalité entre la surface et la chaleur est déterminée par étalonnage pour chaque calibre de sensibilité. L'étalonnage est réalisé par effet joule en utilisant une source de courant réglé et des

cellules contenant une résistance étalon de valeur connue.

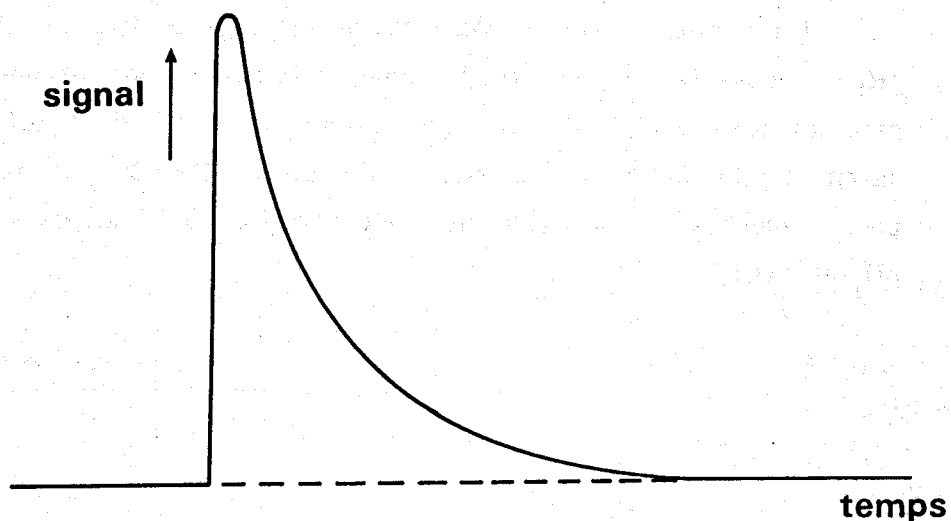


Figure 23

Exemple d'enregistrement calorimétrique

Sensibilité : sur le calibre intermédiaire de $100 \mu\text{V}$ fréquemment utilisé, l'appareil mesure sans difficulté $0,1$ Joule. Pour le solvant eau (capacité calorifique : 1 calorie/d°/g) et pour 20 ml de réactifs, ceci correspond à une variation de température de $1 \cdot 10^{-3}$ degré.

B - ETUDE MICROCALORIMETRIQUE DE ξ NIBL LIBRE ET COMPLEXEE

1) Démarche expérimentale

On place dans un des compartiments de la cellule de mesure (compartiment 1) la solution de ligand seul à un certain pH pour l'étude de la protonation, ou un mélange ligand-métal à un certain pH pour l'étude de la complexation. Le compartiment 2 contient une solution d'acide (HClO_4) ou de base (NaOH) pour modifier le pH.

Toutes les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions que pour la potentiométrie, c'est-à-dire :

- milieu $0,1 \text{ M NaClO}_4$
- concentration en ligand $[\text{L}]$ d'environ $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

- rapport ligand/métal $[L]/[M]$ de 1 à 5.

Exemple :

Le compartiment 1 contient un mélange ϵ NIBL/Cu $R=2$ à pH initial $pH_i = 7$ dans $NaClO_4$ 0,1 M. Le compartiment 2 contient une solution d'acide perchlorique $HClO_4$ telle qu'après mélange le pH final pH_f soit de 1,3. A partir des courbes de répartition d'espèces établie par potentiométrie, on peut connaître la variation de concentration de chacune des espèces entre pH_i et pH_f .

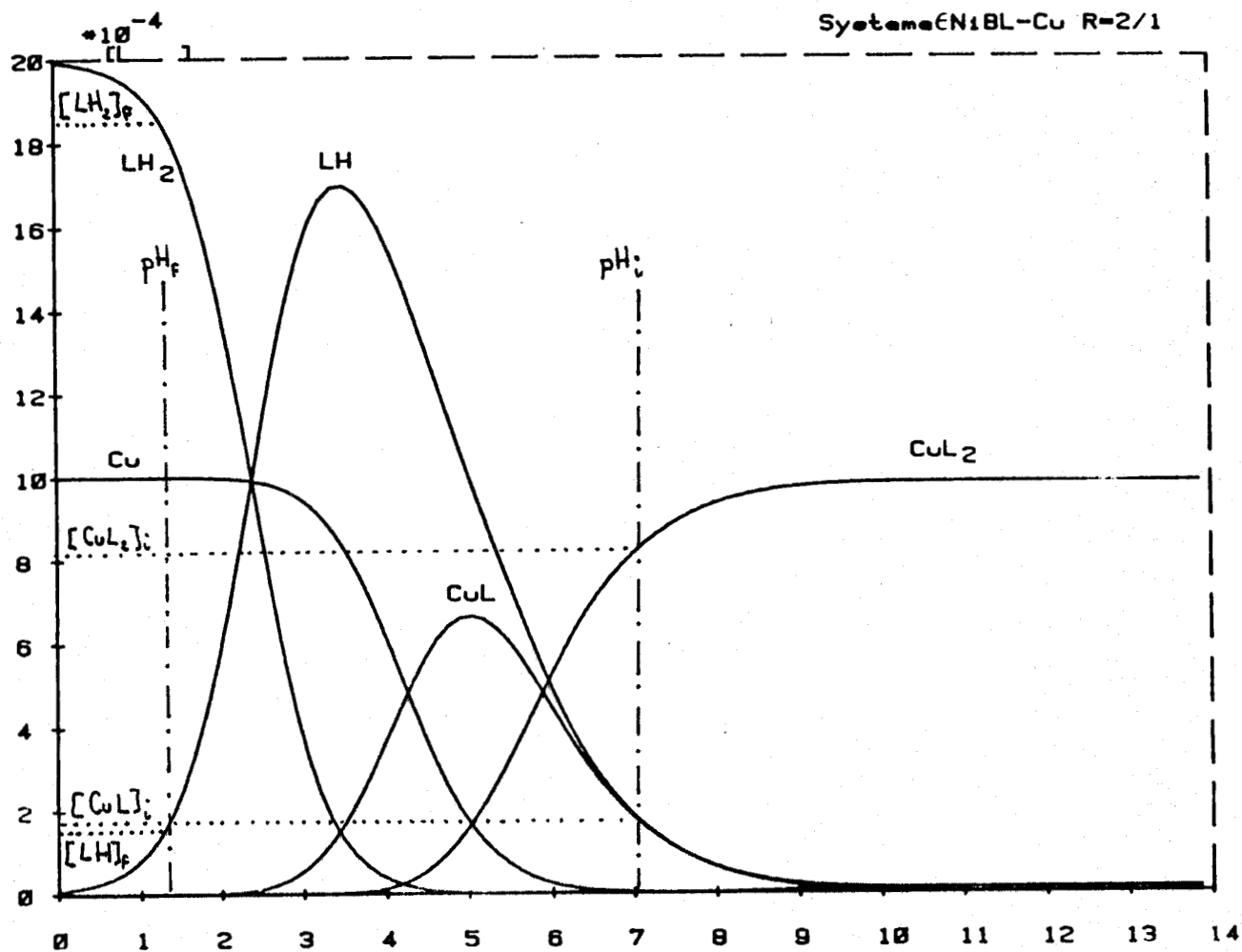


Figure 24

Utilisation des courbes de répartition d'espèces pour la microcalorimétrie

La chaleur mesurée q est la somme algébrique de plusieurs termes positifs ou négatifs (correspondant à des phénomènes endo ou exo-thermiques) :

◇ Chaleurs de dilution des réactifs

Dilution du mélange ϵ NIBL/Cu pH=7 dans NaClO_4 0,1 M.

Dilution de HClO_4 dans NaClO_4 0,1 M.

Les chaleurs de dilution dépendent à la fois de la concentration initiale du composé et du facteur de dilution (volume final/volume initial).

◇ Chaleur de neutralisation des ions H^+ ou OH^- en excès

dépendant du pH. La chaleur de formation d'une molécule d'eau par : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ est de - 13,49 kcal/mole en milieu NaClO_4 0,1 M (21).

◇ Chaleur de protonation ou ionisation du ligand non complexé

◇ Chaleurs de formation ou destruction des différents complexes.

En résumé :

$$q = q_{\text{dil}}^S + q_{\text{dil}}^{\text{HClO}_4} + q_{\text{OH}^-} + q_{\text{LH}_2} + q_{\text{LH}} + q_{\text{CuL}} + q_{\text{CuL}_2}$$

Les cinq derniers termes sont exprimés de la façon suivante :

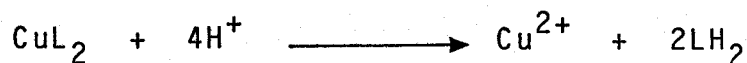
$$q = \Delta n \times \Delta H$$

avec $\Delta n = V \times \Delta C$ et $\Delta C = C_f - C_i$

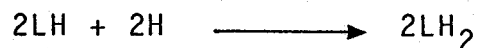
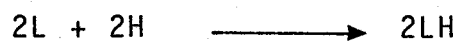
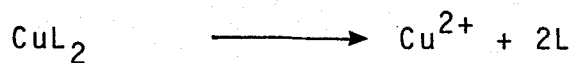
C_f et C_i sont les concentrations finale et initiale de l'espèce considérée, déterminées à partir de la figure 24, V est le volume en litres, ΔH est la chaleur de réaction.

Exemple : $q_{\text{CuL}_2} = \Delta H_{\text{CuL}_2} \times V \times ([\text{CuL}_2]_f - [\text{CuL}_2]_i)$

Ici ΔH_{CuL_2} correspond à la réaction :



qui est, elle-même, la somme de :



La chaleur mesurée recouvrant plusieurs termes, il faut procéder par étapes :

a) Chaleurs de dilutions

Par des expériences séparées, on mesure les chaleurs de dilution des réactifs : mélange ε NIBL/Cu et HClO_4 , par exemple. Ces termes sont en général faibles (quelques millijoules) car les solutions sont peu concentrées. On obtient alors une chaleur corrigée des termes de dilution :

$$q_c = q - q_{\text{dil}}^S - q_{\text{dil}}^{\text{HClO}_4}$$

b) Chaleur de neutralisation de OH^-

Cette correction est due à la variation de pH. Si on passe de $\text{pH}=10$ à $\text{pH}=2$, par exemple :

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_f - [\text{OH}^-]_i = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} - \frac{10^{-14}}{10^{-10}}$$

$$10^{-12} - 10^{-4} \simeq - 10^{-4}$$

La correction correspondante peut atteindre quelques dizaines de millijoules et elle est d'autant moins négligeable que le pH initial est élevé. Elle nécessite des mesures de pH précises.

On obtient alors :

$$\begin{aligned} q'_c &= q_c - q_{\text{OH}^-} \\ &= q_{\text{LH}_2} + q_{\text{LH}} + q_{\text{CuL}} + q_{\text{CuL}_2} \end{aligned}$$

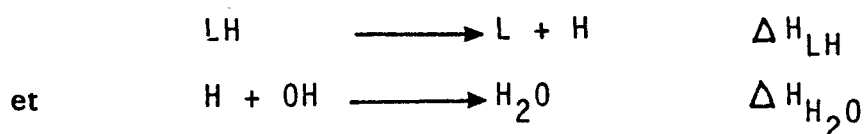
c) Chaleur de protonation ou ionisation du ligand

On part du ligand au pH zwitterionique vers $\text{pH} 6$ (forme LH). On y ajoute un excès de NaOH pour effectuer la réaction :



Après corrections et calcul basé sur les courbes de répartition d'espèces, on obtient pour cette réaction une valeur $\Delta H = - 2,76$ kcal/mole.

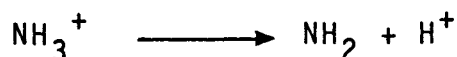
En fait, on a successivement :



$$\Delta H = \Delta H_{\text{LH}} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{d'où on tire}$$

$$\Delta H_{\text{LH}} = - 2,76 - (- 13,49) = 10,73 \text{ kcal/mole}$$

Cette valeur est en très bon accord avec celles publiées dans la littérature (21,40) pour la déprotonation d'une amine selon :



réaction qui est toujours endothermique.

Pour la réaction inverse, on a bien sûr $\Delta H_{\text{LH}} = - 10,73 \text{ kcal/mole}$.

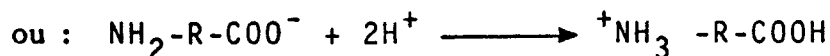
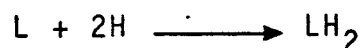
On procède de façon semblable pour déterminer la chaleur de réaction :



en ajoutant au ligand à pH=6, un excès de HClO_4 , on obtient alors $\Delta H_{\text{LH}_2} = - 0,05 \text{ kcal/mole}$, valeur faible, ce qui est toujours le cas pour les réactions du type :



Pour l'ensemble de la réaction :



On a alors : $\Delta H_{\text{LH}_2} = - 10,78 \text{ kcal/mole}$.

d) Chaleurs de formation des complexes

On part ici du mélange $\varepsilon\text{NIBL} + \text{Cu}$ à pH plutôt basique et on acidifie par un excès de HClO_4 (pH_{final} voisin de 1). On effectue une série de mesures en faisant varier le pH initial à chaque fois de façon à modifier la proportion initiale des complexes présents. La figure 24 montre que le pH initial doit varier entre 8, pH de formation maximum de CuL_2 et 3, pH de

début de formation de CuL. Pour chaque essai, la variation de concentration de LH et LH₂ libres varie également. Il faudra donc en tenir compte en utilisant les valeurs de ΔH_{LH} et ΔH_{LH_2} déterminées ci-dessus :

$$q'_c = \Delta n_{LH_2} \Delta H_{LH_2} + \Delta n_{LH} \Delta H_{LH} + \Delta n_{CuL} \Delta H_{CuL} + \Delta n_{CuL_2} \Delta H_{CuL_2}$$

On peut maintenant calculer :

$$\begin{aligned} q''_c &= q'_c - \Delta n_{LH_2} \Delta H_{LH_2} - \Delta n_{LH} \Delta H_{LH} \\ &= \Delta n_{CuL} \Delta H_{CuL} + \Delta n_{CuL_2} \Delta H_{CuL_2} \end{aligned}$$

Les résultats peuvent alors être linéarisés en écrivant :

$$\frac{q''_c}{\Delta n_{CuL}} = \Delta H_{CuL} + \frac{\Delta n_{CuL_2}}{\Delta n_{CuL}} \Delta H_{CuL_2}$$

Le tracé de la courbe $q_R = f(R_c)$ correspondante donnera ΔH_{CuL} par l'ordonnée à l'origine et ΔH_{CuL_2} par la pente.

2) Résultats

Nous avons déjà déterminé les valeurs de ΔH pour les réactions de protonation et ionisation (1-c)).

Les courbes $q_R = f(R_c)$ pour les systèmes ϵ NIBL-Cuivre et ϵ NIBL-Nickel, sont données dans les figures 25 et 26. Pour le cuivre, on obtient :

- ordonnée à l'origine : - 18200 J/mole = - 4,36 kcal/mole
- pente : - 33800 J/mole = - 8,10 kcal/mole.

Donc $\Delta H_{CuL} = - 4,36$ kcal/mole et $\Delta H_{CuL_2} = - 8,10$ kcal/mole.

ΔH_{CuL} correspond à :

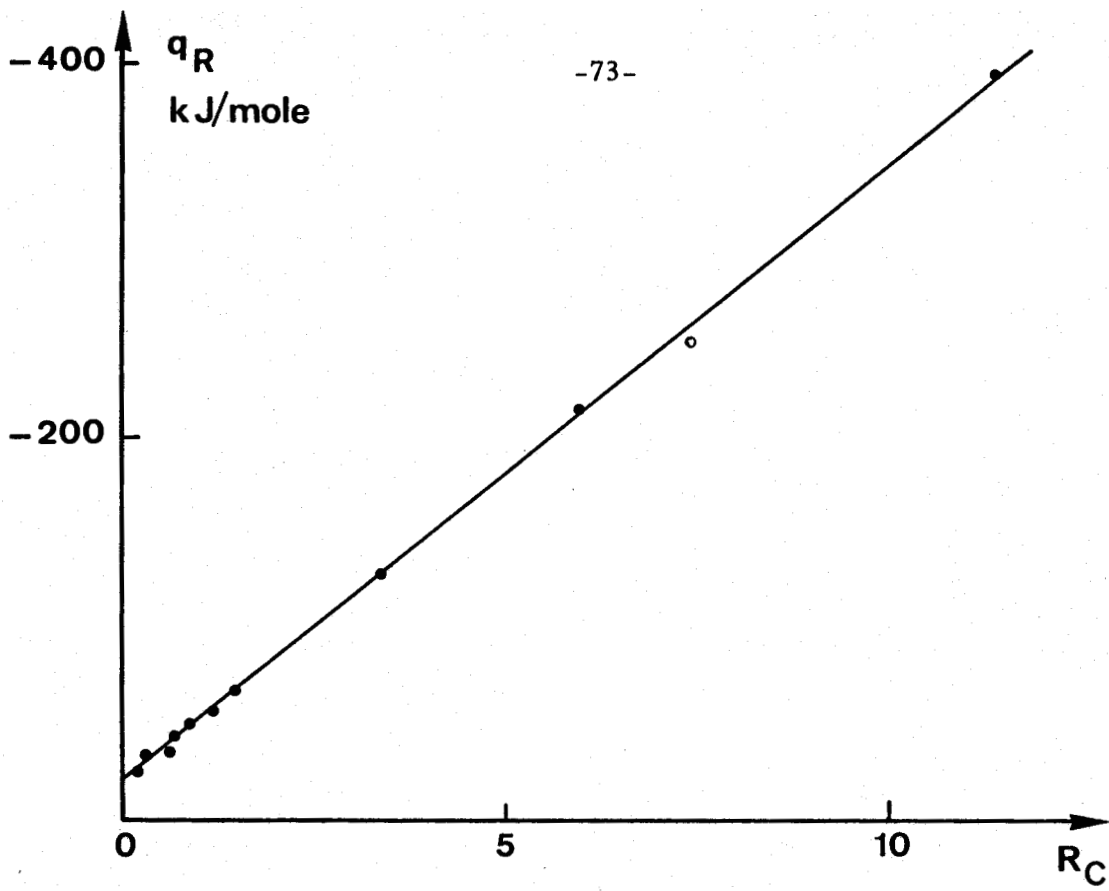


Figure 25

Courbe $q_R = f(R_C)$ pour le système ϵ NIBL-Cuivre

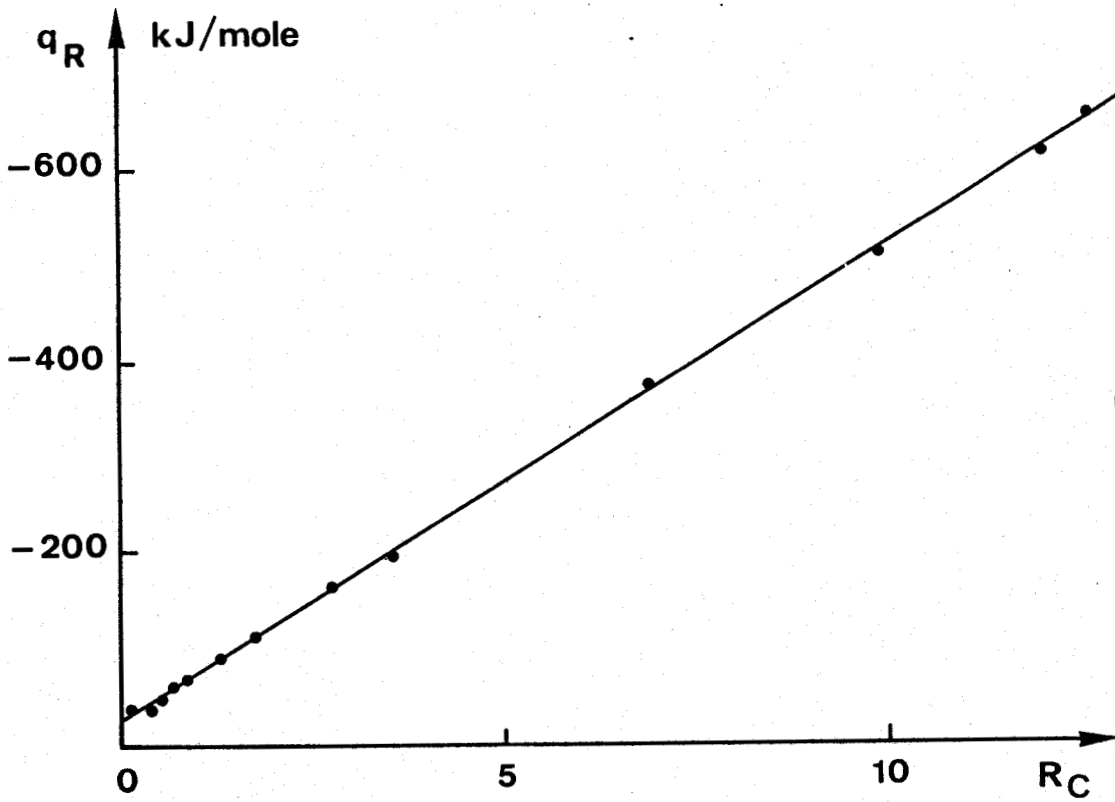
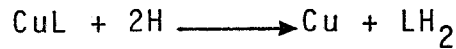


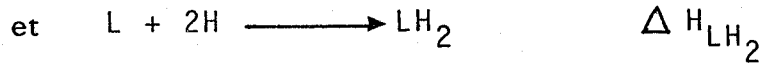
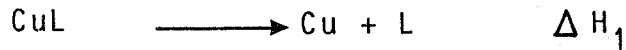
Figure 26

Courbe $q_R = f(R_C)$ pour le système ϵ NIBL-Nickel





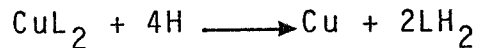
qui regroupe :



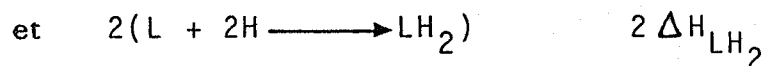
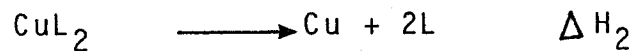
ΔH_{LH_2} est connu : - 10,78 kcal/mole.

D'où on tire $\Delta H_1 = - 4,36 - (- 10,78) = + 6,42$ kcal/mole

De même, ΔH_{CuL_2} correspond à :



qui regroupe :



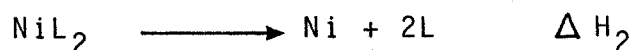
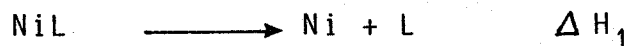
D'où : $\Delta H_2 = - 8,10 - (2 \times - 10,78) = + 13,46$ kcal.

Pour le nickel, l'ordonnée à l'origine et la pente de la courbe $q_R = f(R_c)$ (figure 26) fournissent :

$$\Delta H_{\text{NiL}} = - 24200 \text{ J/mole} = - 5,78 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{\text{NiL}_2} = - 50400 \text{ J/mole} = - 12,06 \text{ kcal/mole.}$$

Comme ci-dessus, on calcule alors ΔH_1 et ΔH_2 , correspondant aux réactions :



et on obtient : $\Delta H_1 = + 5,0$ kcal/mole

$\Delta H_2 = + 9,5$ kcal/mole

3) Discussion

Le tableau XIV regroupe tous les résultats obtenus pour l'interaction de ϵ NIBL avec H^+ , Cu^{2+} et Ni^{2+} . Les valeurs de ΔG ont été calculées à partir de :

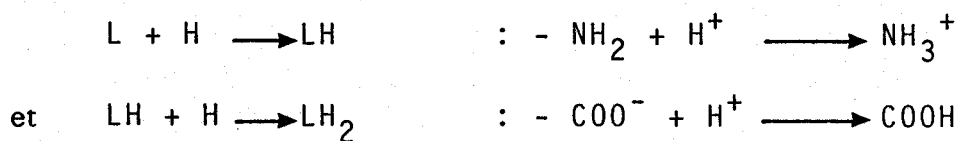
$$\Delta G = - R T L_n K = - 2,3 R T \log K$$

Les valeurs de ΔS quant à elles, proviennent de la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

On remarque tout d'abord que pour tous les complexes du ligand avec H^+ , Cu^{2+} ou Ni^{2+} , les enthalpies de formation sont négatives (réactions exothermiques). Par ailleurs, toutes les valeurs de ΔS sont positives. Les termes enthalpiques et entropiques sont donc tous deux favorables ce qui explique les valeurs négatives élevées de ΔG . Le terme ΔS recouvre plusieurs contributions : la formation des complexes par combinaison de plusieurs particules devrait donner un ΔS négatif. En fait, le terme prépondérant est relatif au solvant. Lors de la complexation, les molécules d'eau structurées autour d'une charge comme Cu^{2+} ou COO^- sont en partie libérées ce qui explique un ΔS positif.

Si on compare les réactions :



on constate que la première est beaucoup plus exothermique tandis que pour la seconde, ΔS est plus élevé. La première réaction met en jeu une charge et la seconde, deux charges, c'est-à-dire une libération plus importante de molécules d'eau de solvation.

Les deux étapes successives de la complexation par le cuivre ont à peu près la même variation d'enthalpie mais la première étape présente une variation d'entropie plus importante liée ici encore, à la libération de molécules de solvant et sans doute aussi à des gênes stériques. la différence d'entropie entre les deux étapes de la complexation explique à elle seule, la différence dans les constantes de complexation.

Les mêmes remarques peuvent être faites à propos de la complexation par le nickel.

Les réactions de complexation par le cuivre sont plus exothermiques et s'accompagnent de plus grandes variations de ΔS que dans le cas du nickel.

Ceci est en accord avec les résultats déjà publiés dans la littérature relatifs aux complexes d'acides aminés (40).

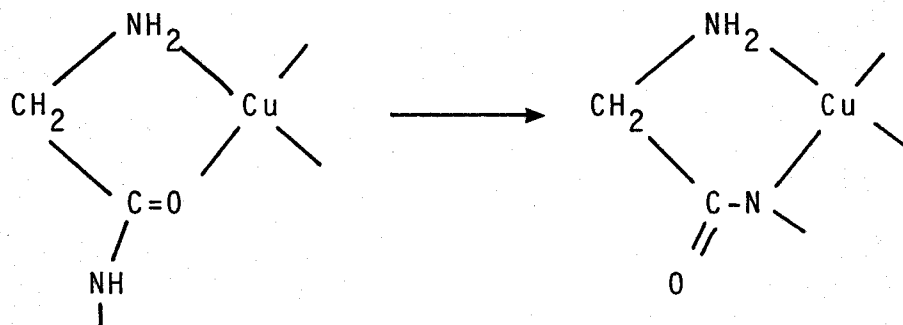
Par sa configuration d_9 l'ion Cu^{2+} est sujet à l'effet JAHN TELLER (40). On observe alors une distorsion tétragonale de la symétrie octaédrique, une diminution des liaisons dans le plan $x y$ et un allongement des liaisons dans la direction z . Il en résulte que le caractère covalent de la liaison Cu-N augmente et l'enthalpie de formation est plus négative. De plus, les charges nettes de l'ion et du ligand sont mieux compensées et l'effet de la charge résiduelle de l'ion sur les dipôles de l'eau est moins marquée, d'où un gain d'entropie (40).

R é a c t i o n s	ΔG kcal/mole	ΔH kcal/mole	ΔS unit. entrop.
$L + H \longrightarrow LH$	- 12,91	- 10,73	+ 7,3
$LH + H \longrightarrow LH_2$	- 3,37	- 0,50	+ 11,1
$L + 2H \longrightarrow LH_2$	- 16,28	- 10,78	+ 18,4
$L + Cu \longrightarrow CuL$	- 10,96	- 6,42	+ 15,2
$CuL + L \longrightarrow CuL_2$	- 9,32	- 7,04	+ 7,6
$Cu + 2L \longrightarrow CuL_2$	- 20,28	- 13,46	+ 22,8
$L + Ni \longrightarrow NiL$	- 7,14	- 5,00	+ 7,1
$NiL + L \longrightarrow NiL_2$	- 5,88	- 4,50	+ 4,7
$Ni + 2L \longrightarrow NiL_2$	- 12,02	- 9,50	+ 11,8

Tableau XIV

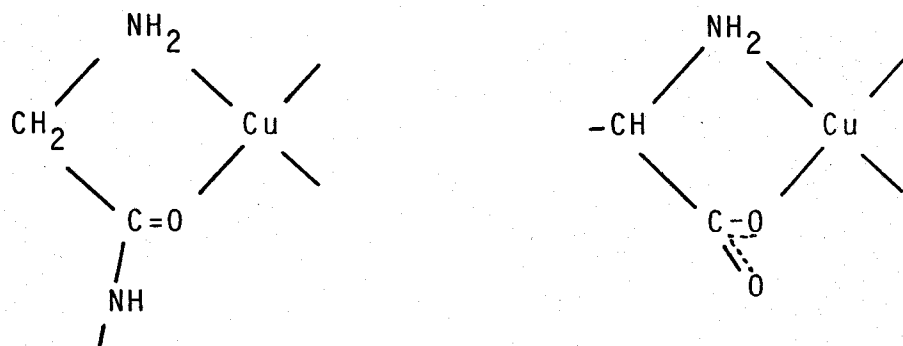
Paramètres thermodynamiques des réactions entre Ni^{2+} et le cuivre ou le nickel

La formation des complexes CuL , CuL_2 , NiL et NiL_2 est largement exothermique. Ceci exclut la déprotonation du groupe amide car une telle réaction est au contraire endothermique ; la réaction :



dans la diglycine par exemple, est très endothermique : + 7 kcal/mole environ (21). Les résultats de la microcalorimétrie confirment donc ceux obtenus par potentiométrie.

Si on poursuit la comparaison entre ϵ NIBL et Gly-gly, on peut rappeler que les complexes 1 0 1 formés dans une première étape ont la structure et les constantes de stabilité suivantes :



$\log \beta_{101} = 5,60$ pour Gly-gly

$\log \beta = 8,00$ pour ϵ NIBL

Or les deux complexes ont la même chaleur de formation :

$\Delta H = -6,1$ kcal/mole pour Gly-gly et $\Delta H = -6,4$ kcal/mole pour ϵ NIBL.

La différence de stabilité provient donc uniquement du terme entropique qui est beaucoup plus important pour ϵ NIBL. ($\Delta S = +15,2$ u.e contre + 5 u.e dans le cas de Gly-gly (21)). Ici encore c'est la différence entre les interactions dipôle-dipôle (amide-eau) et ion-dipôle (carboxylate-eau) qui est à l'origine de cet effet.

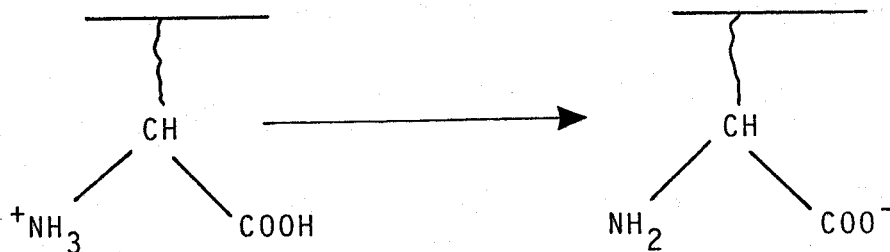
II - ETUDE MICROCALORIMETRIQUE DE PENML avec LE CUIVRE

A - CHALEUR D'IONISATION

Comme toutes les grandeurs thermodynamiques caractérisant un polymère (par exemple pK) l'enthalpie d'ionisation d'un polymère varie fortement avec son degré d'ionisation (41-48). On peut néanmoins, dans une première approche, déterminer la chaleur intégrale d'ionisation du polymère correspondant au passage de $\alpha = 0$ (forme $\text{NH}_3^+ - \text{R} - \text{COOH}$) à $\alpha = 2$ (forme $\text{NH}_2 - \text{R} - \text{COO}^-$) ou inversement.

Nous avons utilisé une solution de PNML de concentration $C = 2.10^{-3}$ mole/l en milieu NaClO_4 0,1 M. Cette solution a été ajustée à pH 11,50 pour déprotomer entièrement PENML ($\alpha = 2$). On ajoute à cette solution un excès de HClO_4 de façon à amener le pH à 1,5 ($\alpha = 0$). Après correction de chaleurs de dilution et de chaleur de formation de l'eau, on obtient :

$$\Delta H = + 33,7 (\pm 0,8) \text{ kcal/mole pour la réaction :}$$



Cette réaction est donc beaucoup plus endothermique que la réaction similaire sur la molécule modèle (+ 10,78 kcal/mole). On trouve dans la littérature des résultats semblables pour la poly-N-méthacryloyl-L-alanine (48) et l'acide polyacrylique (47).

B - CHALEUR DE COMPLEXATION

Une fois connue la chaleur intégrale d'ionisation, on peut tenter d'estimer la chaleur de formation des complexes avec le polymère. L'étude spectroscopique montrera que le principal complexe formé entre PENML et Cu est du type CuL_2 .

En procédant comme ci-dessus pour un mélange PENML-cuivre, on peut déterminer la chaleur de formation de CuL_2 . Ces mesures ont été effectuées pour des rapports [ligand]/[cuivre], $R = 15 - 7,7$ et $3,4$.

Pour un nombre n de moles de ligands utilisés ($n = C \times V$), la chaleur corrigée q_c est exprimée par :

$$q_c = (n \times -33,7) + \left(\frac{n}{R} \times \Delta H\right)$$

où ΔH est la chaleur de réaction :



pour le polymère.

On obtient ainsi pour différentes valeurs de R une valeur moyenne de $\Delta H = + 30 (\pm 3)$ kcal/mole, beaucoup plus importante, ici encore, que la valeur correspondante pour ξ NIBL ($\Delta H = + 13,5$ kcal/mole).

C - CONCLUSION

Les résultats ci-dessus montrent que les réactions de protonation et de complexation avec P_c NML sont exothermiques comme dans le cas de ξ NIBL. Cependant, les grandeurs thermodynamiques varient beaucoup entre le polymère et la molécule modèle, pour les mêmes réactions chimiques. Une étude plus approfondie nécessiterait des mesures des enthalpies de réaction en fonction du degré de dissociation du polymère.

100000

100000

100000

100000

100000

100000

100000

100000

100000

100000

100000

100000

100000

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

--0000000--

- (1) M. WOZNIAK, G. NOWOGROCKI
Talanta 25 633 (1978)
- (2) M. WOZNIAK, J. CANONNE, G. NOWOGROCKI
J. Chem. Soc. Dalton 2419 (1981)
- (3) N. INGRI, W. KAKOLOWICZ, L.G. SILLEN, B. WARNQUIST
Talanta 14 1261 (1967)
- (4) D.D. PERRIN I.G. SAYCE
Talanta 14 833 (1967)
- (5) I.G. SAYCE
Talanta 15 1397 (1968)
- (6) I. NAGYPAL
Acta. Chem. Acad. Scient. Hung., 82 29 (1974)
- (7) A. SABATINI, A. VACCA, P. GANS
Talanta 21 53 (1974)
- (8) P. GANS
Cood. Chem. Rev. 19 99 (1976)
- (9) P. GANS, SABATINI, A. VACCA
Inorg. Chim. Acta 18 237 (1976)
- (10) G. ARENA, E. RIZZARELLI, S. SAMMARTANO, C. RIGANO
Talanta 26 1 (1979)

- (11) F. GAIZER, A. PUSKAS
Talanta 28 565 (1981)
- (12) A.D. ZUBERBUHLER, T.A. KADEN
Talanta 29 201 (1982)
- (13) A. VACCA, A. SABATINI
"Computational methods for the determination of stability constants"
Ed. D.J. LEGGETT, Plenum à paraître.
- (14) R. ROSSET, D. BAUER, J. DESBARRES
"Chimie analytique des solutions et microinformatique"
Ed. Masson Paris (1979)
- (15) M. WOZNIAK
Thèse de Doctorat Lille (1977)
- (16) M.K. KIM, A.E. MARTELL
Biochemistry 3 1169 (1964)
- (17) A. ALBERT
Biochem. J. 50 690 (1952)
- (18) N.C. LI, E. DOODY
J. Am. Chem. Soc. 74 4184 (1952)
- (19) M.H.T. NYBERG, M. CEFOLA
Arch. Biochem. Biophys. 111 327 (1965)
- (20) G. BROOKES, L.D. PETTIT
J. Chem. Soc. Dalton 4 2 (1976)
- (21) A.P. BRUNETTI, M.C. LIM, G. H. NANCOLLAS
J. Am. Chem. Soc. 90 5120 (1968)
- (22) H. SIGEL, R. GRIESSER, B. PRIJS, *Z. Naturforsch.*
B. 27 353 (1972)

- (23) H. SIGEL, R.B. MARTIN
Chem. Rev. 82 385 (1982)
- (24) E.W. TIPPING, H.A. SKINNER
J. Chem. Soc. Farad. I, 68 1764 (1972)
- (25) R.P. MARTIN, L. MOSONI
Bull. Soc. Chim. Fr. 2917 (1970)
- (26) R.B. MARTIN, M. CHAMBERLAIN, J.T. EDSALL
J. Am. Chem. Soc. 82 495 (1960)
- (27) M.M. RAMEL, M.R. PARIS
Bull. Soc. Chim. Fr. 1359 (1967)
- (28) S. MORAZZANI-PELLETIER, S. MERIAUX
J. Chim. Phys. 63 278 (1966)
- (29) H. SIGEL
Inorg. Chem. 10 1957 (1971)
- (30) H. SIGEL, C.F. NAUMANN, B. PRIJS, D.B. Mc CORMICK, M.C. FALK
Inorg. chem. 16 790 (1977)
- (31) H. IRVING, R.J.P. WILLIAMS
J. Chem. Soc. 3192 (1953)
- (32) H. IRVING, R.J.P. WILLIAMS, D.J. FERRETT, A.E. WILLIAMS
J. Chem. Soc. 3494 (1954)
- (33) Y. MERLE, L. MERLE-AUBRY, E. SELEGNY
"Polymeric Amines and Ammonium Salts"
Ed. E.J. GOETHALS Pergamon Press (1980) p 113
- (34) CRESCENZI V.
Adv. Polym. Sci. 5 358 (1968)
- (35) LEYTE J.C., MANDEL M.
J. Polym. Sci. A₂ 1879 (1964)

- (36) J. MORCELLET-SAUVAGE, M. MORCELLET, C. LOUCHEUX
Makrom. Chem. 182 949 (1981)
- (37) GREGOR H.P., L.B. LUTTINGER et E.M. LOEBL
J. Phys. Chem. 59 34 (1955)
- (38) M. MANDEL, J.C. LEYTE
J. Polym. Sci. A 2 2883 (1964)
- (39) C. METHENITIS, J. MORCELLET-SAUVAGE et M. MORCELLET
Polymer Bull. 12 133 (1984)
- (40) S.J. ASHCROFT, C.T. MORTIMER
"Thermochemistry of transition metal complexes"
Acad. Press. London (1970)
- (41) V. CRESCENZI, F. QUADRIFOGLIO, F. DELBEN
J. Polym. Sci. A2 10 357 (1972)
- (42) F. DELBEN, V. CRESCENZI, F. QUADRIFOGLIO
Eur. Polym. J. 8 933 (1972)
- (43) V. CRESCENZI, F. QUADRIFOGLIO, F. DELBEN
J. Polym. Sci. C 39 241 (1972)
- (44) P.J. MARTIN, L.R. MORSS, U. P. STRAUSS
J. Phys. Chem. 84 577 (1980)
- (45) T. OKUDA, N. OHNO, K. NITTA, S. SUGAI
J. Polymer Sci. A2 15 749 (1977)
- (46) V. CRESCENZI, F. DELBEN, F. QUADRIFOGLIO, D. DOLAR
J. Phys. Chem. 77 539 (1973)
- (47) G. GUNNARSSON, H. WENNERSTROM, G. OLOFSSON, A. ZACHAROV
J. Chem. Soc. Farad. Trans. 76 1287 (1980)
- (48) M. MORCELLET, C. LOUCHEUX, H. DAoust
Macromolécules 15 890 (1982)

CHAPITRE III

--oooOooo--

ETUDE SPECTROSCOPIQUE
DES POLYMERES (PNMA_{sn}, P_{ENML})
et MOLECULES MODELES (εNIBL, NIBA_{sn})
EN ABSENCE OU EN PRESENCE DES METAUX
(Cu^{II}, Ni^{II}, Pd^{II})

--oooOooo--

I - RAPPELS THEORIQUES

Dichroïsme circulaire (1,2)

Lorsqu'une onde électromagnétique linéairement polarisée traverse un milieu contenant des molécules optiquement actives, ses composantes circulairement polarisées droite et gauche sont différemment absorbées :

$$E_G \neq E_D$$

Il y a apparition de dichroïsme. L'activité optique est donc liée à l'anisotropie du milieu étudié.

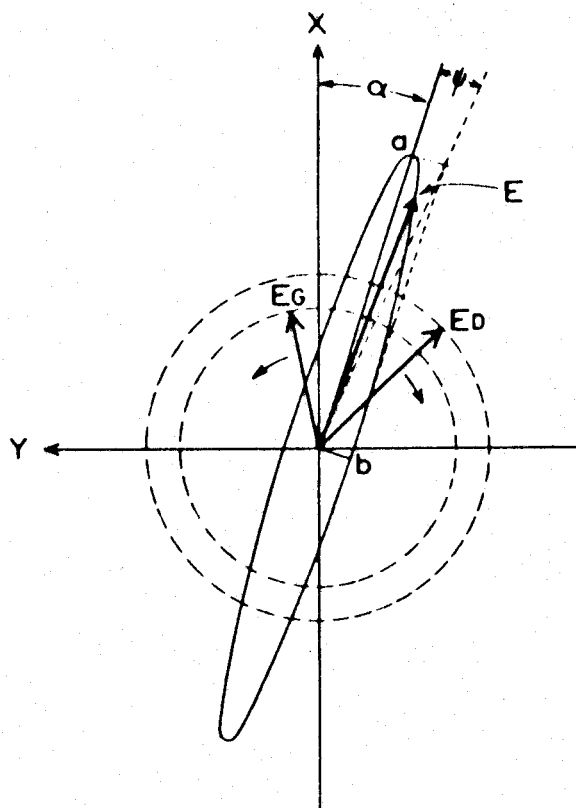


Figure 27

Dans la région spectrale où apparaît une bande d'absorption optiquement active, la longueur du vecteur \vec{E}_D est différente de celle de \vec{E}_G . La résultante E décrit une ellipse.

L'angle ψ appelé ellipticité est relié aux indices d'absorption K_G et K_D des lumières circulairement polarisées gauche et droite par la relation.

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

$$\left(\operatorname{tg} \psi = \frac{P_D - P_G}{P_D + P_G} \right) \quad P = \text{amplitude}$$

ψ : ellipticité exprimée en radians

λ : longueur d'onde de l'onde électromagnétique

l : épaisseur du milieu

En général, on exprime l'ellipticité d'un produit par son ellipticité spécifique et son ellipticité molaire.

L'ellipticité spécifique :

$$[\psi] = \frac{\psi}{l \cdot c}$$

ψ : exprimée en degré

l : exprimée en décimètre

c : concentration du soluté exprimée en g/ml de solution

L'ellipticité molaire :

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

M est la masse molaire du soluté ou masse moyenne d'un motif.

Sachant que l'indice d'absorption K est relié au coefficient d'extinction molaire ϵ par la relation :

$$K = \frac{2,3 \lambda}{4 \pi} c \epsilon$$

avec c : concentration du soluté en mole.l^{-1}

Comme l'absorption différentielle dichroïque $\epsilon_G - \epsilon_D$ s'exprime également par $\Delta\epsilon$, on montre que :

$$[\theta] = 3300 \Delta \varepsilon$$

Le dichrographe donne directement la différence des deux absorbances ($A_G - A_D$) à la sortie de l'échantillon, on a :

$$[\theta] = \frac{3300(A_G - A_D) \cdot M \cdot S}{l \cdot C}$$

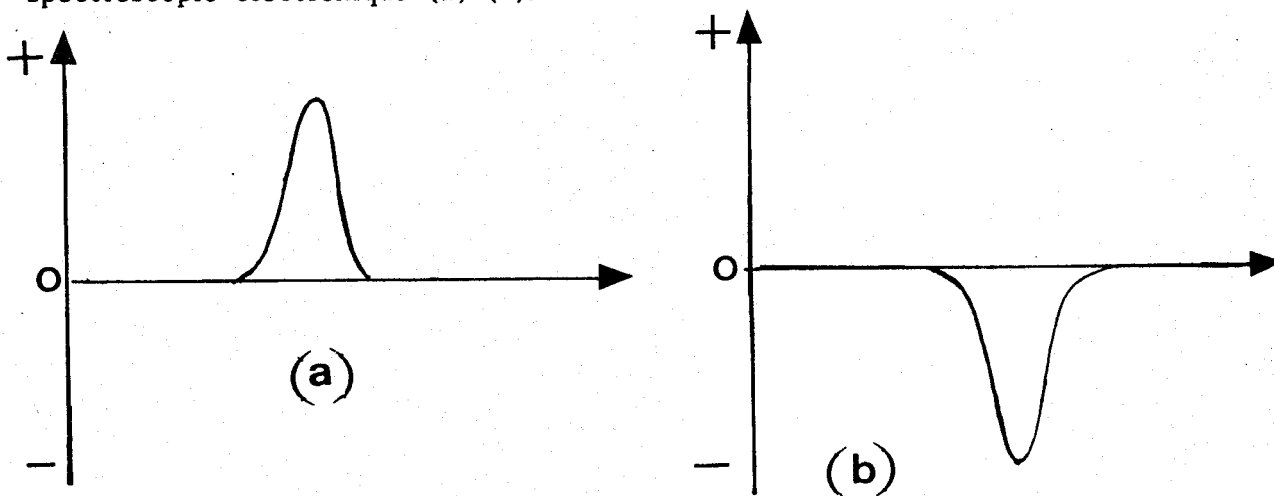
C : exprimée en g/l

l : en cm

S : sensibilité exprimée en mm^{-1}

$A_G - A_D$: mesurée sur le spectre en mm

Les courbes dichroïques représentent les variations de $\Delta \varepsilon$ ou $[\theta]$ en fonction de la longueur d'onde : on obtient des courbes à effet cotton positif ou effet cotton négatif qui ont la même allure que les courbes de spectroscopie électronique (a) (b).



Les phénomènes d'absorption et de dichroïsme ont pour origine les déplacements des charges, induits par une onde électromagnétique ; ces déplacements forment des dipôles électriques et magnétiques, c'est pourquoi la force rotationnelle R_K de la transition d'un chromophore est liée aux moments électrique et magnétique.

$$R_K = \mu_e \times \mu_m$$

Quand une molécule possède un centre de symétrie ou un plan de symétrie, R_K sera égale à zéro et on n'observera pas d'activité optique.

TRANSITIONS ELECTRONIQUES APPARTENANT AUX CHROMOPHORES AMIDE, ACIDE ET AMINE

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

1) Le chromophore amide

Le diagramme énergétique suivant (figure 28) résume les différentes transitions électroniques du chromophore amide (3).

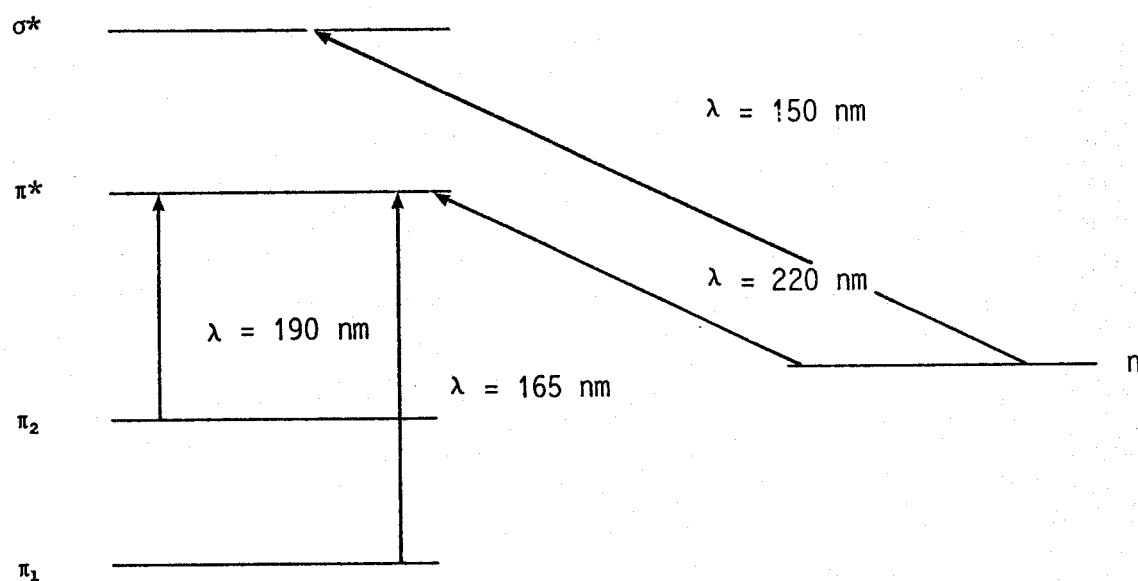


Figure 28

On distingue :

a) La transition $n \rightarrow \pi^*$ d'un électron d'une orbitale non liante de l'atome de l'oxygène de la fonction amide vers une orbitale anti liante (4)
 $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$. Cette λ_m varie en fonction de la polarité du solvant (5).

b) 2 transitions $\pi \rightarrow \pi^*$

- Transition $\pi_2 \rightarrow \pi^*$: c'est la transition centrée à $\lambda = 190 \text{ nm}$ qui est la plus intense. Quand la fonction amide est substituée par un groupe alkyle, on a un déplacement de λ vers le rouge (4).

- Transition $\pi_1 \rightarrow \pi^*$: de plus haute énergie, elle est centrée à 150 nm et difficilement accessible expérimentalement (6).

c) La transition $n \rightarrow \sigma^*$ est moins bien connue : elle est centrée selon les auteurs à 165 nm (7) ou à 160 nm (8).

2) Le chromophore acide

On distingue aussi :

- une transition électronique $n \rightarrow \pi^*$ que l'on situe vers 207 nm. L'intensité de cette bande varie en fonction du pH (9).

- une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ situé à 170 nm beaucoup plus intense mais difficilement observable expérimentalement.

3) Le chromophore amine

On distingue pour une amine primaire aliphatique :

- une transition $n \rightarrow \sigma^*$ du doublet libre de l'azote situé vers 215 nm pour la méthylamine,

- des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de plus haute énergie : $\lambda_{\max} = 173,7$ nm pour la méthylamine.

TRANSITIONS ELECTRONIQUES DES COMPLEXES.

Transitions électroniques du métal

Pour l'atome ou l'ion libre du métal (cuivre II, nickel II, palladium II) les cinq orbitales d ont toutes la même énergie (orbitales dégénérées). La présence autour du cation des charges dues aux ligands lève cette dégénérescence. L'éclatement des niveaux d'énergie de l'ion complexé est une mesure de la symétrie de son environnement chimique.

Dans nos systèmes, les complexes avec le palladium Pd(II) présentent une symétrie D_{4h} caractéristiques des complexes "plan carré", les complexes du Ni(II) de couleur "bleu vert" présente une symétrie du type O_h caractéristique des complexes "octaédrique" et enfin des complexes cuivriques présentent une symétrie D_{4h} avec distorsion tétragonale.

Pour les complexes avec le Cu(II) et Ni(II) les deux positions axiales sont occupées tandis qu'avec le Pd(II) seules les 4 positions équatoriales sont occupées.

Le diagramme énergétique des orbitales d de ces cations métalliques est représenté dans le schéma suivant :

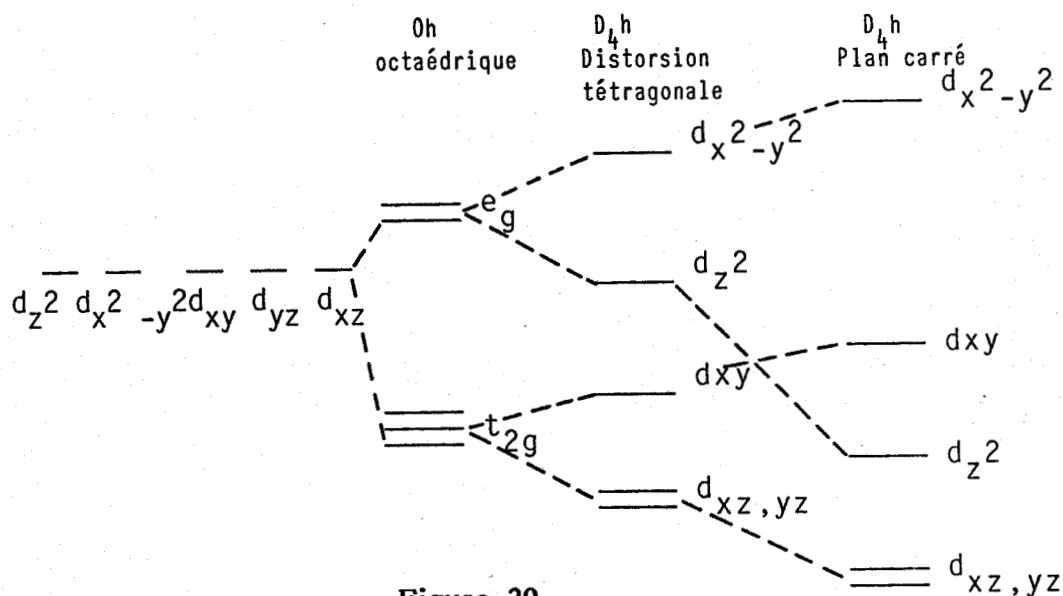


Figure 29



Les spectres d'absorption dans la région visible et du proche U.V. des complexes du cuivre (II) sont dus aux transitions électroniques suivantes :

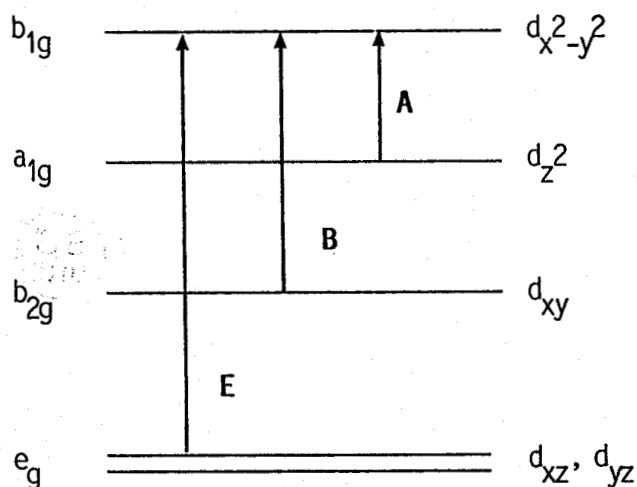


Figure 30

- E : $E_g \leftarrow B_{1g}$
- B : $B_{2g} \leftarrow B_{1g}$
- A : $A_{1g} \leftarrow B_{1g}$ (transition interdite mais quelquefois optiquement active).

Les transitions électroniques intervenant dans le palladium sont les suivantes :

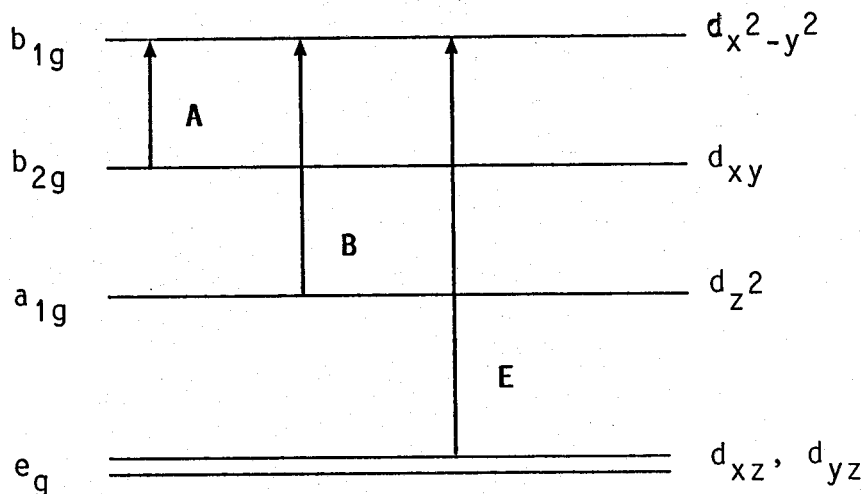


Figure 31

- B : $a_{1g} \leftarrow b_{1g}$ ($A_{1g} \leftarrow B_{1g}$) transition non permise
- E : $eg \leftarrow b_{1g}$ ($A_{1g} \leftarrow E_g$)
- A : $b_{2g} \leftarrow b_{1g}$ ($A_{1g} \leftarrow A_{2g}$)

Il y a dédoublement de la transition E en 2 transitions Γ_a et Γ_b lors d'une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie dxz et dyz due au passage de la symétrie plan carré à une symétrie de type (D_2).

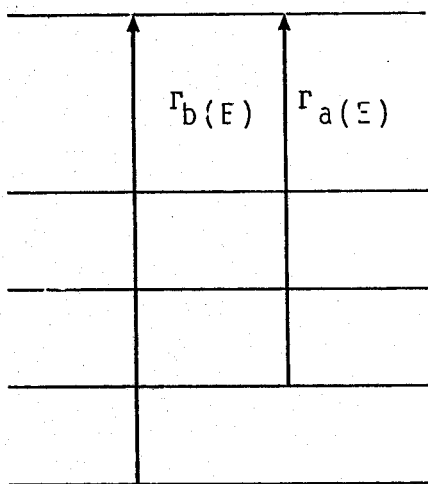


Figure 32

Les maxima d'absorption pour les bandes d-d des métaux étudiés sont

situés dans la région visible et du proche U.V. :

entre : 500 nm et 850 nm pour Cu^{II}
 300 nm et 500 nm pour Pd^{II}
 300 nm et 750 nm pour Ni^{II}

Ceux-ci dépendent surtout de la nature et du nombre des groupes liants. Pour les complexes cuivriques, il existe une relation (équat. 1) établie à partir de complexes peptidiques prévoyant la longueur d'onde du maximum d'absorption exprimée en nm (10) (11).

$$\text{Eq : 1 } \lambda_{\text{max}} = \frac{10^3}{1,18 + 0,052 n_{(\text{COO}^-)} + 0,140 n_{(\text{imd})} + 0,166 n_{(\text{NH}_2)} + 0,2 n_{(\text{amide})}}$$

Le premier terme (1,18) intervenant au dénominateur représente la contribution de 4 molécules d'eau, les termes suivants représentent la contribution supplémentaire de chaque groupe complexant (acide, imidazole, amine et amide ionisée) par rapport à celle d'une molécule d'eau remplacée. Cette équation n'est pas valable pour les interactions apicales.

Dans le tableau XV sont rassemblées quelques valeurs de λ_{max} calculées pour différents complexes.

Groupes complexants	λ_{max} calculée (nm)
4 H ₂ O	847
2 H ₂ O, 1 COO ⁻ , 1 NH ₂	715
2 COO ⁻ , 2 NH ₂	620
2H ₂ O, 1COO ⁻ , 1 amide déprotonée:	700
2 H ₂ O, 2 amides déprotonées	635
4 amides déprotonées	505

Tableau XV

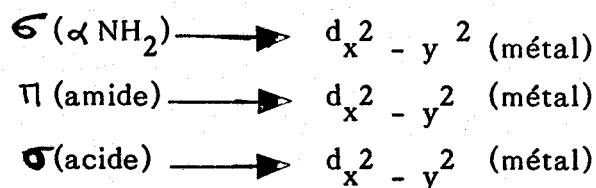
Les bandes d'absorption dues aux transitions d-d sont relativement faibles. ϵ est en général $< 150 \text{ cm}^{-1} \text{ l M}^{-1}$.

Transitions électroniques par transfert de charge.

Les transitions par transfert de charge impliquent le métal et le ligand : l'électron est transféré soit d'une orbitale principalement localisée sur le ligand vers une orbitale du métal (transfert L \rightarrow M) soit dans le sens inverse (transfert M \rightarrow L).

Ces transitions, de plus grande énergie que les transitions d-d se situent généralement dans le domaine de l'ultra-violet et donnent de fortes bandes d'absorption ($\epsilon > 500 \text{ cm}^{-1} \text{ l M}^{-1}$).

Nos molécules renfermant des groupes amines, acides et amides donnent trois types de transfert de charge :



En conclusion

L' étude des propriétés optiques de nos molécules et macromolécules complexées fera l'objet de l'analyse de trois types de transitions :

- transitions d-d de l'ion métallique, de faible énergie,
- transitions à transfert de charges entre ligands et ions métalliques,
- transitions des ligands perturbées par la complexation.

II - MODE OPERATOIRE

Toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau distillée. La concentration des polymères ou molécules modèles varie entre $1 \cdot 10^{-3}$ à $1,5 \cdot 10^{-2}$ moles l^{-1} selon le rapport [polymère] ou [modèle]/[métal]. Les spectres d'absorption ont été tracés avec un spectrophotomètre "CARY 219". Les cellules utilisées sont en quartz de 0,1 à 1 cm de longueur.

Les spectres dichroïques ont été réalisés avec un dichrographe "JOBIN et YVON MARK III" muni d'un système d'acquisition et de traitement de données. Les mesures ont été faites en atmosphère inerte avec des cellules en quartz de 0,1 à 1 cm.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - SYSTEME ξ NIBL-Cu ET ρ ENML-CUIVRE

1 - Etude dichroïque du modèle ξ NIBL seul.

Le spectre dichroïque de ξ NIBL dans le domaine 300 \rightarrow 190 nm présente 3 bandes (figure 33).

- Une bande négative aux alentours de 250 nm que l'on attribue à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction amide secondaire.

- Une bande positive entre 205 et 220 nm résultants des 3 transitions suivantes :

. $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction acide (bande entre 208 et 210 nm pour les L.amino-acides (12)).

. $n \rightarrow \sigma^*$ de la fonction amine primaire.

. $\pi_1 \rightarrow \pi^*$ de la fonction amide secondaire.

- Une bande négative à 195 nm qui peut résulter de la superposition des transitions $\pi_1 \rightarrow \pi^*$ de la fonction acide, $\pi_2 \rightarrow \pi^*$ de la fonction amide secondaire et $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de la fonction amine.

L'augmentation de pH entraîne des modifications. Lors de l'ionisation des carboxylates, on observe seulement une augmentation d'intensité de la bande vers 202 nm. Lorsque la déprotonation du NH_3^+ commence vers pH 9, on observe un déplacement vers le rouge jusqu'à 212 nm et une diminution d'intensité.

Cette étude dichroïque nous a permis de vérifier qu'il n'y avait pas eu de racémisation de l'acide aminé de départ et que la forme (L) de l'acide aminé est maintenue au cours de la synthèse du modèle. On signale que les acides aminés de forme (L) possèdent une bande dichroïque à proximité de 208 nm, généralement positive (12).

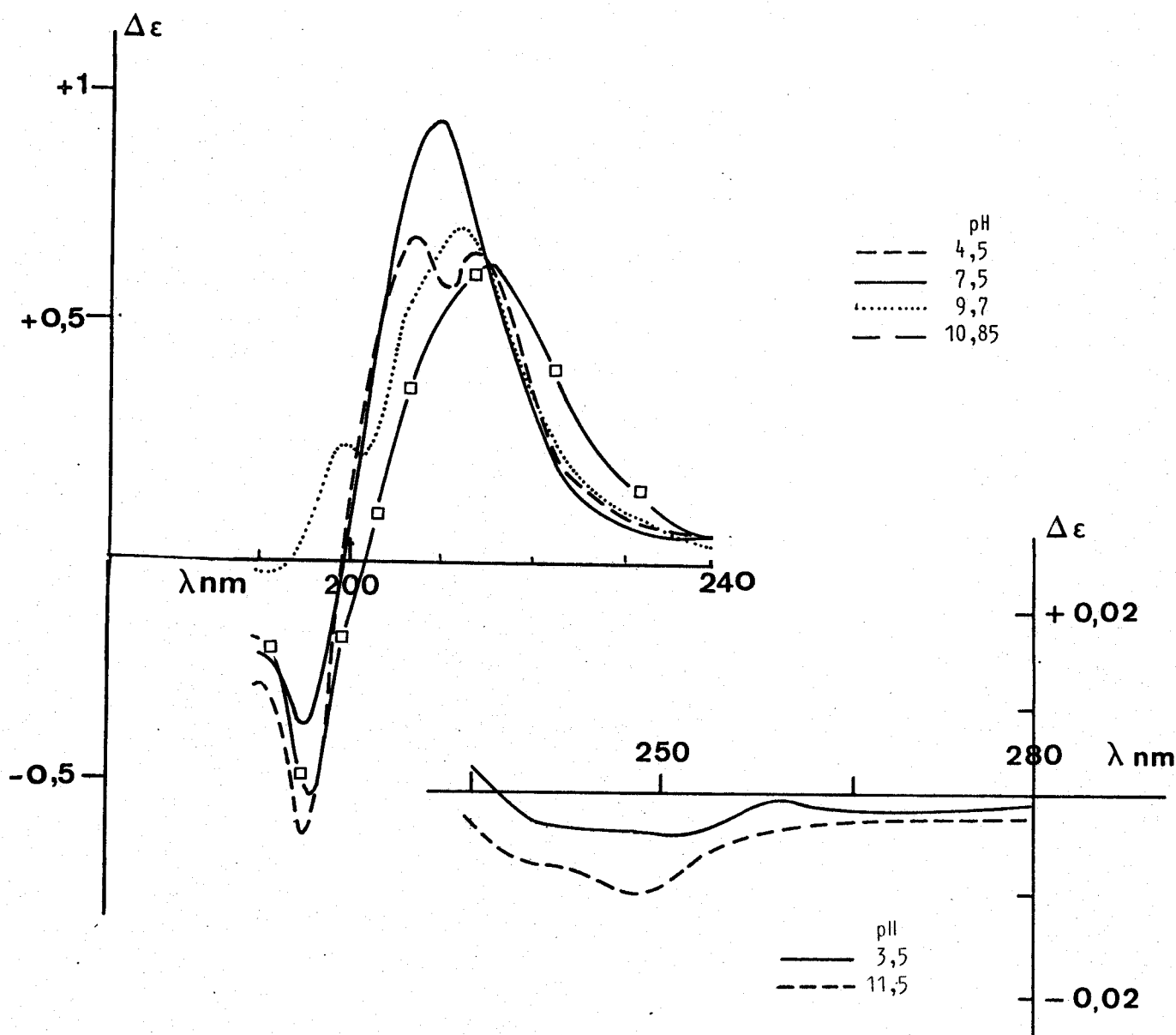


Figure 33

Spectres dichroïques de ϵ NIBL dans l'eau à différents pH.

2 - Etude du système Σ NIBL + Cuivre

L'étude s'est effectuée en maintenant la concentration en Cu^{II} constante ($[\text{Cu}^{\text{II}}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$) et en faisant varier la concentration en NIBL pour obtenir les différents rapports $[\Sigma\text{NIBL}]/[\text{Cu}^{\text{II}}] = R$ (R est compris entre 1 et 15). Seuls les spectres d'absorption et dichroïque à $R = 1$ et $R = 2$ sont présentés ici.

Spectres d'absorption

Dans le visible, on constate pour $R=1$ et $R=2$ (figure 34 et 35) un déplacement du maximum d'absorption vers les basses longueurs d'onde : $630 \text{ nm} < \lambda_m < 750 \text{ nm}$ et une augmentation du coefficient d'extinction molaire (ϵ) quand le pH croit, $25 < \epsilon (\text{M}^{-1} \text{ l cm}^{-1}) < 60$. Ces résultats indiquent que certaines molécules d'eau du complexe de départ $\text{Cu}^{++}, 6\text{H}_2\text{O}$ sont progressivement remplacées par d'autres ligands.

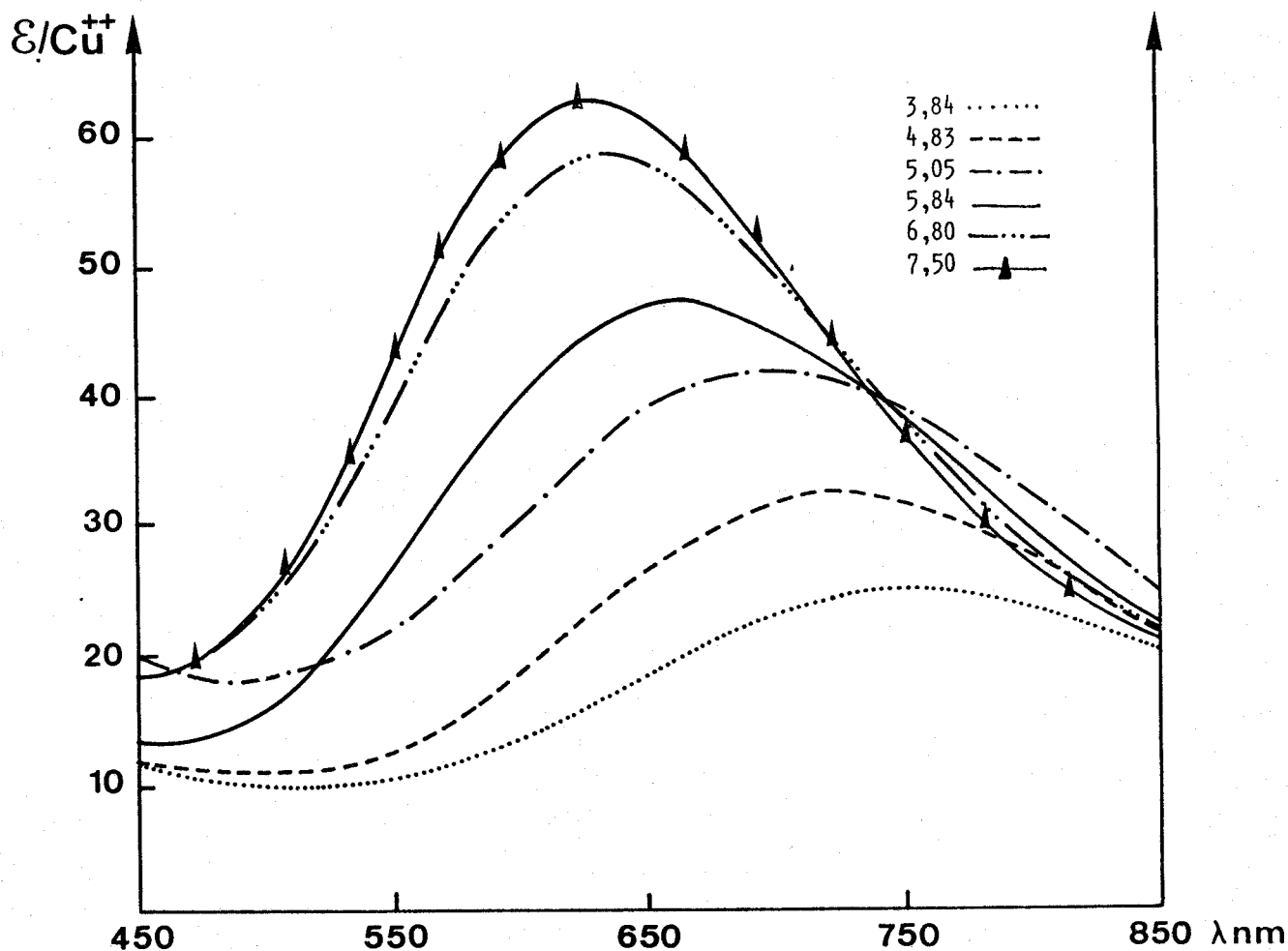


Figure 34

Spectres d'absorption de Σ NIBL

$[\Sigma\text{NIBL}]/[\text{Cu}] = 2$, $[\text{Cu}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$ dans l'eau à différents pH

Dans le cas où $R=2$, la présence d'un point isobestique à 736 nm pour les spectres correspondant à pH compris entre 5 et 7,5 indique l'existence de deux espèces complexées en quantité notable. Les longueurs d'ondes des maxima d'absorption calculés à partir de l'équation 1 (10, 11) pour les 2 espèces CuL (Cu , 1N, 1COO^-) et CuL_2 (Cu , 2N, 2COO^-) mises en évidence par la potentiométrie sont respectivement 720 nm et 615 nm. Cela explique la variation de λ_m entre 690 nm (pH=5) et 630 nm (pH=7,5) quand on a un mélange de ces 2 espèces.

Dans le cas de $R=1$ (figure 35), où l'on favorise le complexe CuL , le point isobestique n'apparaît pas et les longueurs d'onde des maxima sont comprises entre 750 nm et 630 nm. Dans le cas de $R=15$, où on favorise le complexe CuL_2 , on n'observe pas non plus de point isobestique.

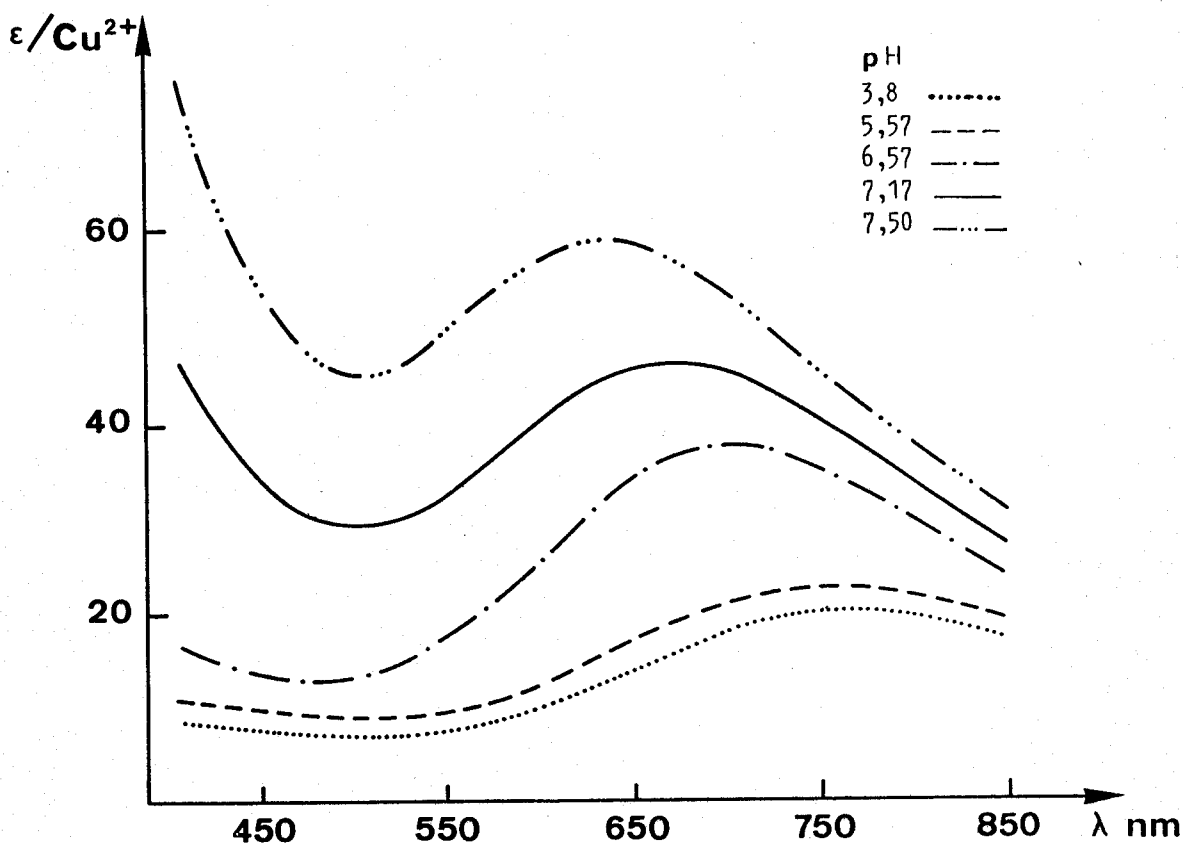


Figure 35

Spectres d'absorption de ϵ NIBL

$\epsilon\text{NIBL}/\text{Cu}=1$, $[\text{Cu}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$ dans l'eau à différents pH

Dans la région U.V., les spectres d'absorption montrent une large bande centrée à 230 nm ou à 235 nm suivant le pH (figure 36). Cette bande

englobant les 2 transitions à transfert de charges :

amine \rightarrow cuivre ($\sigma_{\text{NH}_2} \rightarrow \epsilon^* 3 d_{x^2 - y^2}$) et

acide \rightarrow cuivre ($\sigma_{\text{COOH}} \rightarrow \epsilon^* 3 d_{x^2 - y^2}$) confirme

l'existence des complexes Cu^{II} , amines et carboxylates.

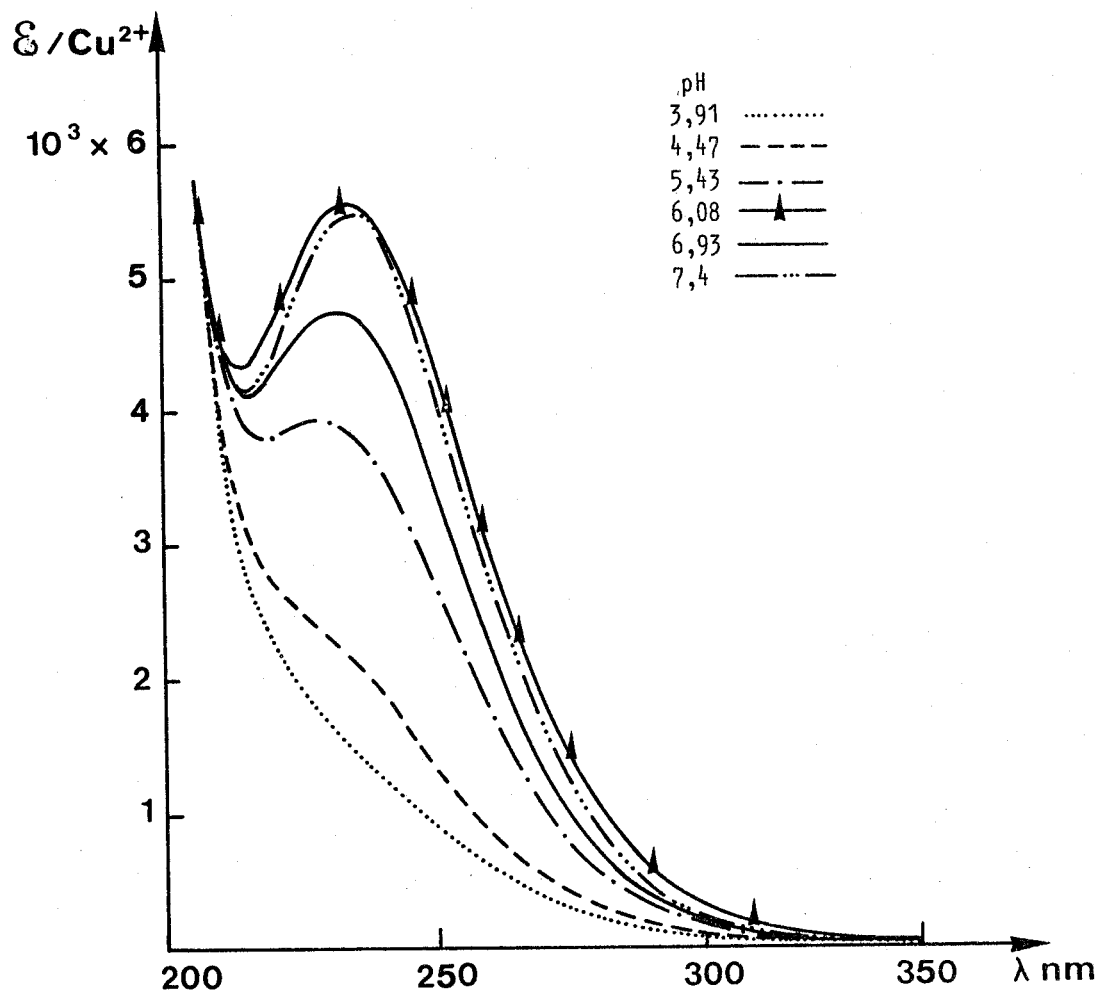


Figure 36

Spectres d'absorption du ϵ NIBL

$[\epsilon\text{NIBL}]/[\text{Cu}] = 2$, $[\text{Cu}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$ dans l'eau à différents pH

Spectres dichroïques

Dans la région visible (figure 37) les spectres dichroïques entre 800 et 400 nm confirment pour tous les rapports étudiés ($R=1,2,15$) l'existence :

- à bas pH, d'un complexe CuL par la présence d'une bande négative

vers 710 nm (attribuée aux transitions B+E)

- à pH plus élevé ($\text{pH} > 3,8$) d'un complexe CuL_2 se traduisant par une bande positive vers 780 nm (transition B) et une bande négative intense centrée à 610 nm (transition E).

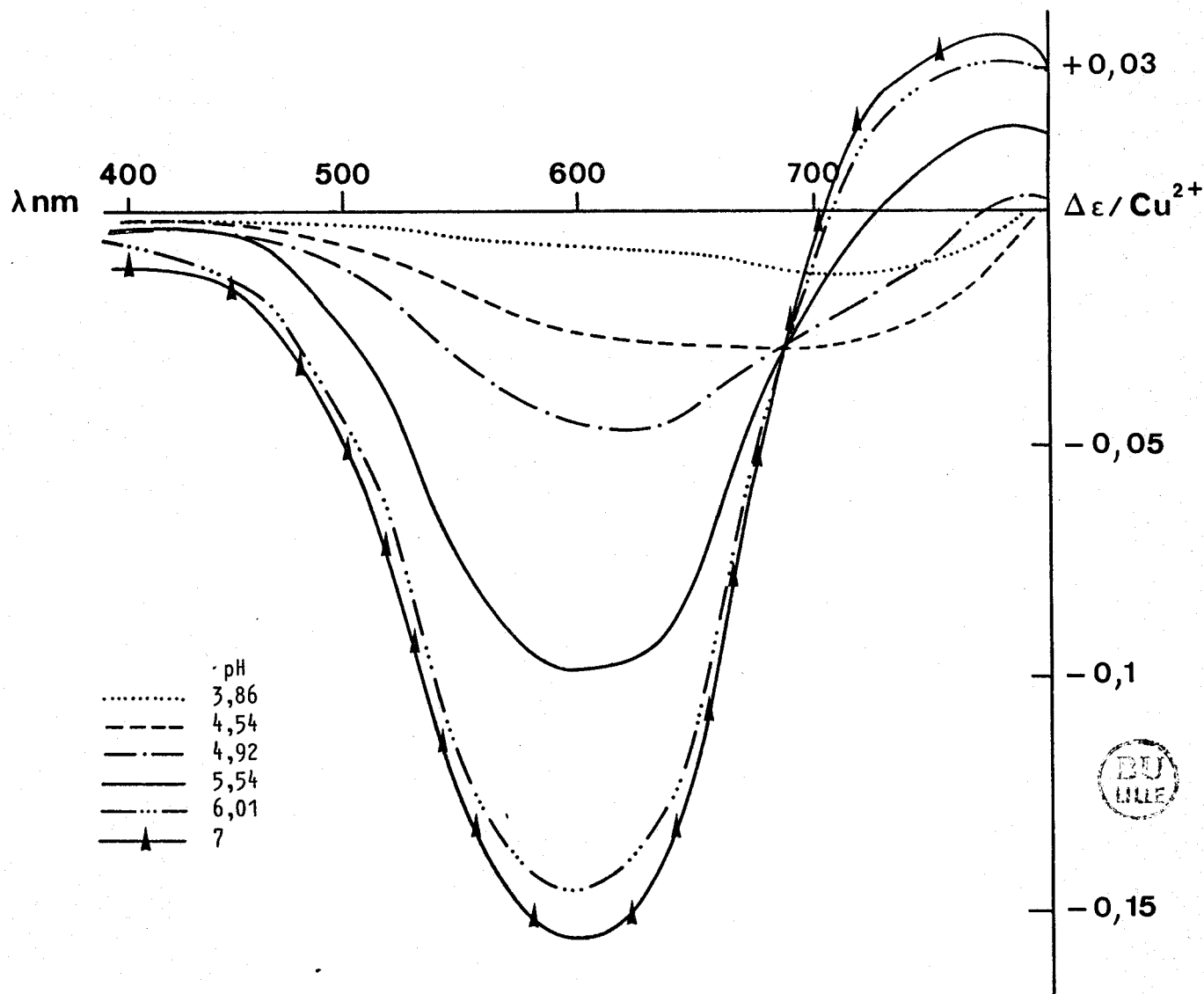


Figure 37

Spectres dichroïques de ϵNIBL

$[\epsilon\text{NIBL}]/[\text{Cu}] = 2$, $[\text{Cu}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$ dans l'eau à différents pH

L'allure des spectres montre que ces 2 complexes se trouvent en proportion variable suivant le pH et suivant R (figures 37 et 38). L'augmentation de R et du pH favorise la formation du complexe CuL_2 . On peut considérer qu'à un rapport $R=15$, à partir de pH 5,6 à un rapport $R=2$ à partir de pH 7, on a comme espèce majeure CuL_2 .

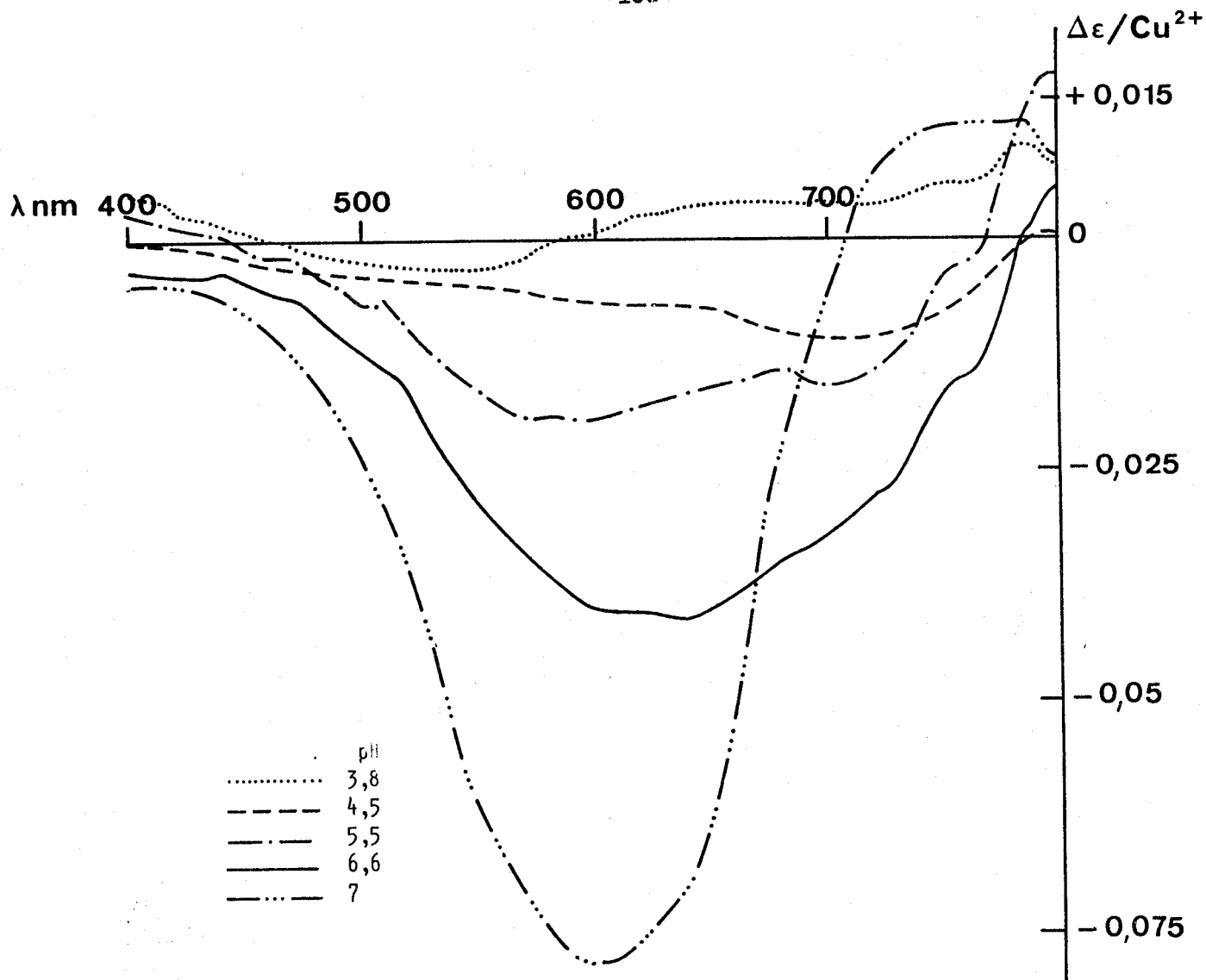


Figure 38

Spectres dichroïques de ξ NIBL

$[\xi \text{NIBL}]/[\text{Cu}] = 1$ dans l'eau à différents pH

L'espèce CuL semble être la seule présente vers pH 3,8 et reste prédominante jusqu'à pH 4,5 à un rapport $R=2$. Ceci est un bon accord avec les résultats de potentiométrie.

Des résultats semblables ont été trouvés avec les complexes cuivriques de l'arginine (13), l'alanine (14) et une série d'autres amino-acides (15). Dans la région U.V., entre 320 nm et 250 nm, les spectres dichroïques présentent une bande négative intense ($-0,30 < \Delta\varepsilon/\text{Cu}^{2+} < -0,8$ à $R=2$) dont le maximum est centré à 255 nm (figures 39 et 40) alors que le maximum observé en absorption est à 235 nm.

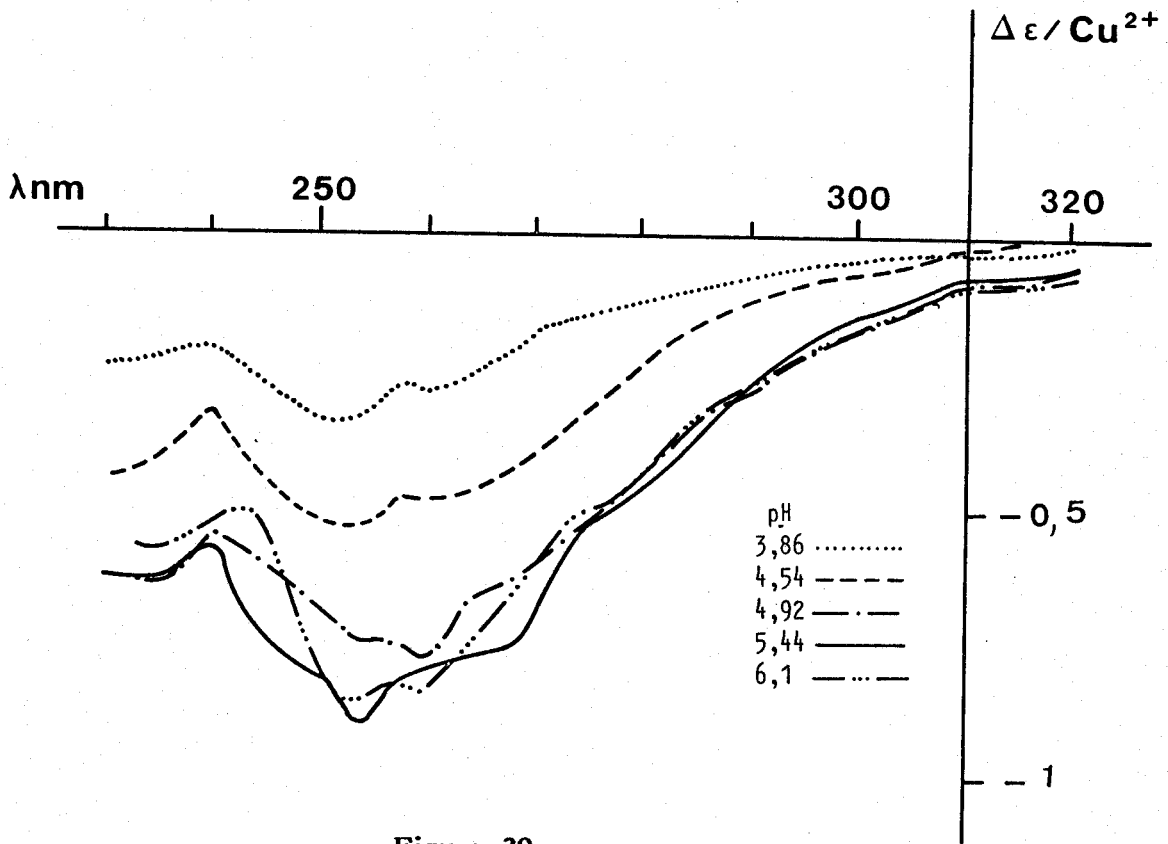


Figure 39

Spectres dichroïques de ϵ NIBL

$[\epsilon\text{NIBL}]/[\text{Cu}] = 2$, $[\text{Cu}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$ dans l'eau à différents pH

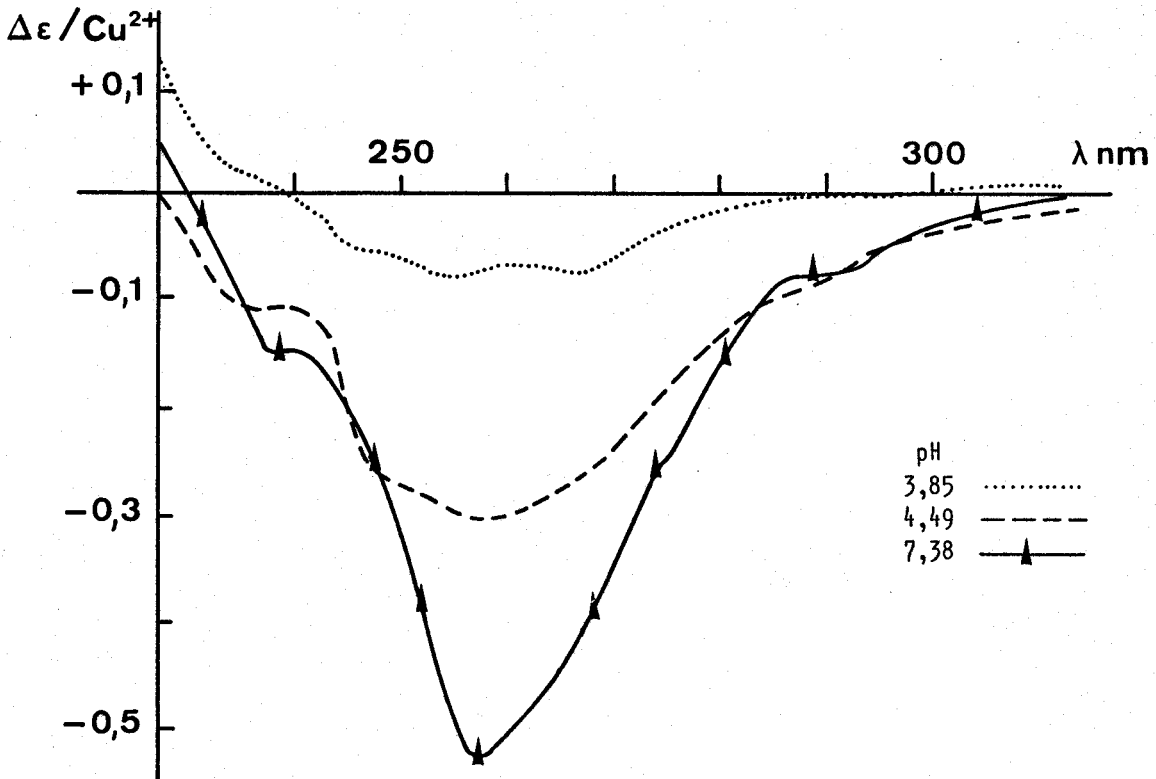


Figure 40

Spectres dichroïques de ϵ NIBL

$[\epsilon\text{NIBL}]/[\text{Cu}] = 1$, $[\text{Cu}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$ dans l'eau à différents pH

Cette non coïncidence entre les maxima observés en absorption et en dichroïsme vient de ce que la large bande observée en absorption recouvre de nombreuses transitions dont :

- la bande de transfert de charge amine \longrightarrow cuivre généralement située vers 260 nm (13)
- la bande de transfert de charge acide \longrightarrow cuivre située vers 280 nm (17)
- la bande correspondant à la transition $n \longrightarrow \pi^*$ de l'amide activée sous l'effet de la complexation, vers 250 nm (17).

Cette étude confirme l'existence des deux espèces CuL et CuL_2 déjà mises en évidence par potentiométrie. Leurs caractéristiques optiques sont rassemblées dans le tableau XVI. Elles sont voisines de celles relevées dans la littérature pour les complexes cuivriques de l'arginine (Arg) (tableau XVII, réf. 13), de la valine (Val.) (tableau XVIII, réf. 14) et d'autres amino-acides (18).

Transitions	Espèce majeure CuL	Espèce majeure CuL ₂
d-d	$\epsilon_{720} = 32$ (R=2, pH=4,8)	$\epsilon_{610} = 80$ (R=15, pH=5,6) $\epsilon_{630} = 58$ (R=2, pH=7)
	$\Delta\epsilon_{710} = -0,015$ (R=2, pH=3,8) (E+B)	(E) $\begin{cases} \Delta\epsilon_{610} = -0,22 \text{ (R=15, pH=5,6)} \\ \Delta\epsilon_{610} = -0,16 \text{ (R=2, pH=7)} \end{cases}$ (B) $\begin{cases} \Delta\epsilon_{780} = +0,045 \text{ (R=15, pH=5,6)} \\ \Delta\epsilon_{780} = +0,036 \text{ (R=2, pH=7)} \end{cases}$
Transfert de charge (amine \rightarrow Cu et acide \rightarrow Cu)	$\epsilon_{230} = 3500$ $\Delta\epsilon_{255} = -0,3$	$\epsilon_{235} = 8500$ (R=15, pH=5,6) $\epsilon_{235} = 5600$ (R=2, pH=7) $\Delta\epsilon_{255} = -0,75$ (R=15, pH=5,6) $\Delta\epsilon_{255} = -0,8$ (R=2, pH=7)

ϵ exprimé en $\text{M}^{-1} \text{l cm}^{-1}$ (Indice indique λ_m exprimée en nm)

$\Delta\epsilon$ est donné par rapport au cuivre

(A) (B) (E) = les différentes transitions du métal Cu^{II}
Caractéristiques de ϵ_{NIBLCu} et $(\epsilon_{\text{NIBL}})_2\text{Cu}$

Tableau XVI

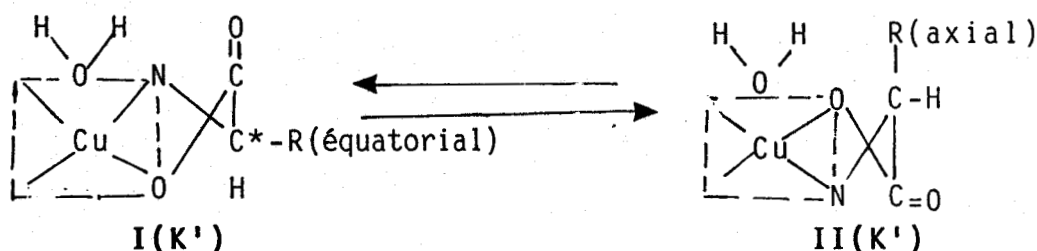
Transitions	Cu(Arg)	Cu(Arg) ₂
d-d	$\epsilon_{700} = 36$	$\epsilon_{620} = 58$
	$\Delta\epsilon = 0$	$\Delta\epsilon_{585} = -0,13$
		$\Delta\epsilon_{750} = +0,045$
Transfert de charge	$\epsilon_{232} = 3500$	$\epsilon_{237} = 7000$
	$\Delta\epsilon_{255} = -0,55$	$\Delta\epsilon_{255} = -1,10$

Tableau XVII
Caractéristiques de Cu(Arg) et Cu(Arg)₂.

transitions	Cu(VaL)	Cu(VaL) ₂
d-d	$\Delta\epsilon_{710} = -0,05$	$\Delta\epsilon_{592} = -0,29$ (² E _g)
		$\Delta\epsilon_{766} = +0,036$ (² B _g)

Tableau XVIII
Caractéristiques de Cu(VaL) et Cu(VaL)₂

On remarque à la lecture du tableau XVII qu'aucune activité optique n'est décelable pour le complexe 1:1 de l'arginine. Ceci peut être expliqué en utilisant l'hypothèse de WELLMAN (19) selon laquelle l'activité optique des transitions d-d est due essentiellement à un effet de conformation. Une référence des mêmes auteurs (16) sur les complexes d'une série d'acides aminés a montré que la chaîne latérale R des acides aminés détermine l'équilibre des 2 conformations suivantes :

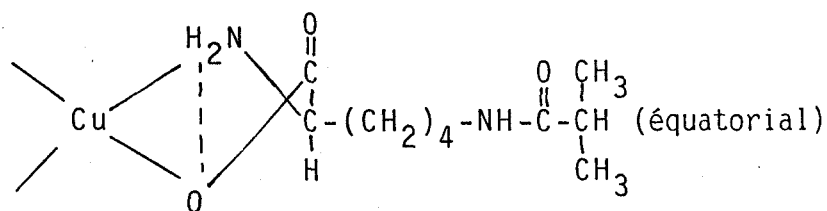


Selon la nature du radical R, l'équilibre est déplacé de I vers II ou inversement. Si les 2 formes sont en proportions égales, l'activité optique est nulle. C'est le cas de l'arginine (13).

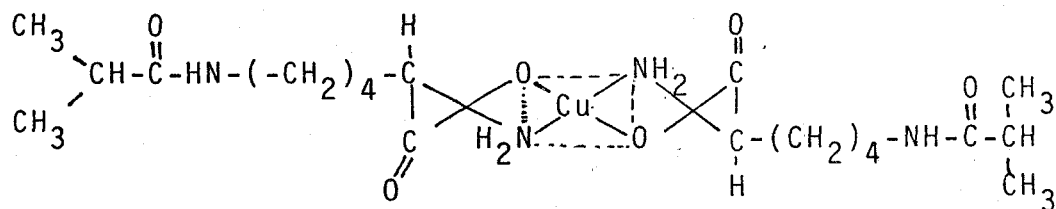
Dans le cas où R est un groupe phényl, l'équilibre est déplacé vers I et la conformation K' est favorisée (16).

Dans notre complexe NIBL-Cu (1/1), le radical $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ est aussi encombrant que le phényl et prend une position équatoriale. Alors la conformation K' est prédominante d'où la présence de l'activité optique dans le complexe CuL. Des études aux rayons X des complexes amino-acides ont confirmé l'existence des 2 conformations K et K' (18).

Au cours de cette étude spectroscopique, tous les spectres à différents rapports [ligand]/[métal] et à différents pH ne révèlent aucune caractéristique de la participation de la fonction amide dans la formation des complexes. Généralement, la bande à transfert de charge amide \rightarrow cuivre du type amide $\rightarrow B_{1g}Cu^{II}$ (21) est située entre 295 et 350 nm. Ces résultats sont tout à fait compatibles avec ceux de l'étude thermodynamique montrant la non déprotonation de la fonction amide qui aurait fait intervenir la formation d'un chélate à 8 chaînons instable (complexe : Cu, amine, amide). Les complexes (Cu, amine, carboxylate) monochélate 1:1 et bischélate 2:1 existants avec le modèle NIBL forment des chélates à 5 chaînons bien stables. Ainsi, nous proposons les modèles suivants pour les complexes NIBL-cuivre :



Complexe 1:1



Complexe 2:1

3 - Etude dichroïque de P_{EN}ML seul

Le spectre de P_{EN}ML non complexé entre 300 et 190 nm (figure 41) a la même allure générale que celui du modèle ϵ N₁BL (figure 33) avec la présence de trois bandes que nous attribuons aux mêmes transitions. Comme dans le cas du modèle, l'ionisation perturbe les spectres surtout au-delà de pH 9, lors de la déprotonation de la fonction amine.

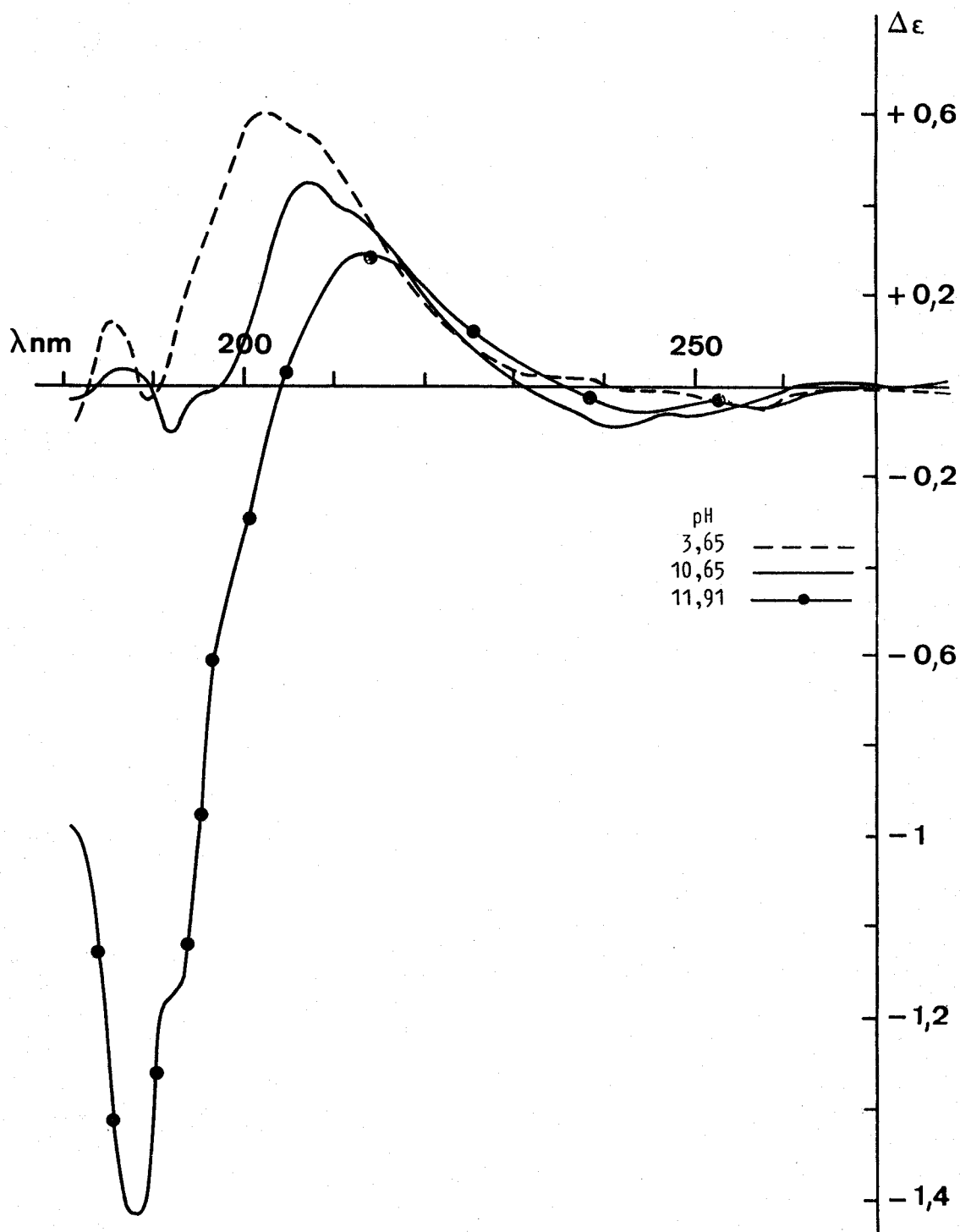


Figure 41

Spectres dichroïques de P_{EN}ML dans l'eau à différents pH.

Dans la suite, le domaine de longueurs d'onde inférieures à 220 nm, qui concerne des transitions intraligands, ne sera pas examiné en détail. Nous nous contenterons de noter si la complexation apporte des perturbations dans cette région.

4 - Etude de P ϵ NML complexé avec le cuivre

L'étude spectroscopique de P ϵ NML avec le cuivre est plus délicate que l'étude du modèle car nous nous sommes souvent heurtés à un problème de précipitation des complexes polymère-métal.

La complexation entraîne plusieurs effets :

- une diminution du nombre des groupes chargés qui assurent la solubilité (à R=2, la formation d'un complexe CuL₂ concerne tous les groupes complexants),

- une augmentation de la masse moléculaire, surtout s'il y a des liaisons interchaînes par l'intermédiaire du cuivre.

La précipitation est d'autant plus importante que le rapport est faible et le pH proche du pH isoélectrique. Pour toutes ces raisons, nous n'avons pu décrire tout le domaine de pH qu'en choisissant un rapport élevé de l'ordre de 15. Cependant, certaines mesures ont été faites à des rapports 1 et 2 en se limitant aux pH les plus faibles où la précipitation ne se produit pas encore (pH < 3,5).

Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption de P ϵ NML/Cu(R=15) dans le visible subissent une nette modification dès le pH=3,5. Les bandes d-d du cuivre sont déplacées vers les plus hautes énergies (figure 42), $\lambda = 620$ nm et $\epsilon = 80$ à $105 \text{ l.M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. L'énergie de cette bande suggère l'existence d'une espèce à 2 azotes qui semble être majoritaire à tous les pH > 3,5.

Le spectre obtenu à pH 3,5 n'a pas la même allure et semble contenir une contribution d'un complexe 1/1 CuL.

En U.V. (figure 43), les bandes à transfert de charge apparaissent ici, non comme une bande distincte (voir modèle) mais comme un épaulement situé vers 250 nm. Les valeurs de ϵ sont comparables à celles du modèle.

Ces bandes à transfert de charge apparaissent beaucoup plus nettement vers 240 nm lorsqu'on fait un spectre différentiel en utilisant comme référence une solution de polymère en milieu acide (figure 44).

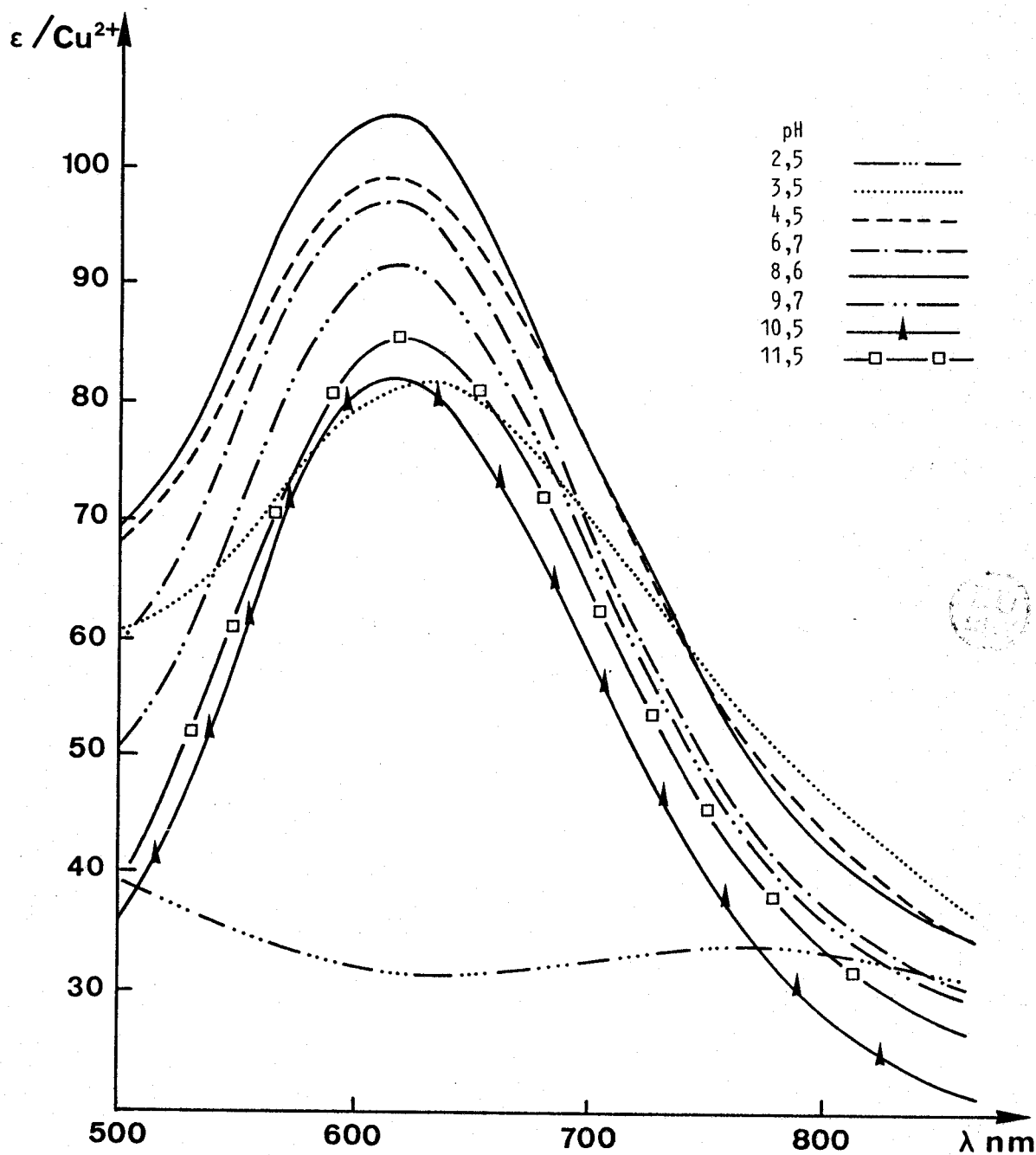
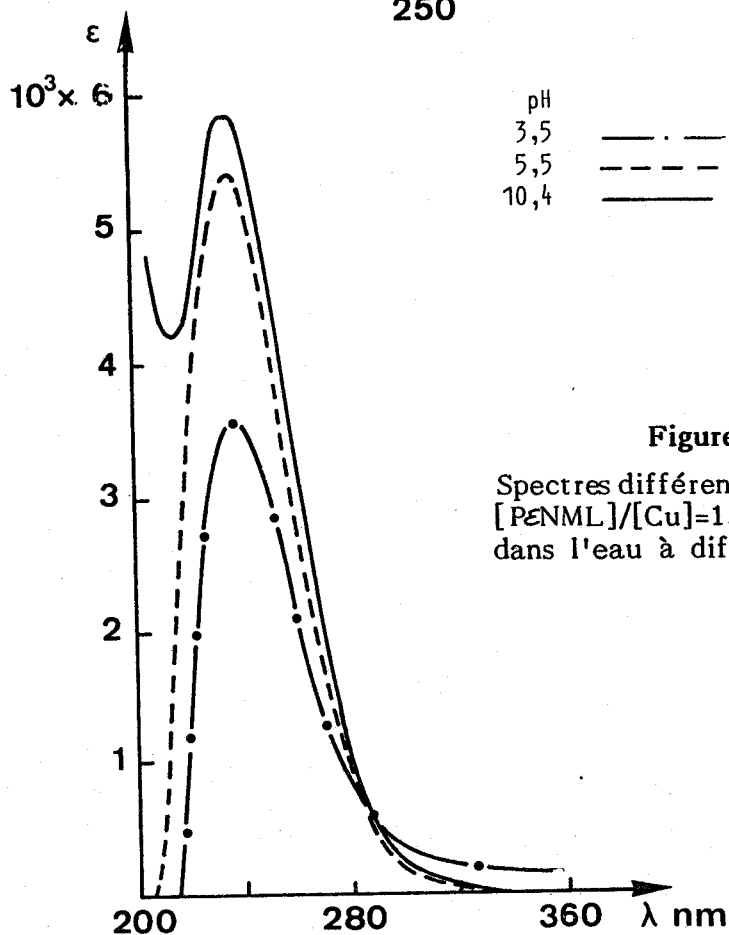
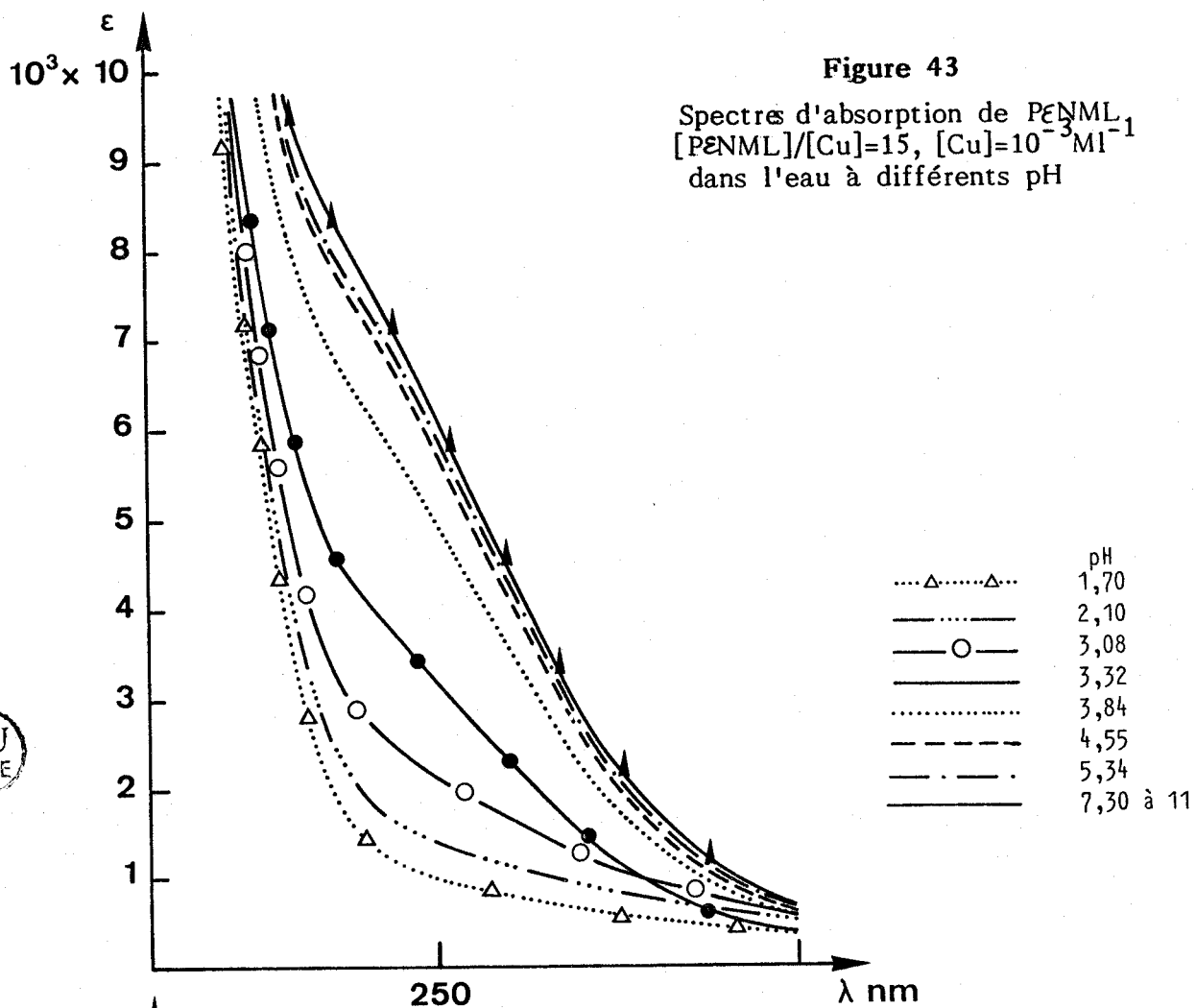


Figure 42

Spectres d'absorption de PENML

$[\text{PENML}]/[\text{Cu}] = 15$, $[\text{Cu}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$ dans l'eau à différents pH



Spectres dichroïques

Dans le visible, les résultats confirment les conclusions tirées des spectres d'absorption. On obtient, dès pH 3,5 pour R=15, une bande centrée à 615 nm, attribuée à la transition E pour le complexe CuL_2 (deux amines, deux carboxylates). $\Delta\epsilon$ est maximum vers pH 11,5 : $\Delta\epsilon = -0,29$. La transition B est vers 760 nm avec un $\Delta\epsilon$ maximum de $+0,052$ (figure 45).

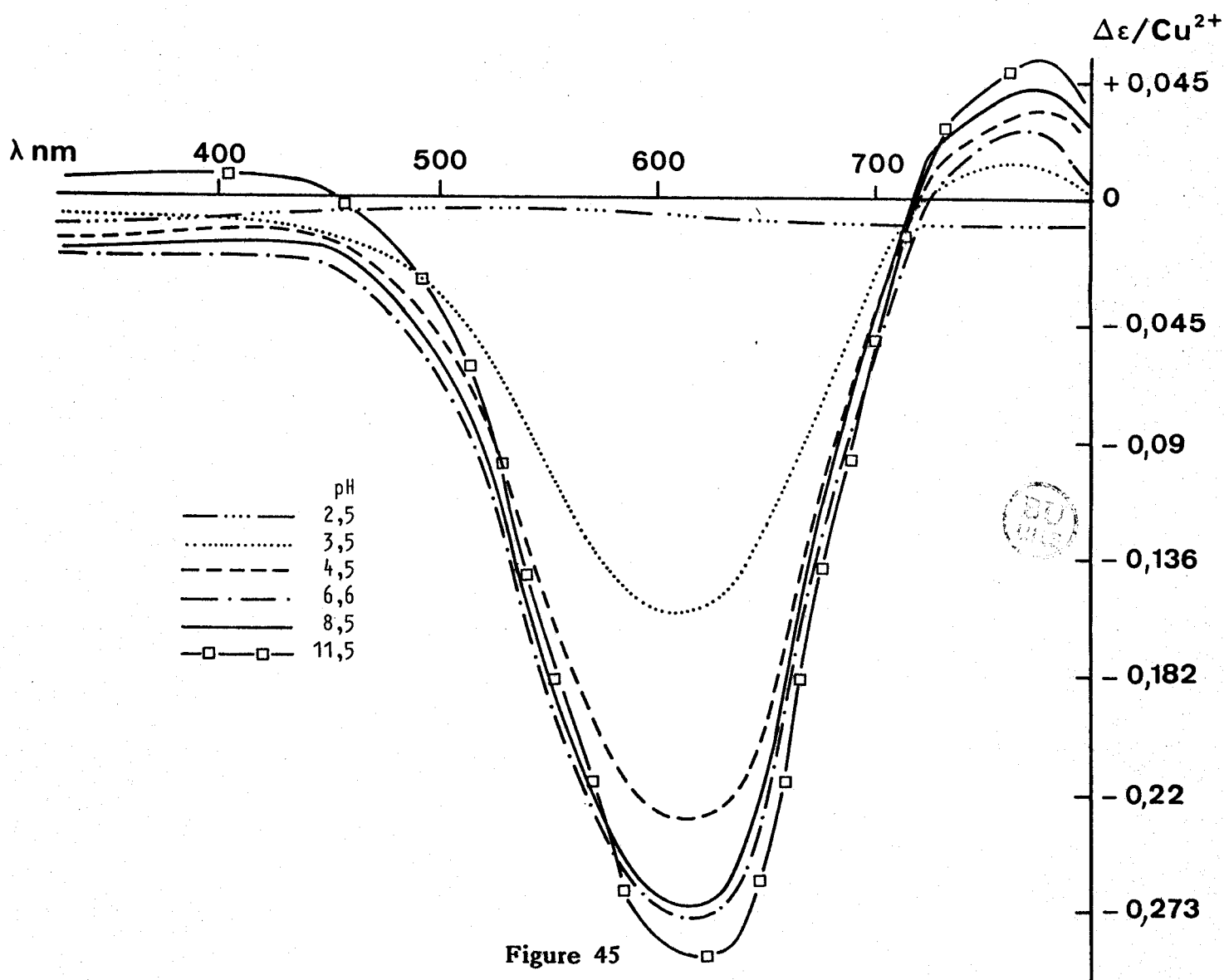


Figure 45

Spectres dichroïques de PENML
 $[\text{PENML}]/[\text{Cu}] = 15$, $[\text{Cu}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$
 dans l'eau à différents pH

Aux rapports R=1 et R=2, avant le pH de précipitation, les spectres

obtenus sont tout à fait semblables. On peut donc dire que quelque soit le pH ou le rapport, l'espèce CuL_2 est toujours prédominante, contrairement à ce qui a été trouvé pour le modèle.

En U.V., le domaine entre 240 et 330 nm (figure 46) montre une bande assez intense vers 260 nm avec un épaulement vers 300 nm qui la prolonge. L'intensité de cette bande est quasi-constante entre pH 3,8 et 10,7. On trouve dans ce domaine les diverses transitions déjà évoquées pour le modèle avec en particulier une faible bande vers 280-300 nm due probablement au transfert de charge acide \rightarrow cuivre.

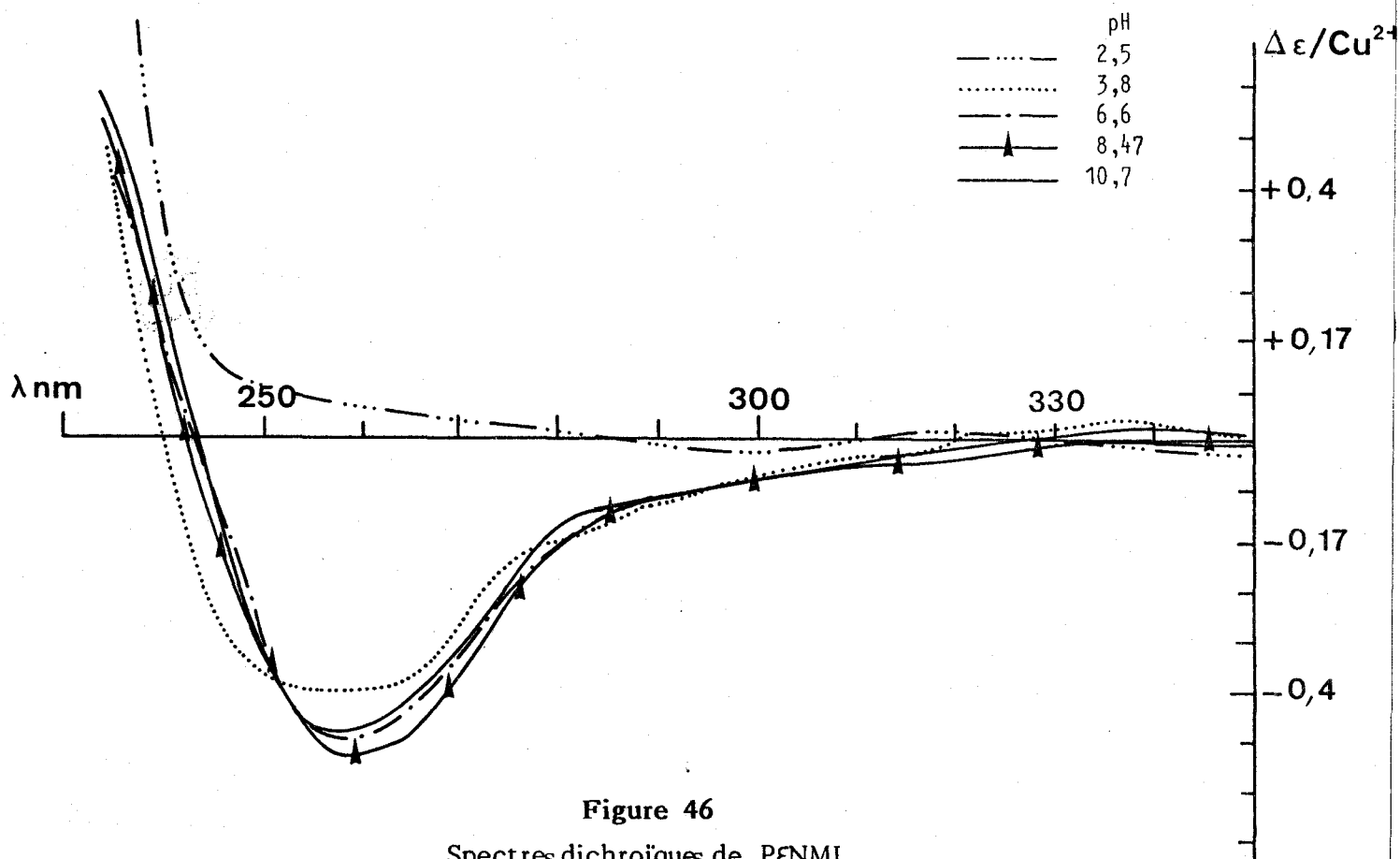


Figure 46
Spectres dichroïques de PENML
 $[\text{PENML}]/[\text{Cu}] = 15$, $[\text{Cu}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$
dans l'eau à différents pH.

Aucun signal dichroïque n'est observé dans le domaine 290-350 nm, où on trouve généralement les bandes caractéristiques des transferts de charge amide \rightarrow cuivre. Cela confirme donc, comme pour le modèle ϵ NIBL, qu'il n'y a pas ici de déprotonation de la fonction amide contrairement à ce qui a pu être observé pour différents systèmes comme poly(L lysine)_n (n=4 et n=15) -Cu (22) poly LD-lysine-Cu (23) ou polyornithine-Cu (24).

Les tableaux XIX et XX résument les caractéristiques des spectres d'absorption et de dichroïsme circulaire pour le rapport R=15.

pH	λ_m (nm)	ϵ ($M^{-1}lcm^{-1}$)	Attribution	Type de Complexe
3,56	640	80	d-d	CuL ₂
	235	5200	Transfert de charge	
			NH ₂ } COOH } → Cu	
8,6	620	104	d-d	CuL ₂
	235	5200	Transfert de charge	
			COOH } NH ₂ } → Cu	
11,3	620	84	d-d	CuL ₂
	235	7900	Transfert de charge	
			COOH } NH ₂ } → Cu	



Tableau XIX

Caractéristiques des spectres d'absorption P ϵ NML + CUIVRE.

pH	λ_m (nm)	$\Delta\epsilon$ ($M^{-1}lcm^{-1}$)	attribution	Type de Complexe
3,5	775	+ 0,015	B ₂ g	CuL ₂
	610	- 0,155	Eg	
	260	- 0,40	Transfert de charge (COOH, NH ₂) → Cu	
8,5	775	+ 0,040	B ₂ g	CuL ₂
	610	- 0,26	Eg	
	260	- 0,58	Transfert de charge (COOH, NH ₂) → Cu	
10,5	775	+ 0,052	B ₂ g	CuL ₂
	610	- 0,29	Eg	
	260	- 0,54	Transfert de charge (COOH, NH ₂) → Cu	

Tableau XX

Caractéristiques des spectres dichroïques P ϵ NML+CUIVRE.

Les valeurs sont en bon accord avec celles publiées pour le système arginine-Cu (13).

Effet de la nature polymère du ligand

Nous venons de voir que le complexe CuL_2 est largement favorisé dans les systèmes P ϵ NML-Cu même à bas pH. Ceci est confirmé par la figure 47 qui montre les spectres dichroïques des systèmes P ϵ NML-Cu et ϵ NIBL-Cu au même rapport $R=2$ et au même pH 3,5. Il apparaît nettement que dans le premier cas le complexe CuL_2 est largement majoritaire (bande à 610 nm) alors que pour le modèle on est en présence du complexe CuL (bande à 710 nm).

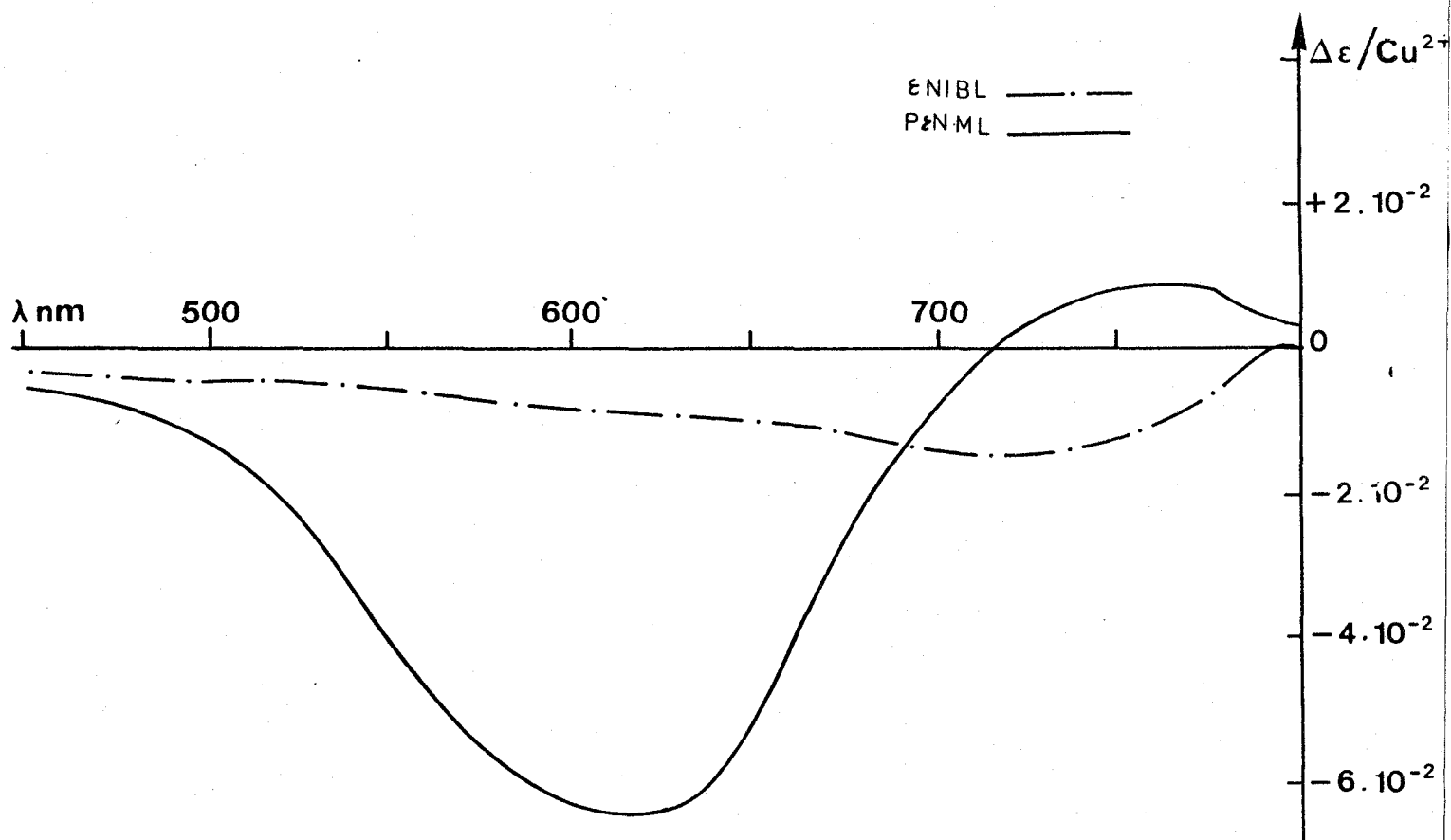


Figure 47

Comparaison des spectres dichroïques
entre le polymère et la molécule modèle à pH 3,5 et $R=2$.

Le tableau XXI qui donne différents paramètres (ϵ ou $\Delta\epsilon$) pour le système P ϵ NML-Cu à pH 3,6 à différents rapports R , confirme ce résultat.

	R=1	R=2	R=15
λ_{\max}	-	620	630
ε	-	44	60
$\Delta\varepsilon_{610}$	- 0,04	- 0,06	- 0,13
$\Delta\varepsilon_{770}$	+ 0,005	+ 0,010	+ 0,012
ε_{235}	-	6400	6500
$\Delta\varepsilon_{260}$	- 0,15	-0,3 -0,4	-0,35-0,48

Tableau XXI



On constate en particulier que ε , $\Delta\varepsilon_{610}$ et $\Delta\varepsilon_{770}$ augmentent en valeur absolue lorsque R augmente, indiquant une tendance à former CuL_2 .

Enfin, la figure 48 montre la variation de $\Delta\varepsilon$ à 610 nm (CuL_2) en fonction du pH. Pour le modèle, la formation de CuL_2 dépend fortement du rapport choisi. Pour le polymère, cette dépendance est beaucoup moins nette (tout au moins avant la précipitation) et le complexe CuL_2 est totalement formé à pH 5.

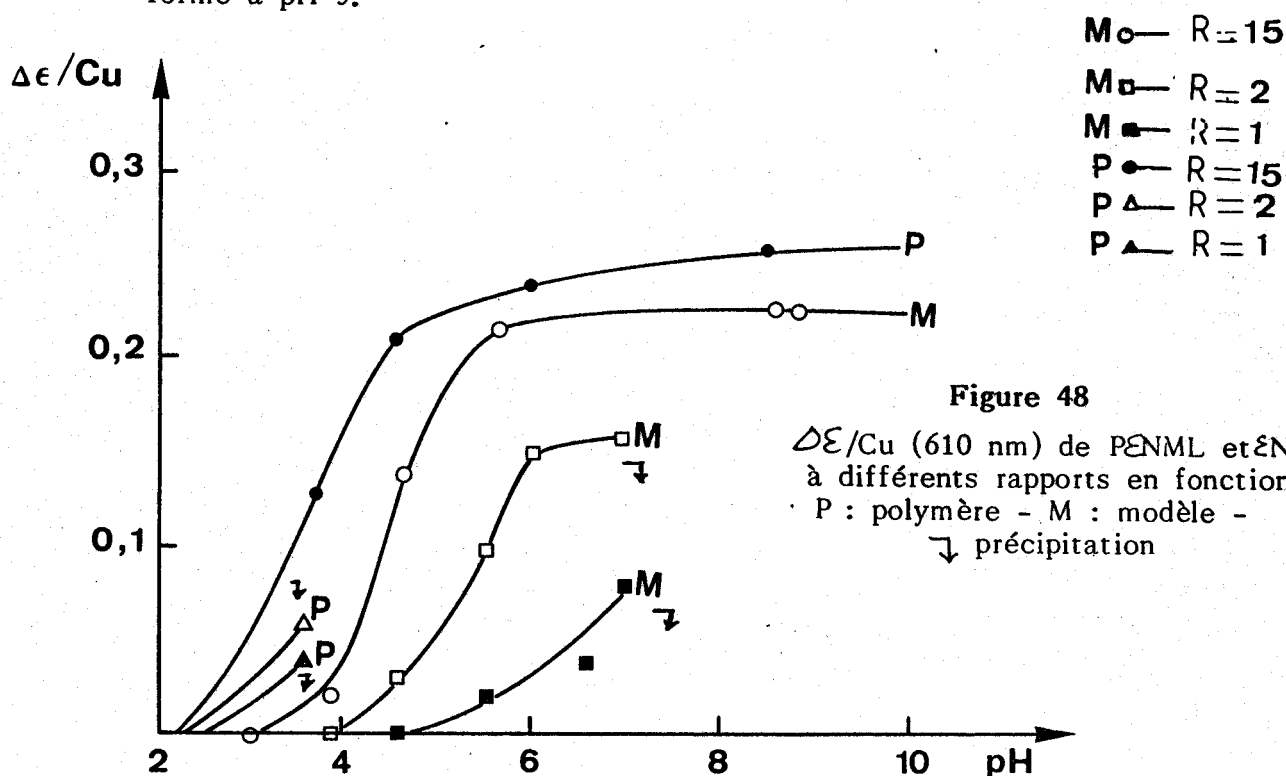


Figure 48

$\Delta\varepsilon/\text{Cu}$ (610 nm) de PENML et ε NIBL à différents rapports en fonction du pH
 P : polymère - M : modèle -
 ↓ précipitation

Les modèles proposés sont représentés dans la figure 49. A rapport faible (R=1, R=2), les complexes 2:1 intermoléculaires sont probablement favorisés, ce qui expliquerait les problèmes de précipitation que nous avons rencontrés.

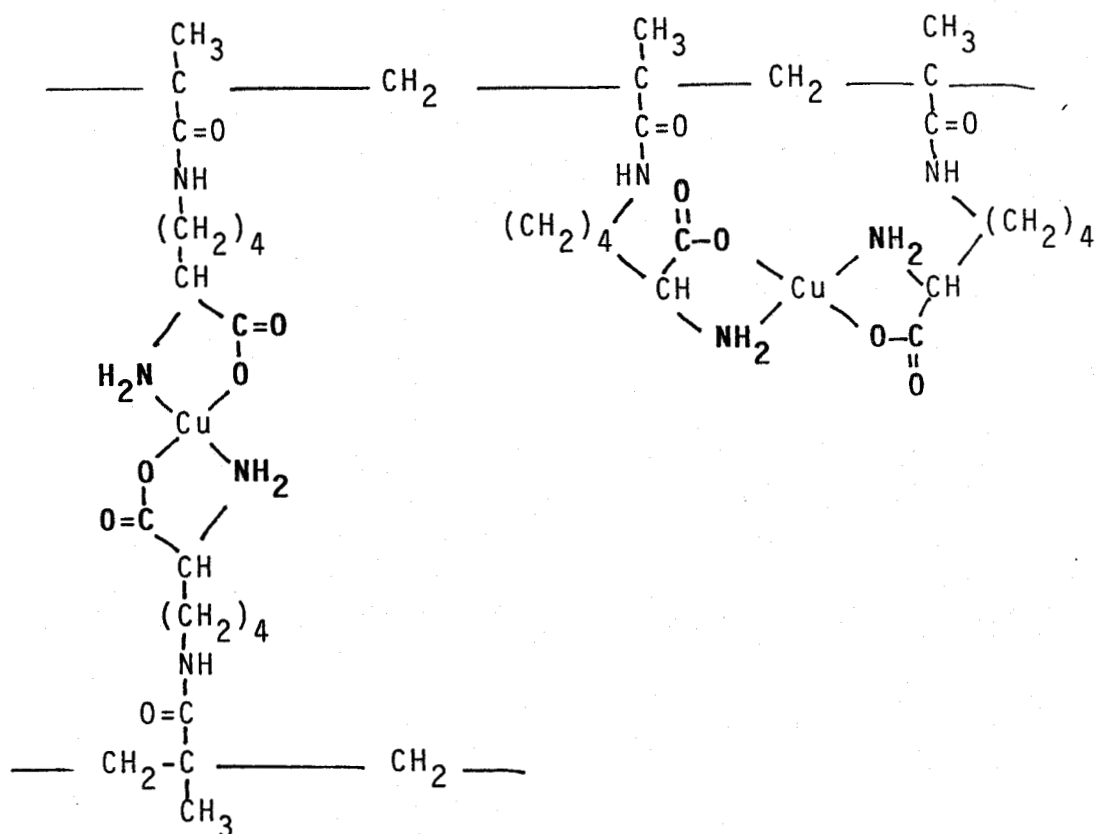


Figure 49
Modélisation de P ϵ NML + Cu
(Complexe 2:1)

Conclusion

L'étude optique confirme pour ϵ NIBL, l'étude potentiométrique. Il existe deux types de complexes, CuL et CuL_2 . Nous n'avons pu mettre en évidence la déprotonation de l'amide qui impliquerait la formation d'un cycle à 8 chaînons beaucoup moins stable que le cycle à 5 chaînons formé avec les fonctions NH_2 et COOH .

Avec le polymère, le complexe CuL_2 est largement dominant quelque soient les conditions. Ceci est dû à l'accumulation des sites complexants

le long de la chaîne macromoléculaire, conduisant à une concentration locale élevée de ces sites complexants. Nos résultats sont tout à fait en accord avec ceux obtenus antérieurement par MORAWETZ et SAMMAK (25) qui ont constaté que, pour une petite molécule telle que la valine, on n'obtient le complexe CuL_2 seul, qu'à pH 6 et rapport élevé, supérieur à 20.

Lorsque la formation de CuL_2 engage deux chaînes latérales voisines, le chélate à 21 chaînons ainsi obtenu est très stable. Il est très probable qu'il se forme également des chélate de taille beaucoup plus grande entre deux résidus éloignés de la même chaîne ainsi que des liaisons interchaînes par l'intermédiaire du cuivre.

B - SYSTEMES ϵ NIBL-NICKEL ET P ϵ NML-NICKEL

1 - SYSTEME ϵ NIBL-NICKEL

Spectres d'absorption

Les figures 50a et 50b montrent les spectres d'absorption entre 300 et 750 nm pour le rapport $R=2$ (les résultats sont voisins pour les autres rapports que nous avons étudiés). Lorsque le pH augmente, les valeurs de ϵ passent de 4 à $18 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ environ. Lors de la formation des complexes NiL à partir de pH 6, et NiL_2 à partir de pH 7 (voir étude potentiométrique), la bande située initialement à $\lambda = 390 \text{ nm}$ se déplace vers $\lambda = 365 \text{ nm}$ avec augmentation de ϵ . De même, la bande située à 650 nm pour pH 5,3 se déplace à 640 nm lorsque le pH augmente, avec augmentation de ϵ très nette au delà de pH 7. La position de ces bandes ($\lambda = 365 \text{ nm}$ et $\lambda = 640 \text{ nm}$) et les valeurs de ϵ sont caractéristiques de complexes octaédriques. Ces valeurs sont en accord avec celles relevées dans la littérature (26,27) pour d'autres systèmes amino-acides-nickel ou pour des complexes du type $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$ (28).

La serumalbumine humaine donne également avec le nickel des complexes octaédriques (29) ainsi que le glutathion (30).

Spectres dichroïques.

La figure 51 montre que pour le système ϵ NIBL-Nickel $R=2$, l'activité

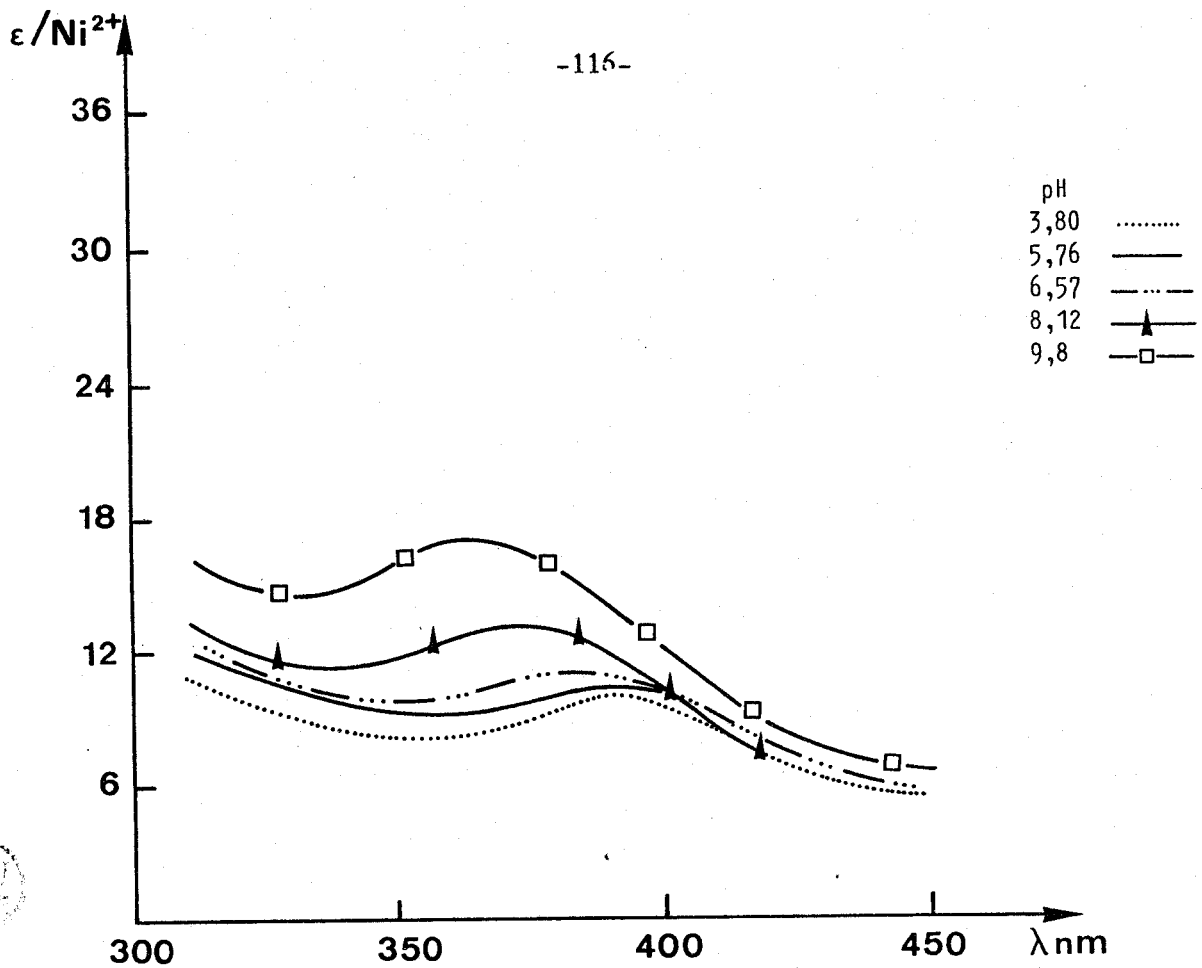


Figure 50a

Spectres d'absorption de $\epsilon\text{NiBL-Ni}$ dans l'eau
 $[\text{NiBL}]/[\text{Ni}] = 2 : [\text{Ni}] = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$

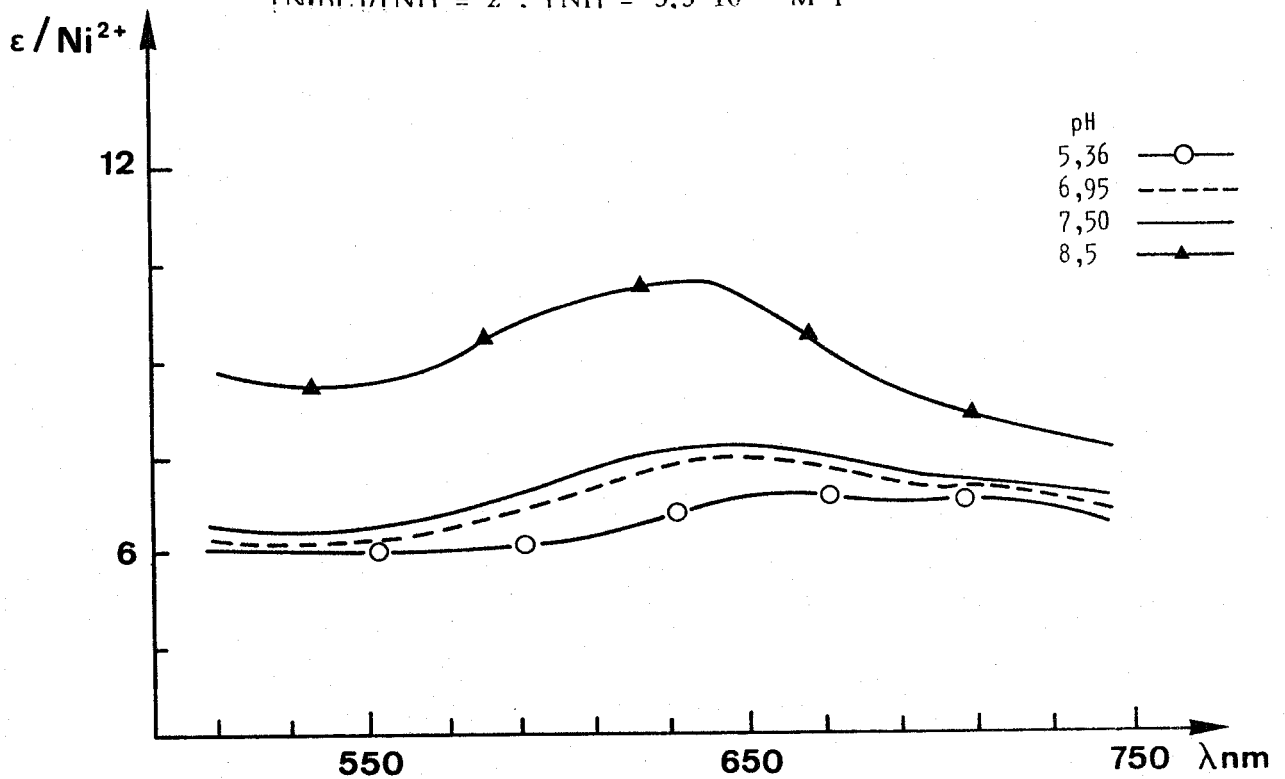


Figure 50b

Spectres d'absorption de $\epsilon\text{NiBL} + \text{Ni}$
 $[\text{NiBL}]/[\text{Ni}^{++}] = 2$ ($[\text{Ni}^{++}] = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$)
dans l'eau à différents pH

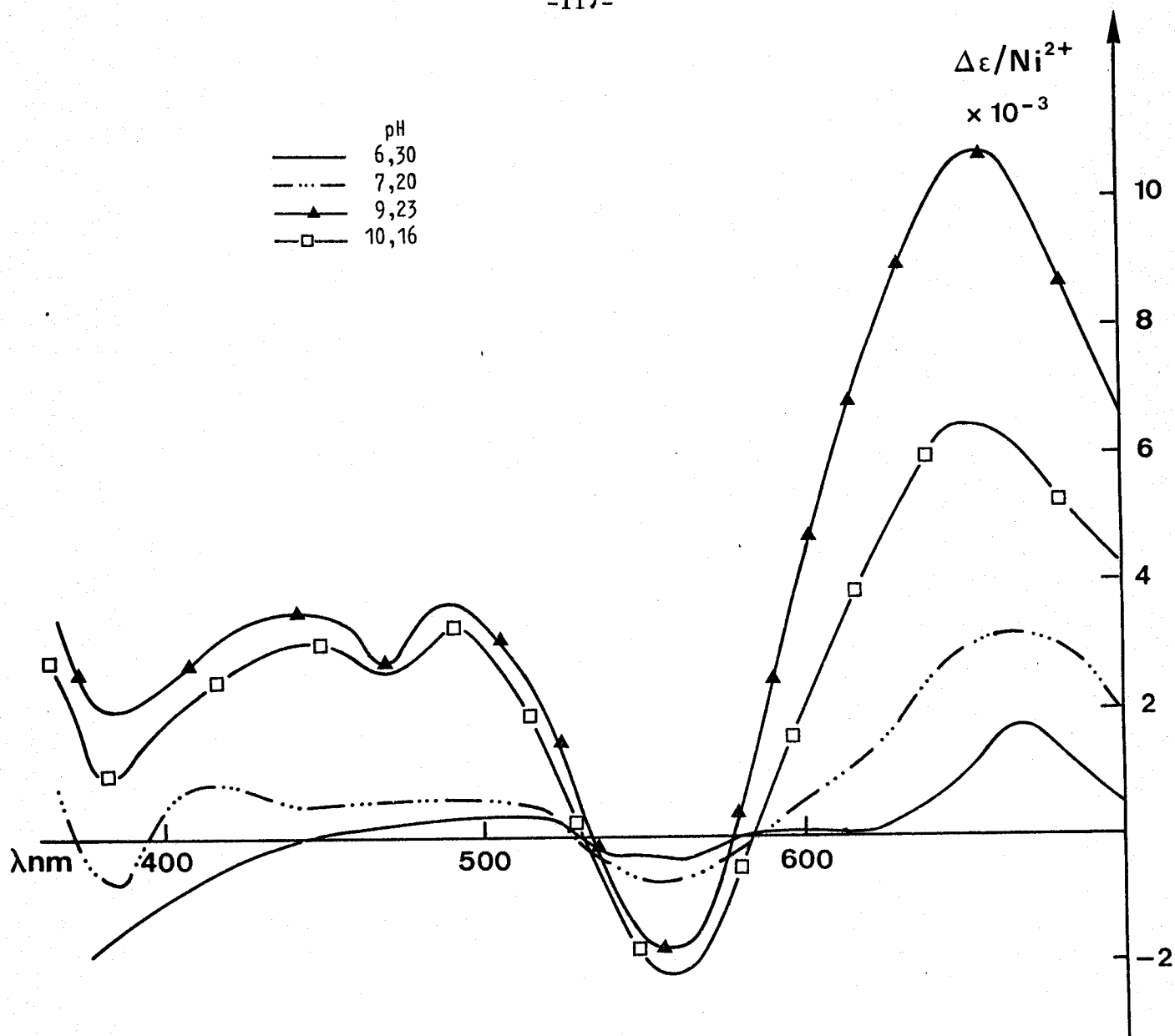


Figure 51

Spectres dichroïques de ϵ NIBL-Ni dans l'eau
 $[\epsilon\text{NIBL}]/[\text{Ni}] = 2$ à différents pH ; $[\text{Ni}] = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$

optique dans le domaine visible n'apparaît qu'au delà de pH 6, lors de la formation du complexe NIBL. Ceci montre bien que la formation d'un chélate avec la fonction amine et la fonction carboxylate est indispensable pour déceler une activité optique appréciable. Une simple liaison Ni-COO^- qui pourrait se former juste avant l'apparition du chélate ne présente pas d'activité optique.

Il apparaît trois bandes positives vers 440, 490 et 650-660 nm ainsi qu'une bande négative vers 560 nm. Toutes ces bandes deviennent beaucoup plus intenses à partir du pH 9 lorsque le complexe NiL_2 est majoritaire. Des

résultats similaires ont été obtenus pour la complexation d'une série d'acides-amino et alcools-amino avec le nickel (31)(32). La bande négative à 560 nm existe encore à pH 10. Or cette bande est caractéristique du complexe 1:1 (31). On a donc à ce pH et à ce rapport, un mélange des deux complexes. Ceci a été déjà montré par l'étude potentiométrique (chapitre II). Dans le domaine U.V. (figure 52) apparaît une bande négative à 220 nm à partir de pH 7,2. L'inversion de signe dichroïque aux alentours de 220 nm ne peut être due à l'ionisation car les spectres de ϵ NIBL seul (figure 53) ne présentent pas cette caractéristique, qui a également été relevée pour les complexes histidine-nickel (33). La bande à 220 nm peut être due soit à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de l'amide fortement perturbée par le voisinage du complexe, soit à des transitions de transfert de charge acide \rightarrow nickel et amine \rightarrow nickel. Nous penchons pour la seconde hypothèse car l'inversion de signe dichroïque n'est pas observé pour les complexes avec le cuivre.

Les tableaux XXII_a et XXIII_a résument les caractéristiques des spectres d'absorption et spectres dichroïques avec l'attribution des principales transitions.

A titre de comparaison, les valeurs obtenues avec l'alanine (26) sont également indiquées. (tableaux XXIIb et XXIIIb).

pH	λ_m (nm)	ϵ M ⁻¹ lcm ⁻¹	Attribution	Espèce majeure
6,95	640	5	$^3A_2(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	
	385	11	$^3A_2(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	NiL
	220	1100	Transfert de charge COOH } \rightarrow Ni NH ₂ }	
8,5	630	9	$^3A_2(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	
à	365	17	$^3A_2(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	NiL ₂
	220	4500	Transfert de charge COOH } \rightarrow Ni NH ₂ }	

ϵ NIBL + NICKEL

Tableau XXIIa

Caractéristiques des spectres d'absorption ϵ NIBL + Ni

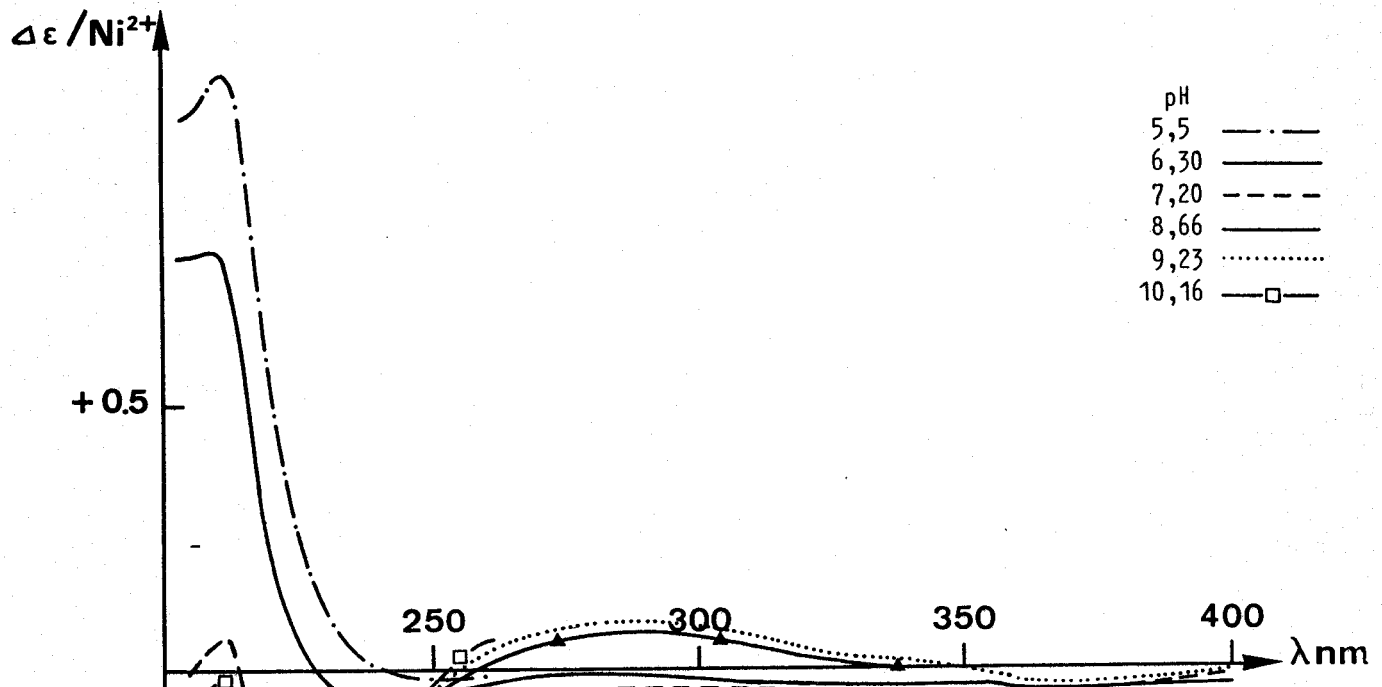


Figure 52

Spectres dichroïques de ϵ NIBL-Ni dans l'eau
[ϵ NIBL]/[Ni] = 2 ; [Ni] = $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$

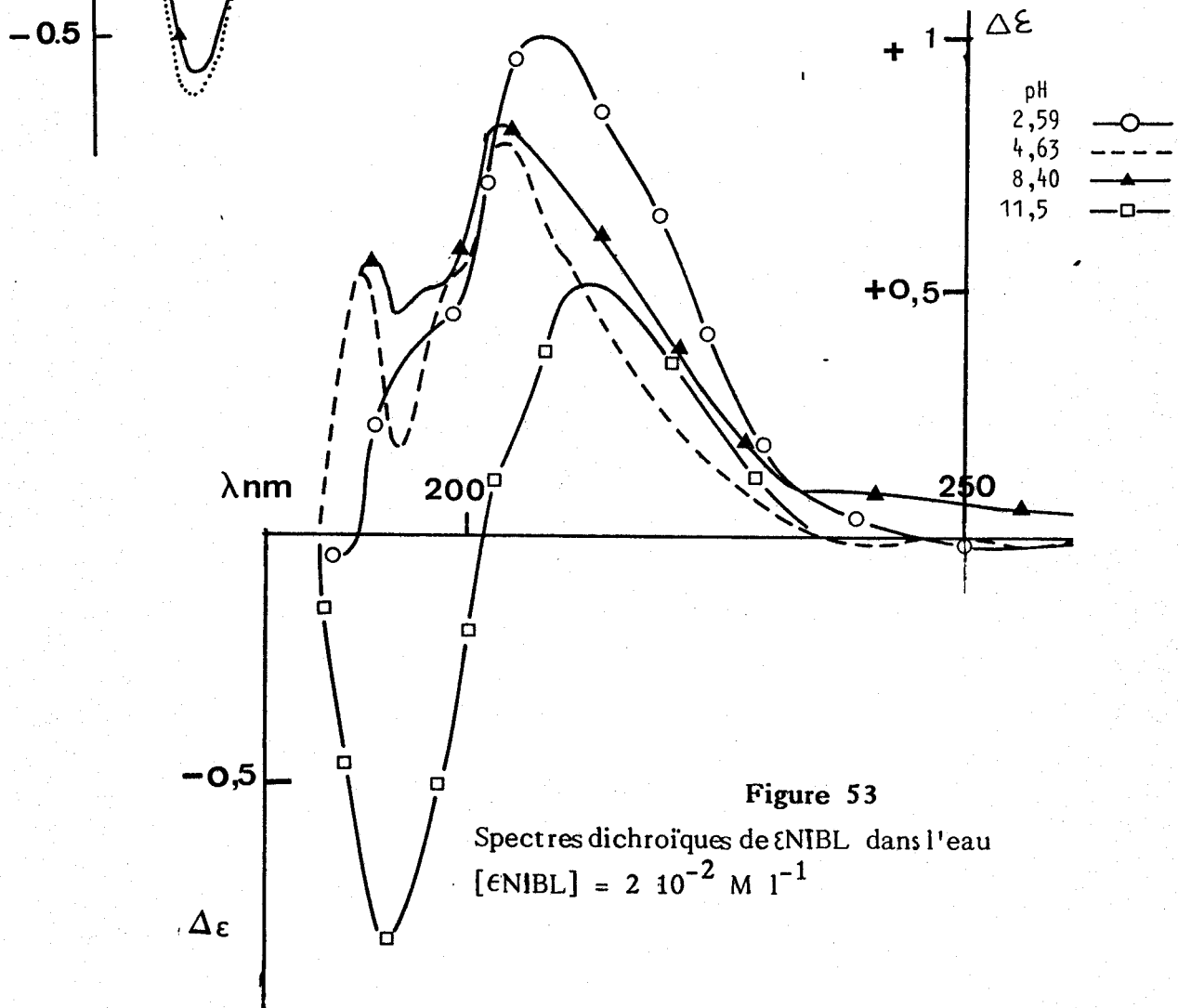


Figure 53

Spectres dichroïques de ϵ NIBL dans l'eau
[ϵ NIBL] = $2 \cdot 10^{-2} \text{ M l}^{-1}$

Alanine + Nickel					
pH	λ_m (nm)	$\epsilon_{M^{-1}lcm^{-1}}$	Attribution		Espèce majeure
7	636	3,5	${}^3A_2(F)$	${}^3A_{1g}(F)$	NiAla
					NiAla
9	380	6,2	${}^3A_2(F)$	${}^3T_{1g}(P)$	
	610	5,2	${}^3A_2(F)$	${}^3T_{1g}(F)$	
	360	8,8	${}^3A_2(F)$	${}^3T_{1g}(P)$	Ni(Ala) ₂

Tableau XXII b

Caractéristiques des spectres d'absorption: alanine + Ni



$\epsilon_{NIBL} + Nickel$					
pH	λ_m (nm)	$\Delta \epsilon$	Attribution		Espèce majeure
7,2	665	$+ 3,1 \cdot 10^{-3}$	${}^3A_2(F) \rightarrow$	${}^3T_{1g}(F)$	
	555	$- 0,8 \cdot 10^{-3}$			NiL
	222	- 0,30	Transfert de charge COOH } NH ₂ } $\rightarrow Ni$		
9,22	655	$+ 10 \cdot 10^{-3}$	${}^3A_2(F) \rightarrow$	${}^3T_{1g}(F)$	
	558	$- 2 \cdot 10^{-3}$			
	400-440	$+ 3 \cdot 10^{-3}$	${}^3A_2(F) \rightarrow$	${}^3T_{1g}(P)$	NiL ₂
	218	- 0,60	Transfert de charge COOH } NH ₂ } $\rightarrow Ni$		

Tableau XXIII a

Caractéristiques des spectres dichroïques $\epsilon_{NIBL} + Ni$

Tableau XXIIIb

Ala nine + Nickel				
pH	λ_m (nm)	$\Delta\epsilon$	Attribution	Espèce majeure
6	660	$+ 5,2 \cdot 10^{-3}$		Ni Ala
	570	$- 1,7 \cdot 10^{-3}$		

Caractéristiques dichroïques : alanine + Ni

L'étude spectroscopique du système ϵ NIBL-Nickel n'a mis en évidence aucune caractéristique de la participation de la fonction amide à la complexation, Comme c'est le cas pour les peptides (34)(35). Cela montre qu'un cycle à 8 chaînons ne se forme pas avec le Nickel. Seuls les monochelates 1:1 et les bischelates 2:1 à cinq chaînons se forment comme dans le cas des complexes amino-acides simples. Nous proposons une structure octaédrique des complexes 1:1 et 2:1 (figure 54).

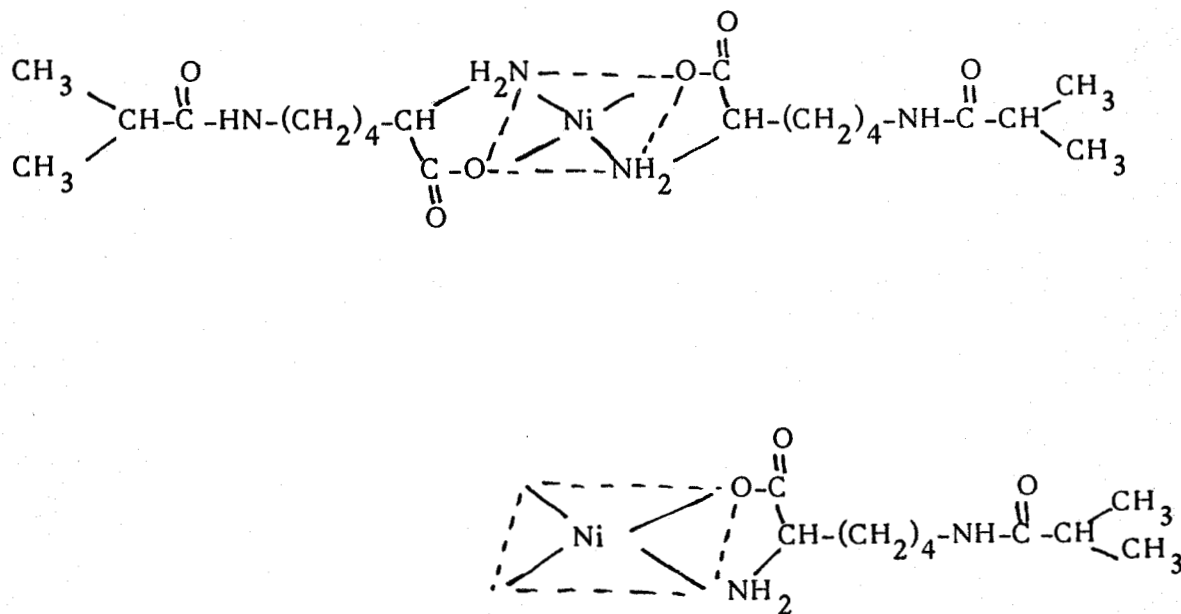


Figure 54

Complexe Ni+ ϵ NIBL (1:1)

Modélisation de ϵ NIBL + Ni (2:1) et 1:1

2 - Système P ϵ NML-Nickel

Comme dans le cas du système P ϵ NML-Cuivre, nous nous sommes heurtés à des problèmes de précipitation pour les rapports faibles [ligand]/[nickel]. Ici encore, cela provient de la formation de complexes NiL₂ interchaînes. Nous avons dû travailler à un rapport R=15 afin de pouvoir étudier le système P ϵ NML-nickel par spectroscopie et dichroïsme circulaire, dans toute la gamme de pH.

La figure 55 montre les spectres d'absorption que nous avons obtenus. Ils sont très semblables à ceux du système NIBL-Nickel, avec dès pH 7,5 une bande à 600 nm environ et une bande vers 360 nm ayant toutes deux des coefficients d'extinction faibles. Ces grandeurs sont tout à fait caractéristiques de complexes octaédriques (30)(31)(32).

Les spectres dichroïques (figure 56) présentent deux allures différentes. A bas pH 4,29, on observe une bande positive vers 400 nm, une bande négative vers 560 nm et une deuxième bande positive vers 650 nm. Ce spectre est caractéristique d'un complexe 1:1 (31). A partir de pH 8, un autre type de courbe apparaît avec des bandes positives à 440, 490 et 690 nm et une bande négative vers 600 nm, typiques d'un complexe 2:1 (31). Comme dans le cas du modèle, il y a des transferts de charge vers 220 nm. Cependant, on n'observe pas d'inversion de bande, car il reste une contribution positive importante des ligands non complexés qui sont encore nombreux au rapport R=15 (figure 57).

Les tableaux XXIV et XXV résument les principales caractéristiques des spectres d'absorption et des spectres dichroïques.

pH	λ^m (nm)	ϵ	Attribution	Espèce majeure
5,5	610	6,5	$^3A_2(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F) V_2^0$	NiL
	380	16	$^3A_2(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P) V_3^0$	
9,8	610	11,2	V_2^0	NiL ₂
	360	20	V_3^0	
11,5	610	16	V_2^0	
	360	20	V_3^0	

Tableau XXIV
Principales bandes d'absorption Ni+P ϵ NML.

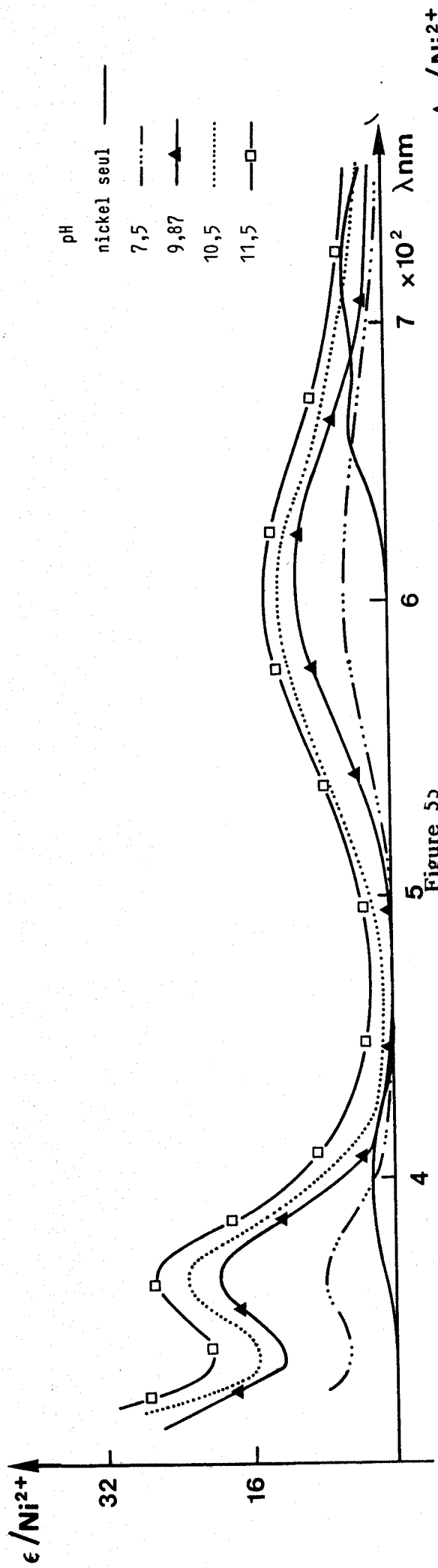


Figure 55
 Spectres d'absorption de P&NML-Ni dans l'eau $[\text{P&NML}]/[\text{Ni}] = 15$; $[\text{Ni}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$ à différents pH

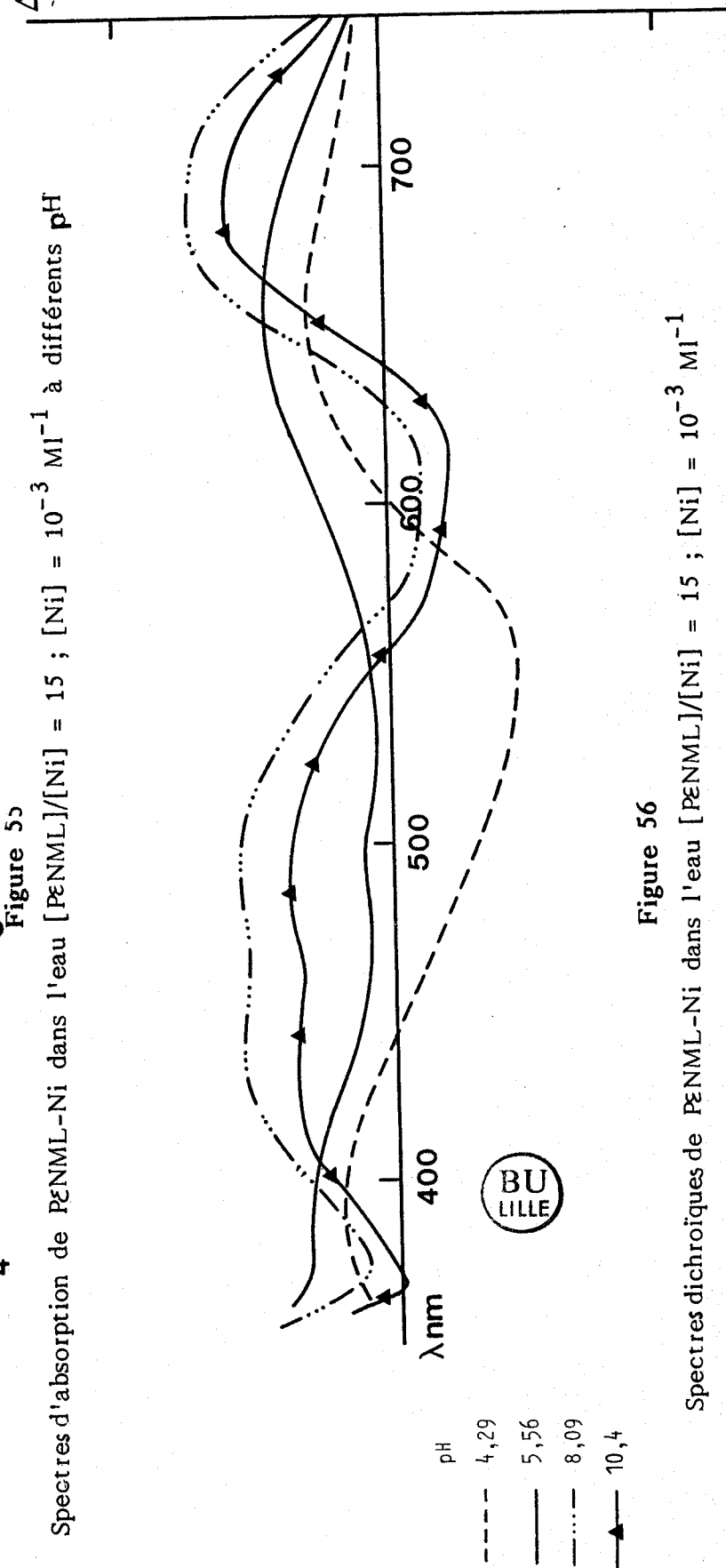


Figure 56
 Spectres dichroïques de P&NML-Ni dans l'eau $[\text{P&NML}]/[\text{Ni}] = 15$; $[\text{Ni}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$

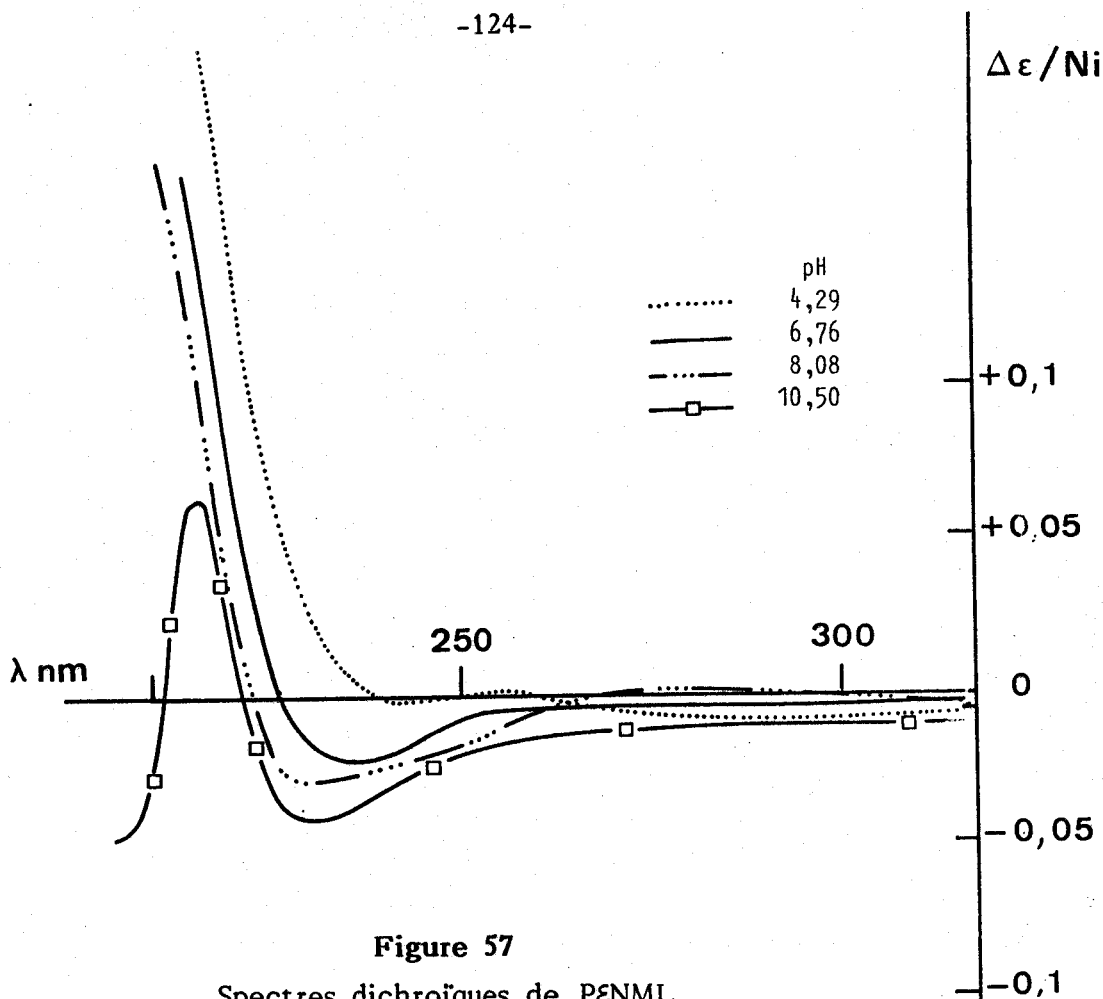


Figure 57
Spectres dichroïques de PENML
[PENML]/[Ni] = 15 (Ni = 10⁻³ Ml⁻¹) dans l'eau à différents pH

pH	m (nm)	Δε	Attribution	Espèce majeure
4,29	650	2,5 · 10 ⁻³	³ A ₂ (F) → ³ T _{1g} (F)	NiL
	550	-4,9 · 10 ⁻³		
pH > 5,5	680-690	(5 à 10) · 10 ⁻³	³ A ₂ (F) → ³ T _{1g} (F)	NiL ₂
	600-620	(0,5 à 10) · 10 ⁻³	³ A ₂ (F) → ³ T _{1g} (F)	
	440-500	+(2,5 à 5) · 10 ⁻³	³ A ₂ (F) → ³ T ₁ (P)	NiL ₂
			ou ³ A ₂ (F) → ³ T ₁ (F)	
	220	-0,37 à -0,5		

Tableau XXV
Principales bandes dichroïques de PENML

La figure 58 présente les modèles proposés pour les complexes P ϵ NML-Nickel.

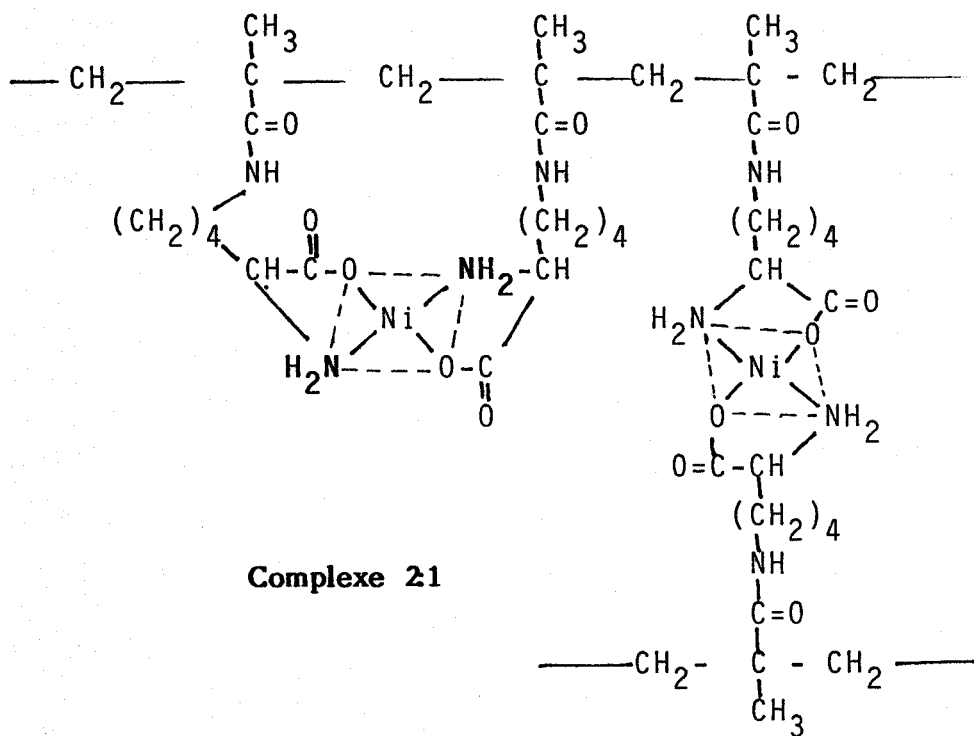
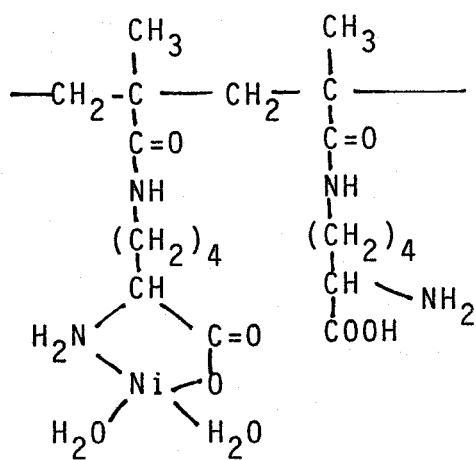


Figure 58

Modelisation de P ϵ NML + nickel



Conclusion

La complexation de NIBL avec le nickel fait apparaître comme dans le cas du cuivre deux complexes 1:1 (1 amino et 1 COO⁻ pour 1 nickel) et 2:1 (2 amino et 2 COO⁻ pour 1 nickel). Ces complexes diffèrent néanmoins par leur géométrie plan carré ou octaédrique et leur pH de formation.

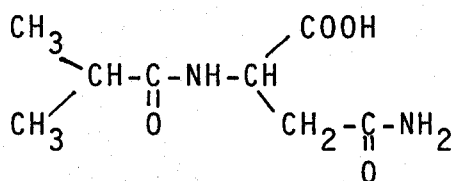
En ce qui concerne PÉNML, sa complexation par le nickel fait également intervenir les complexes 1:1 (vers pH 5) et 2:1 (à pH élevé > 7,5) alors que dans le cas du cuivre, le complexe 2:1 est toujours largement dominant même à bas pH.

Dans aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence la déprotonation de la fonction amide. Ici encore, les résultats sont en bon accord avec ceux de la potentiométrie.

Nous avons également abordé l'étude de la complexation de NIBL et de PÉNML par le palladium, mais avons rencontré de sérieux problèmes de précipitation même à rapport élevé (R=50) et à pH acide (pH < 3,5).

C - SYSTEMES NIBASN-CUIVRE ET PNMAASN-CUIVRE

1 - Système NIBAsn-cuivre



L'étude potentiométrique a montré que cette molécule a un pouvoir complexant faible. Il se forme un complexe 1:1 (CuL) de constante de formation ≈ 10 . Ce système ne peut être étudié qu'avant pH 6,5 car au-delà se produit la précipitation de Cu(OH)₂

Spectres d'absorption

Dans le domaine visible (figure 59), l'augmentation du pH entraîne un déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption de 800 à 760 nm avec une augmentation de ϵ de 13 à 25 l mole⁻¹ cm⁻¹. Ceci indique une simple complexation du cuivre avec un groupe carboxylate, comme dans le cas de l'acide butyrique. (ϵ de 12 à 25 mole⁻¹ l cm⁻¹ et λ_{max} de 800 à 750 nm)(40). Des résultats tout à fait semblables ont été également obtenus pour la complexation de la N-méthacryloyl-L-alanine (42).

Dans l'U.V., un épaulement situé vers 250 nm apparaît dès pH 3,8 (figure 60a). On trouve dans ce domaine les bandes à transfert de charge acide \rightarrow cuivre. Ces bandes apparaissent plus nettement sur le spectre différentiel (figure 60b). La valeur $\epsilon = 1700$ mole⁻¹ l cm⁻¹ est tout à fait compatible avec celle de la littérature ($\epsilon = 2000$ M⁻¹ l cm⁻¹ à 245 nm pour l'acide butyrique (36) par exemple).

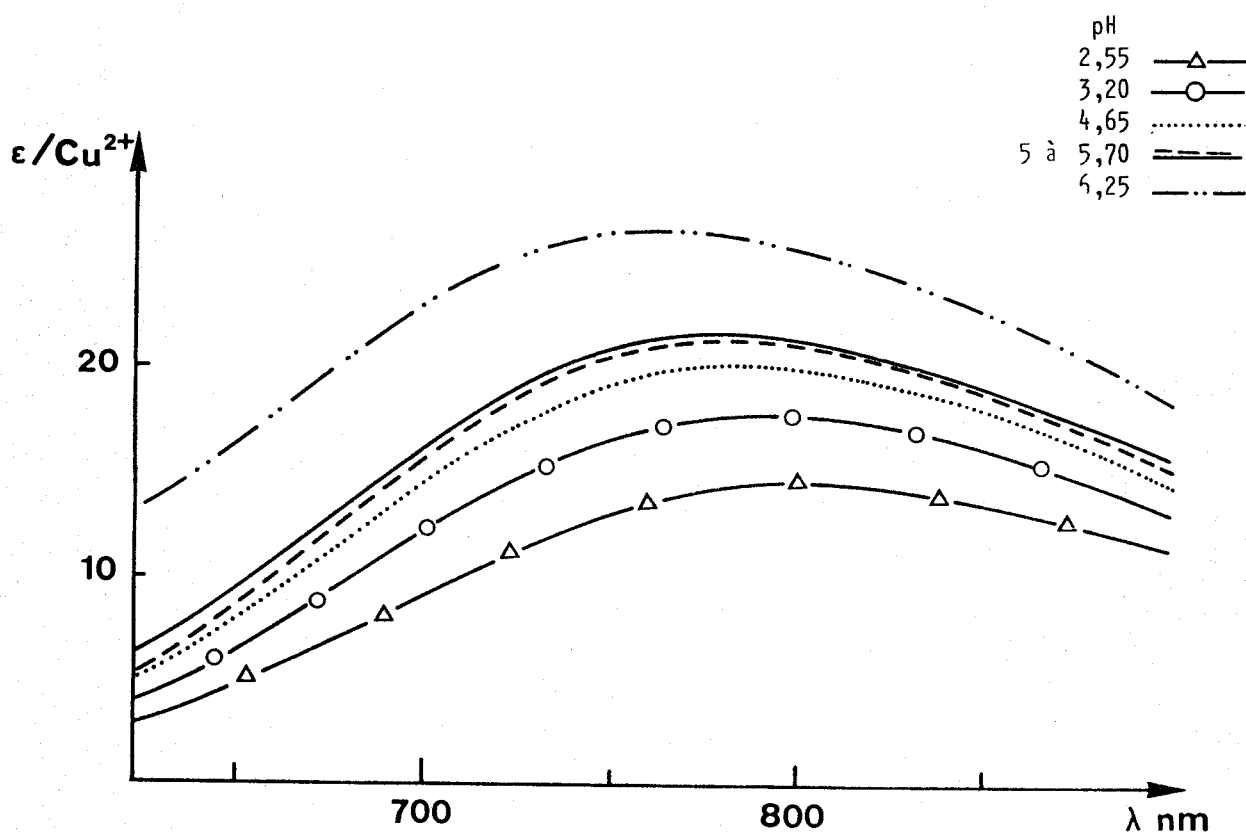


Figure 59.

Spectres d'absorption de NIBAsn
 $[\text{NIBAsn}]/[\text{Cu}] = 8$, $[\text{Cu}] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$
 dans l'eau à différents pH

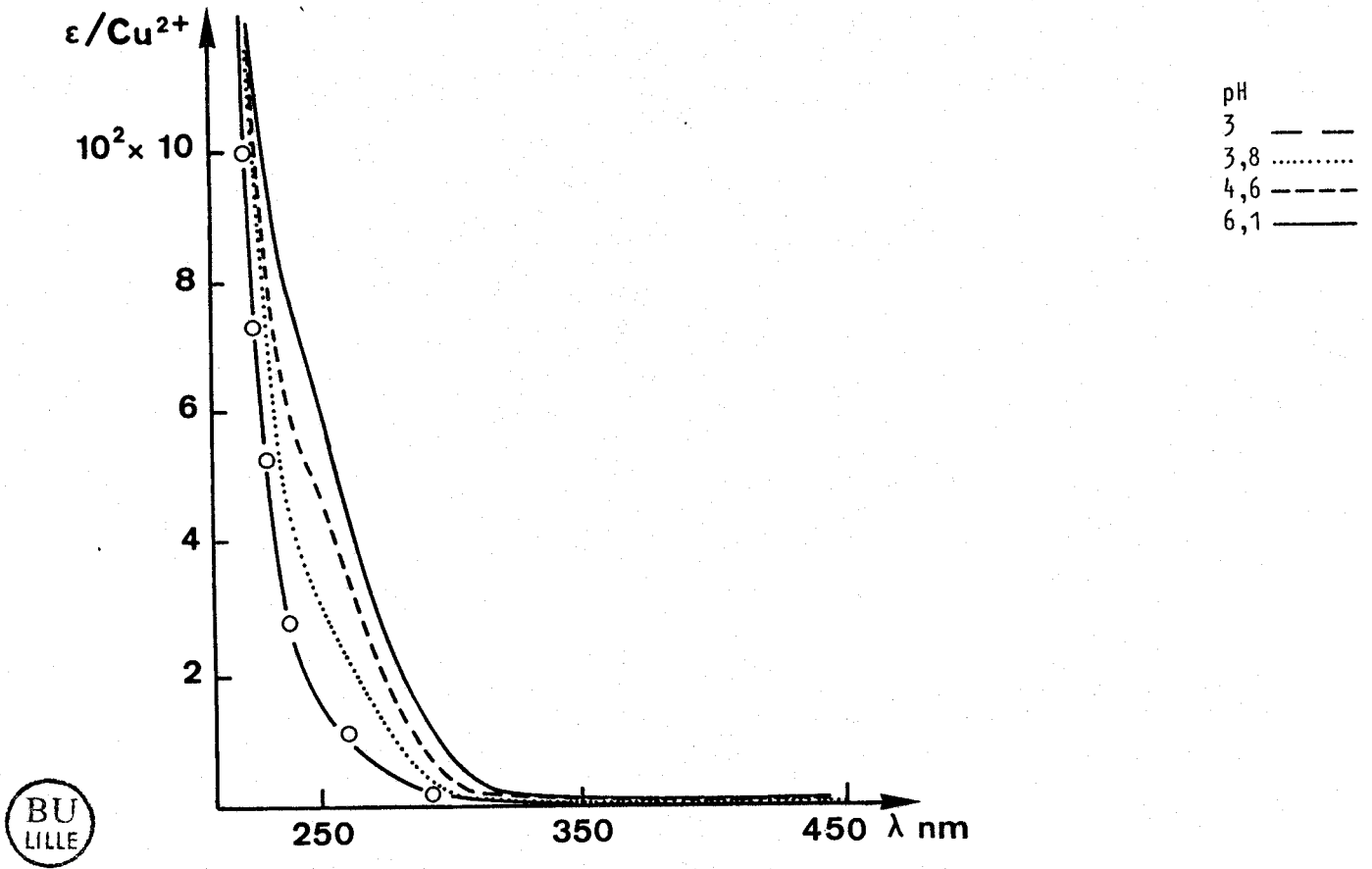


Figure 60a
Spectres d'absorption de NIBAsn ; $[\text{NIBAsn}]/[\text{Cu}] = 8$ dans l'eau à différents pH

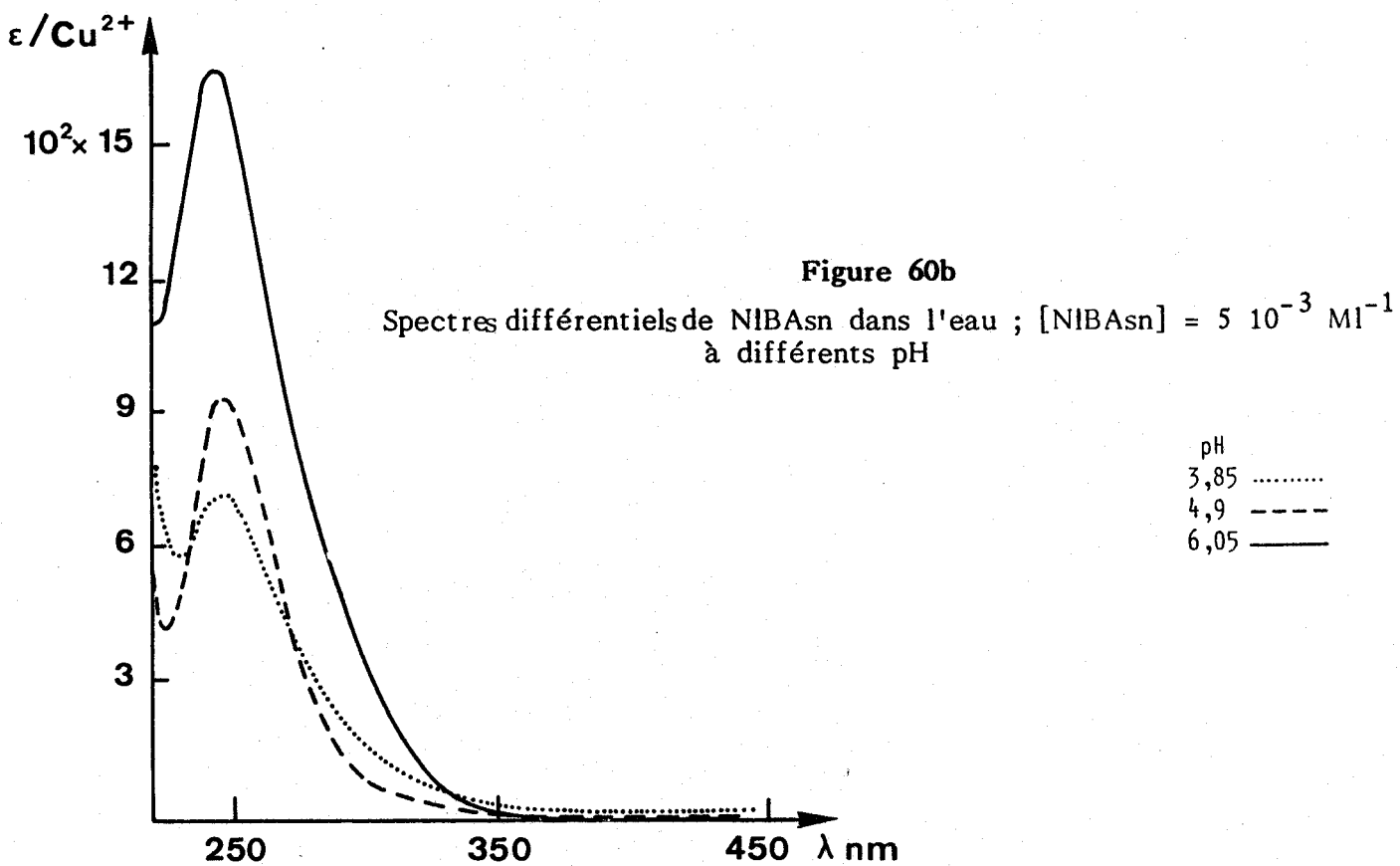


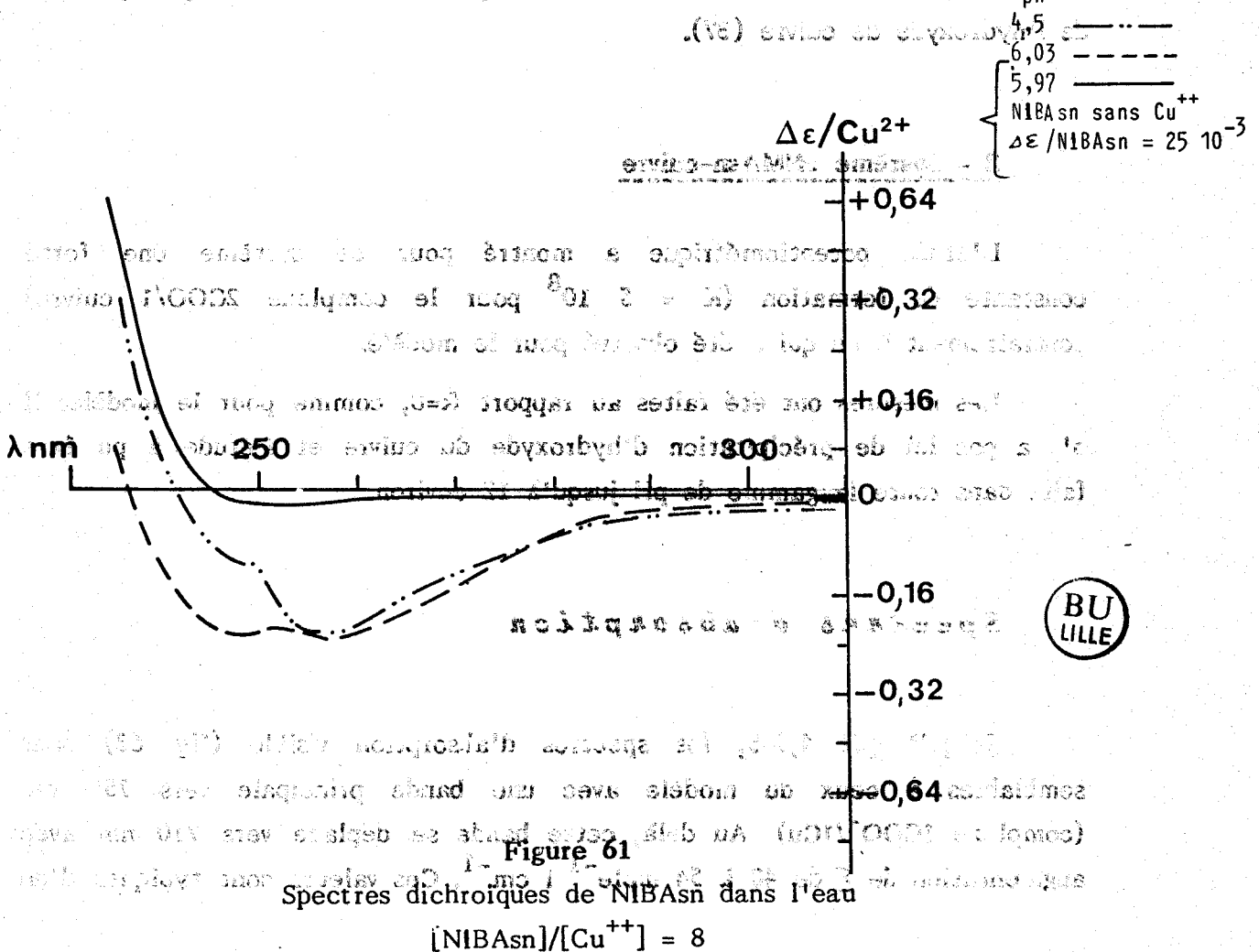
Figure 60b
Spectres différentiels de NIBAsn dans l'eau ; $[\text{NIBAsn}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$ à différents pH

Spectres dichroïques

Dans le domaine visible, le complexe NIBAsn-Cu ne présente aucune activité optique décelable. Ceci confirme qu'il n'existe qu'une simple liaison Cu-COO⁻ (absence de chélate).

Dans le domaine U.V., NIBAsn seule ne présente aucune activité optique au-delà de 250 nm (figure 61). En présence de cuivre et pH 4,5 deux bandes apparaissent vers 245 et 260 nm ($\Delta \epsilon$ maximum = -0,3). Elles correspondent à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction amide secondaire amplifiée par la complexation et à la transition de transfert de charge acide \rightarrow cuivre (17, 36, 37).

La structure proposée pour le complexe NIBAsn-cuivre est donnée figure 62, faisant intervenir une liaison cuivre-carboxylate.



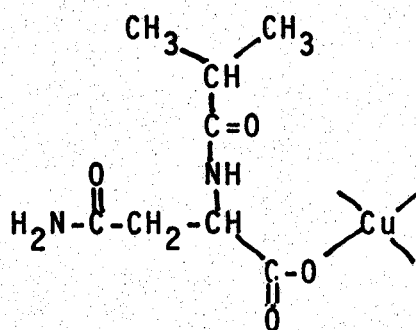


Figure 62

Les résultats expérimentaux n'ont pas mis en évidence pour le système NIBAsn-cuivre de déprotonation de la fonction amide. Cela signifie que la fonction carboxyle, dans la molécule, n'est pas un point d'ancrage suffisamment fort pour fixer le cuivre et permettre la déprotonation de l'amide (qui conduirait à un chélate à cinq chaînons) avant la précipitation de l'hydroxyde de cuivre (37).

2 - Système PNMA_{sn}-cuivre

L'étude potentiométrique a montré pour ce système une forte constante de formation ($K = 5 \cdot 10^8$ pour le complexe $2\text{COO}/1$ cuivre) contrairement à ce qui a été observé pour le modèle.

Les mesures ont été faites au rapport $R=8$, comme pour le modèle. Il n'y a pas ici de précipitation d'hydroxyde du cuivre et l'étude a pu être faite dans toute la gamme de pH jusqu'à 12 environ.

Spectres d'absorption

Jusqu'à pH 4,5-5, les spectres d'absorption visible (fig 63) sont semblables à ceux du modèle avec une bande principale vers 750 nm (complexe $1\text{COO}^-/1\text{Cu}$). Au delà, cette bande se déplace vers 710 nm avec augmentation de ϵ de 40 à 54 $\text{mole}^{-1} \text{l cm}^{-1}$. Ces valeurs sont typiques d'un

complexe du cuivre avec un carboxyle et un azote (azote amide dans ce cas) (38-39). A haut pH 11,7, la bande d'absorption se déplace à nouveau vers 690 nm et diminue d'intensité ($\epsilon = 36 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$). Cette longueur d'onde correspond à un complexe à deux azotes.

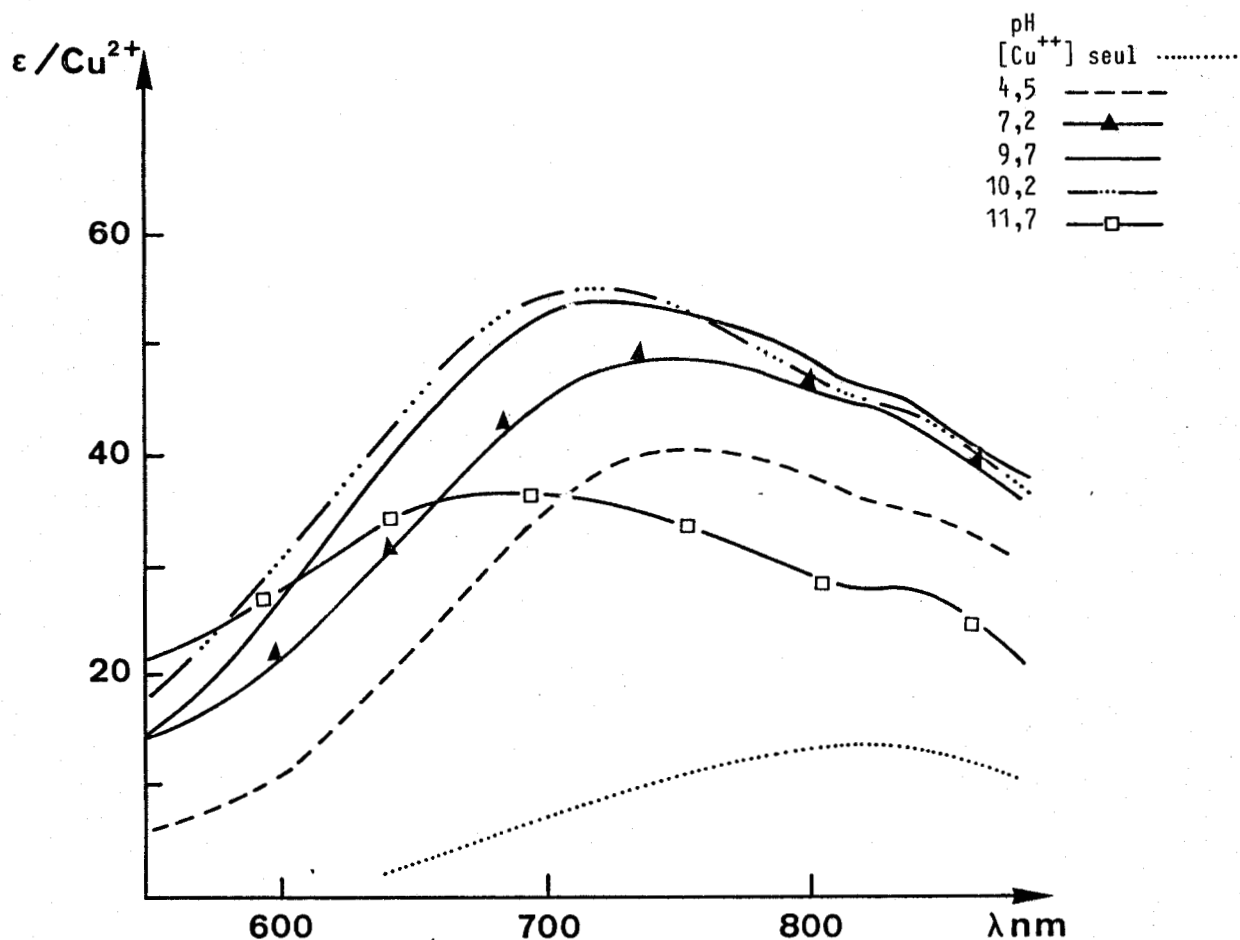


Figure 63

Spectres d'absorption de PNMAAsn dans l'eau à différents pH
 $[\text{PNMAAsn}]/[\text{Cu}^{++}] = 8$; $[\text{Cu}^{++}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$.

Dans l'ultra-violet, (figure 64) on observe les mêmes bandes à transfert de charges que pour le modèle vers 250 nm (figures 64 et 65). Il y a de plus une absorption assez importante entre 300 et 350 nm, à partir de pH 6 environ, qui correspond à un transfert de charge amide \rightarrow cuivre.

On remarque qu'à haut pH, les bandes à transfert de charge acide \rightarrow cuivre vers 250 nm tendent à disparaître alors que celles vers 300-350 nm sont conservées.

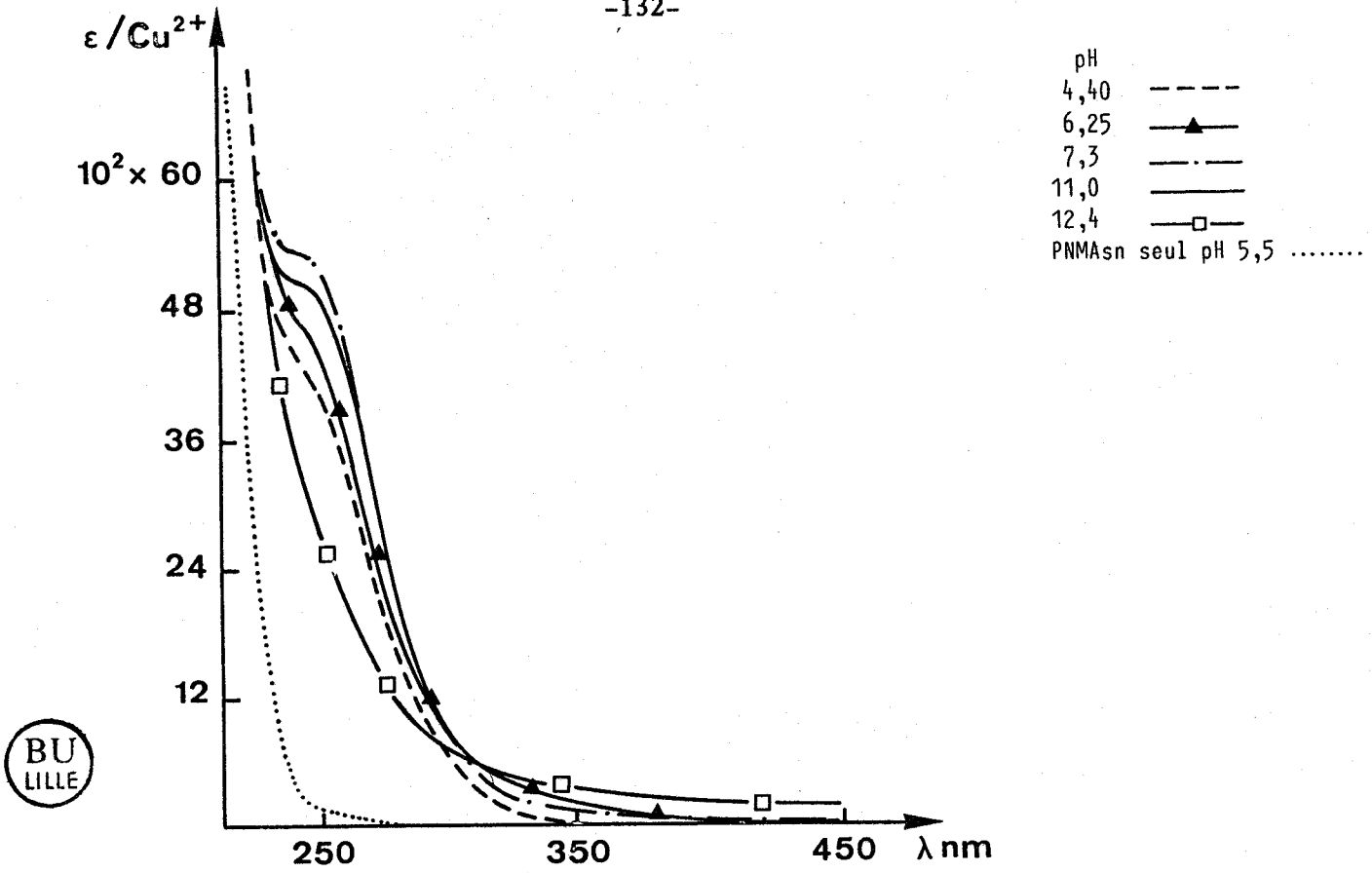


Figure 64

Spectres d'absorption de PNMAAsn dans l'eau
 $[\text{PNMAAsn}]/[\text{Cu}^{++}] = 8$; $[\text{PNMAAsn}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$,
à différents pH

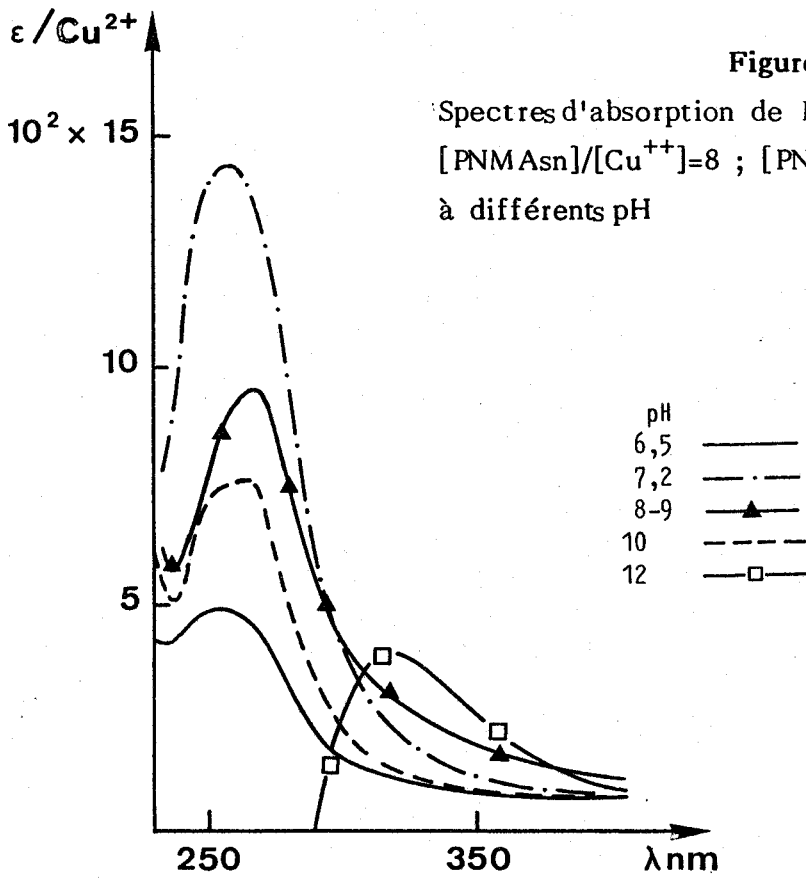


Figure 65

Spectres d'absorption différentielle de PNMAAsn
 $[\text{PNMAAsn}]/[\text{Cu}] = 8$; $[\text{PNMAAsn}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$

Spectres dichroïques

Dans le visible, (figure 66) l'activité optique apparaît à partir de pH 5 environ. Il apparaît alors une bande positive vers 635 nm (transition E), une bande négative assez intense à 770 nm (transition B) avec un épaulement à 735 nm (transition E) et une faible bande aux environs de 400 nm. Toutes ces bandes ont une intensité maximale vers pH 7. A pH 11,5, toute activité optique a pratiquement disparu.

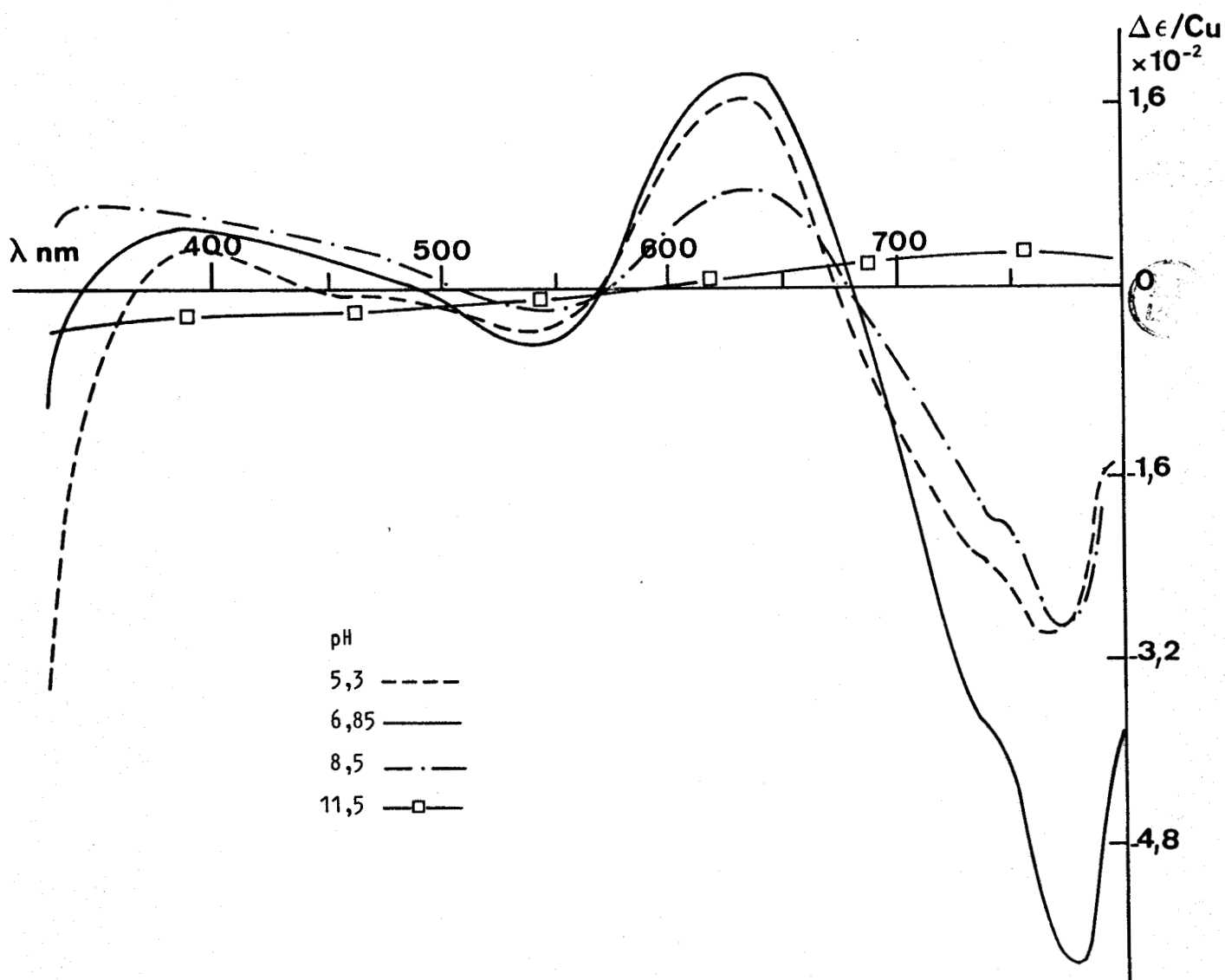


Figure 66

Spectres dichroïques de PNMA Sn

$[\text{PNMA Sn}]/[\text{Cu}] = 8$; $[\text{Cu}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$ à différents pH

Dans l'U.V. (figure 67), l'activité optique est nulle à bas pH au delà de 250 nm. A partir de pH 5,3 apparaissent à 290 et 310 nm deux bandes négatives qui n'ont pas été observées dans le cas de la molécule modèle. L'une au moins de ces bandes (310 nm) doit-être attribuée à un transfert de charge amide \rightarrow cuivre (17, 40, 39, 41, 42). Celle à 290 nm pourrait être due au transfert acide \rightarrow cuivre (17,43,44). A haut pH, l'intensité de ces bandes diminue. A partir de pH 5, les transitions intraligands en dessous de 250 nm sont très perturbées.

Ces résultats peuvent être interprétés par la formation dans la zone de pH 5-7 d'un chelate à 5 chaînons (complexe 1Cu, 1N, 1COO⁻) avec déprotonation de la fonction amide : complexe I, figure 68b(la potentiométrie a montré qu'à ce pH, le cuivre arrache un proton supplémentaire). Cela explique à la fois l'activité optique maximum à pH 6,8 dans le visible et l'apparition de bandes à transfert de charge dans les spectres U.V. (absorption et dichroïsme). L'absence d'activité optique à pH < 5 suggère la formation de complexes Cu-carboxylates (fig. 68a).

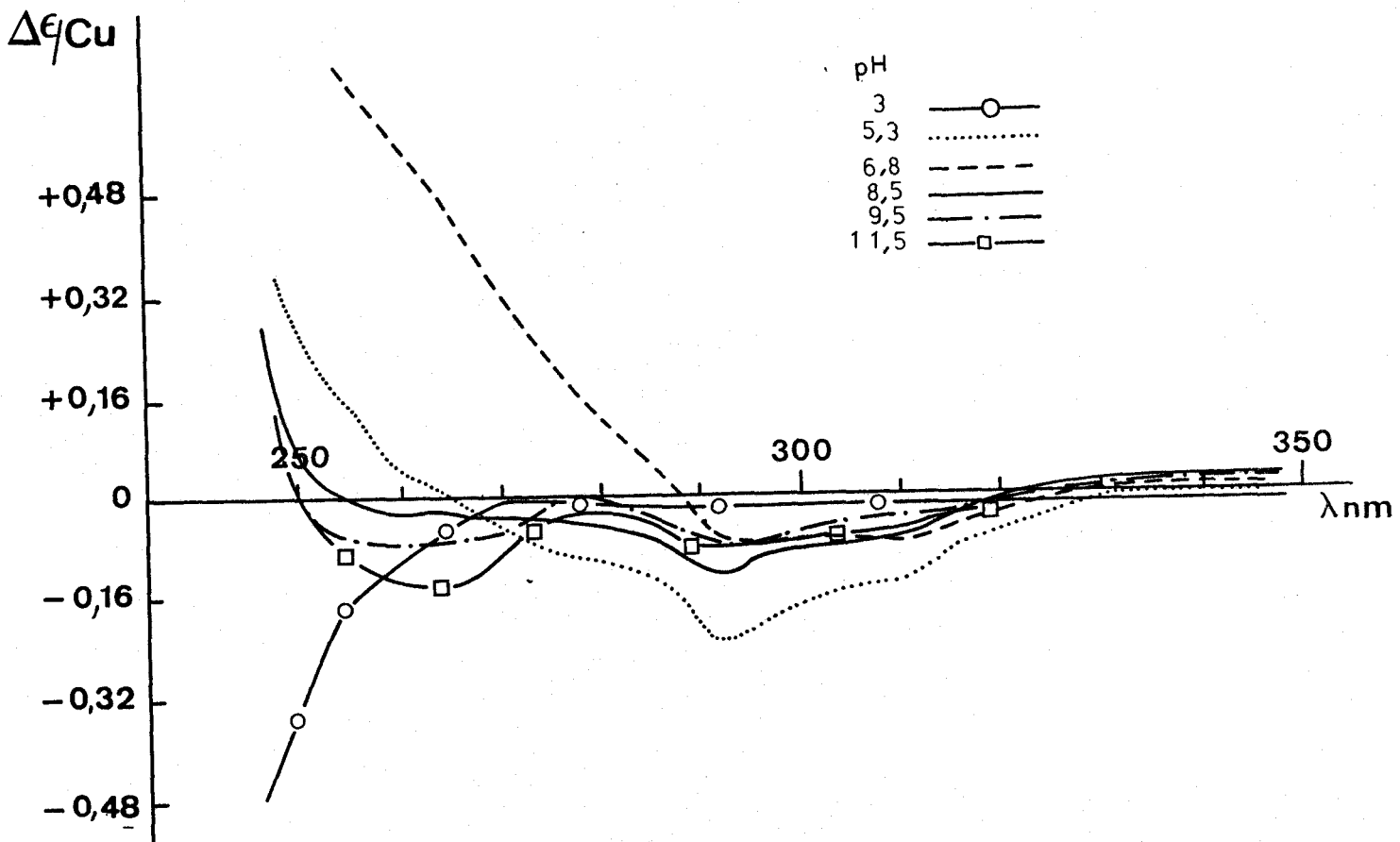


Figure 67

Spectres dichroïques de PNMA dans l'eau
 $[PNMA_{sn}]/[Cu] = 8$ à différents pH

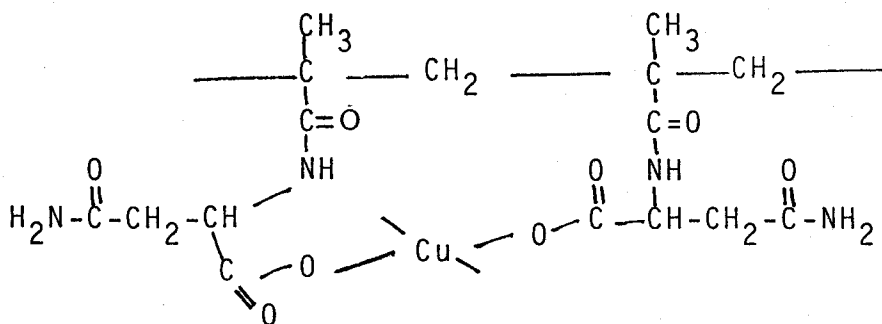
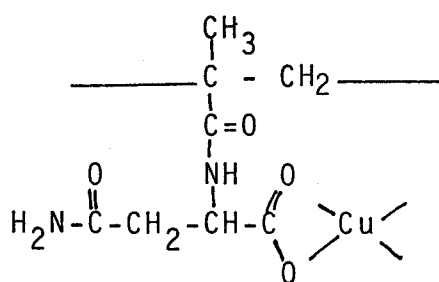
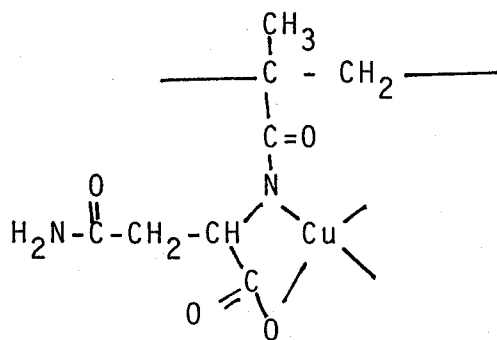


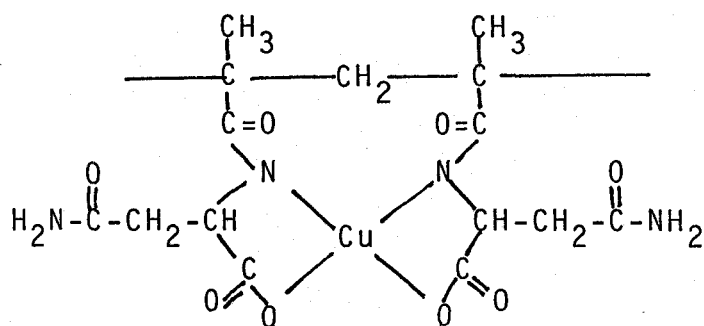
Figure 68a



Complexe I

Figure 68 b

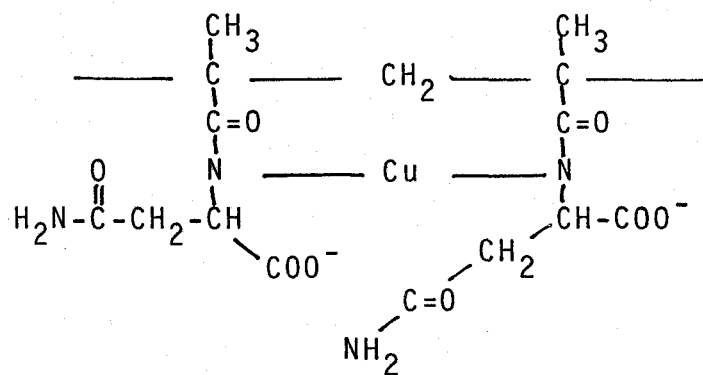
Entre pH 7 et 9, un deuxième proton est arraché par le cuivre (potentiométrie), les bandes dichroïques vers 250 nm changent de signe, l'activité optique dans le visible diminue et les bandes à transfert de charge amide \rightarrow cuivre sont conservées. Ceci peut être expliqué par la formation du complexe suivant (complexe II, figure 69).



Complexe II

Figure 69

A haut pH, l'activité optique dans le visible disparaît ce qui indique que le carbone asymétrique n'est plus inclus dans un chelate. Les bandes d'absorption à 680 nm et vers 320 nm (figure 63 à 65 et 67) indiquent que les liaisons amide — cuivre sont maintenues. Par contre les transferts de charges acide → cuivre sont atténués. Le complexe III ci-dessous (figure 70) (qui est symétrique) ne diffère du complexe II que par la rupture des liaisons cuivre-carboxylate.



Complexe III

Figure 70

Il est très probable que les complexes proposés ci-dessus sont présents simultanément dans certains domaines de pH ce qui complique encore les résultats observés.

Conclusion

Dans le système PNMA_n-Cu, la déprotonation de l'amide est possible alors qu'elle n'est pas observée pour le système NIBA_n-Cu. Il est connu que la molécule complexante doit comporter un site de fixation basique (une ancre) pour permettre la déprotonation ultérieure de l'amide (37).

Dans la molécule modèle, la fonction acide ne peut jouer ce rôle. Dans le cas du polymère, les interactions entre groupes chargés rendent plus difficile l'ionisation des carboxyles à mesure que le degré d'ionisation augmente, et donnent à la fonction COOH un caractère de moins en moins acide qui lui permet de jouer un rôle d'ancrage. Par ailleurs, le cuivre est fortement complexé dès les pH-acides ce qui empêche sa précipitation sous forme hydroxyde.

D - SYSTEME NIBASN - Pd ET PNMA_n - Pd

1 - Modèle NIBA_n-Pd⁺⁺

Nous rappelons que lors de la complexation de NIBA_n avec le cuivre, seules les fonctions acides participent à la formation des complexes. Aucune activité optique NIBA_n-Cu n'est décelable. Cette étude spectroscopique de NIBA_n + Pd⁺⁺ est marquée par l'apparition de l'activité optique des complexes NIBA_n-Pd. Cela suggère que d'autres fonctions interviennent dans la formation des chélates en plus des fonctions acides. Ces fonctions sont probablement des fonctions amides qui forment des complexes à 5 chaînons avec les fonctions acides et le métal.

Il est connu, par ailleurs, que le palladium peut déprotoner les fonctions amides primaires (45). Nous serons donc amenés à envisager la formation de cycle à 6 chaînons entre le métal et les 2 fonctions amides. Pour mettre en évidence les différents types de complexes existants, nous allons nous baser sur les résultats spectroscopiques (absorption - U.V. et dichroïsme circulaire) et sur des références bibliographiques de produits

analogues en attribuant les différentes bandes énergétiques aux complexes existants.

Nous avons étudié les complexes NIBAsn + Pd en R.M.N. du proton. Malheureusement, le déplacement chimique du proton en C α coïncide avec l'absorption de l'eau et aucune exploitation des résultats n'a été possible.

D'autre part, l'étude potentiométrique des complexes palladiés n'est généralement pas présentée dans la littérature car les équilibres de complexation avec le palladium sont lents à s'établir. De plus, à haut pH, se produit l'hydrolyse de Pd⁺⁺.

Spectres d'absorption

Les figures 71 et 72 donnent les spectres d'absorption U.V. et visible pour NIBAsn/Pd au rapport 2. Les résultats obtenus au rapport 1 sont tout à fait semblables.

Les spectres d'absorption à pH acide (pH 1) présentent une bande à $\lambda_m = 450 \text{ nm}$ ($\epsilon = 130 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) qui est caractéristique de l'absorption de PdCl₄⁼. L'intensité de cette transition des complexes chloropalladiés est bien connue (46-47). De pH=1 à 3,5, on observe un déplacement de λ_m vers le bleu. La bande à $\lambda_m = 420$ ($\epsilon = 190 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a été attribuée à un complexe de type PdCl₂(H₂O)₂ (48) qui se forme par substitution de deux atomes de chlore par 2 molécules d'eau sur le palladium.

Lorsque le pH augmente, à partir de pH=4, nous remarquons un déplacement de λ_m vers les plus faibles longueurs d'ondes et une augmentation du coefficient d'extinction molaire (ϵ). Les valeurs de ϵ comprises entre 200 et 600 M⁻¹ cm⁻¹ laissent prévoir des complexes à un ou 2 atomes d'azote amide avec participation éventuelle des carboxylates comme le cas des complexes peptides-palladium (49)(18).

Dans l'U.V., à bas pH, apparaissent deux bandes à 280 et 220 nm. La première correspond à un transfert de charge Cl \rightarrow Pd ($\pi_{\text{Cl}} \rightarrow$ Pd) la seconde au transfert de charge Cl \rightarrow Pd ($\sigma_{\text{Cl}} \rightarrow$ Pd) et à des transitions intraligands du chlore (50-51-52). A très bas pH, le NIBAsn ne complexe pas, lorsque le pH augmente, la diminution des bandes à 280 nm et 220 nm indique une substitution de chlore par H₂O (ou OH⁻ à haut pH) ou d'autres ligands tels que COO⁻ ou l'amide (53-54). A partir de pH 6, aucun extrémum

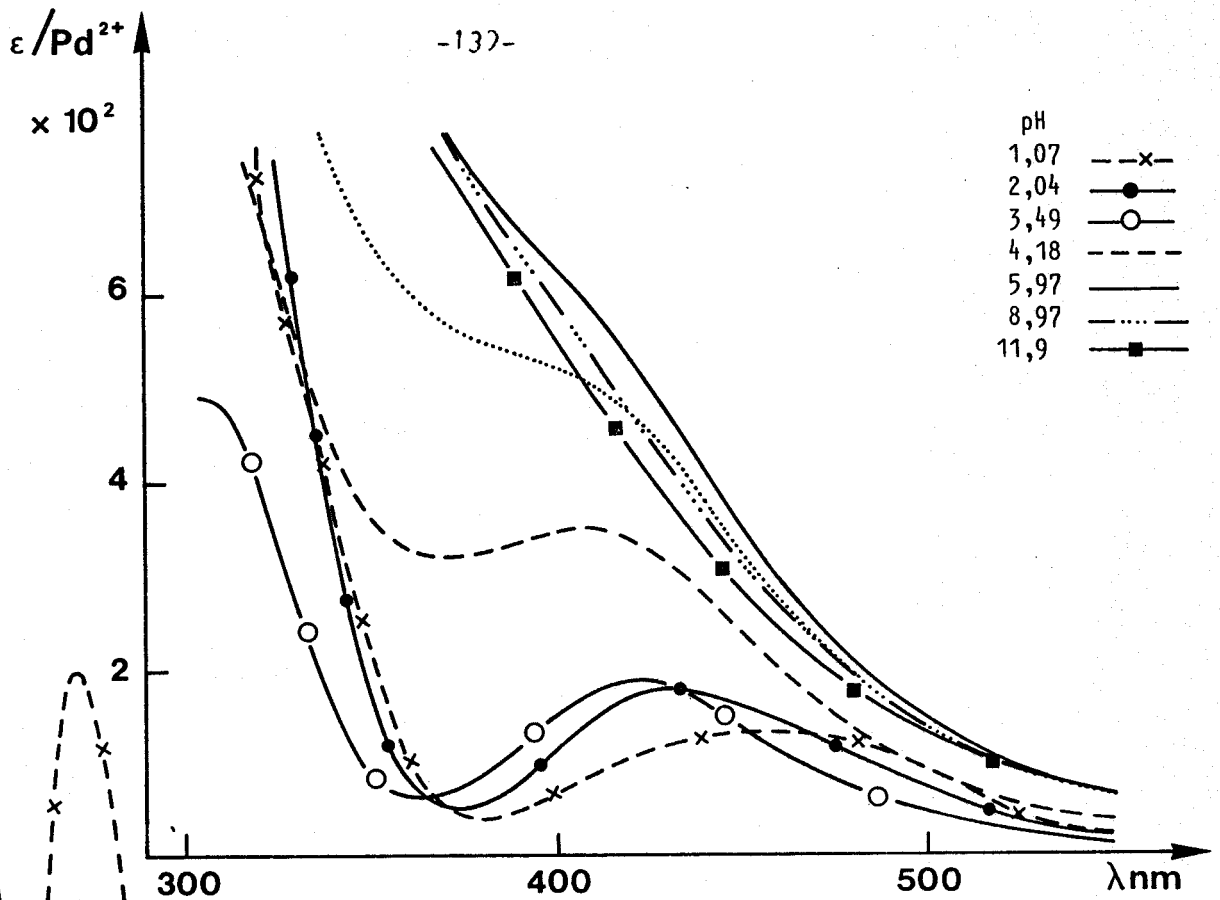


Figure 71
 Spectres d'absorption NIBAsn + Pd⁺⁺ [NIBAsn]/[Pd]=2
 [Pd⁺⁺]=10⁻³ M l⁻¹ dans l'eau à différents pH

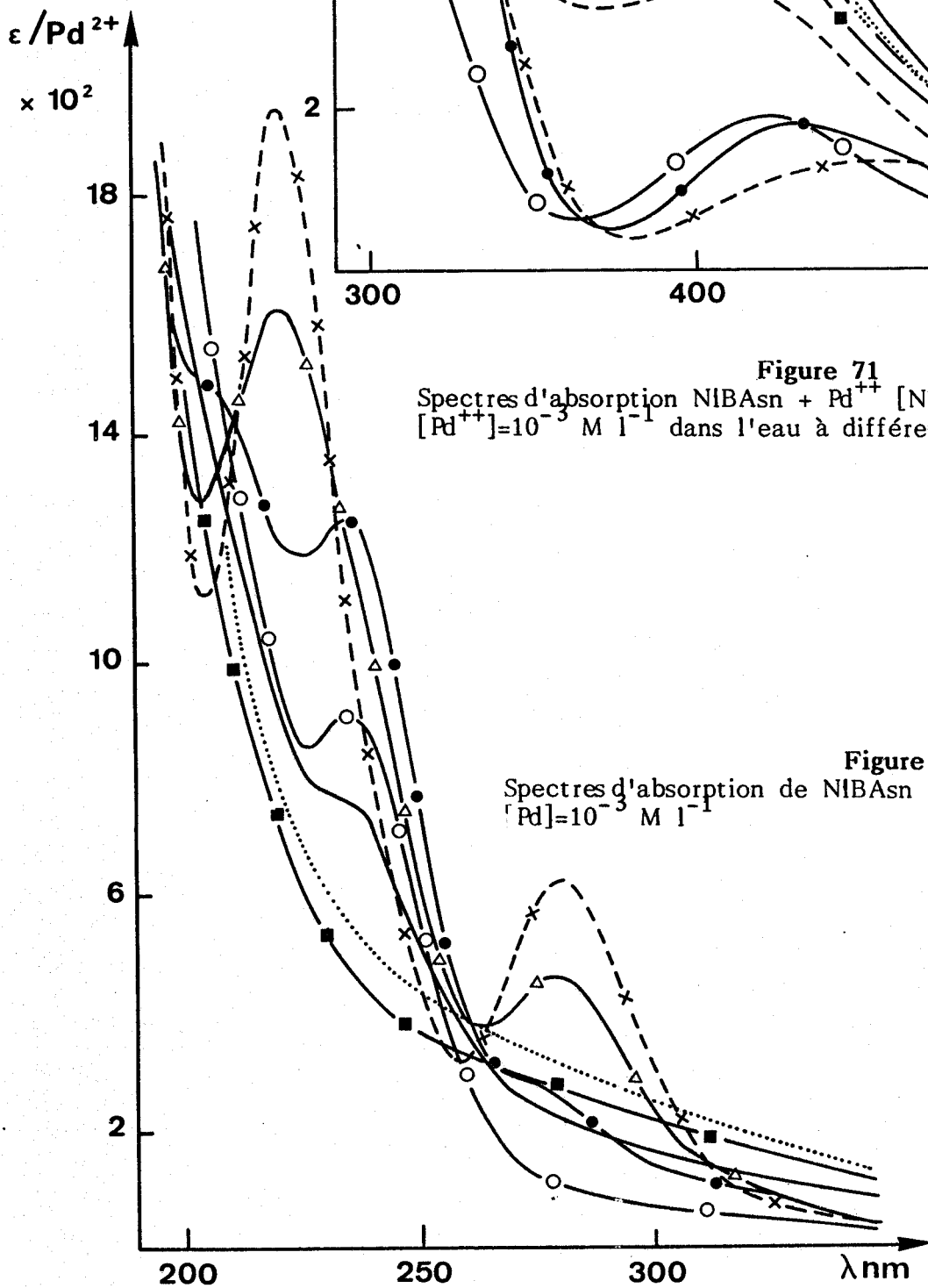


Figure 72
 Spectres d'absorption de NIBAsn + Pd⁺⁺ [NIBAsn]/[Pd]=2
 [Pd]=10⁻³ M l⁻¹

n'apparaît dans les bandes d'absorption ce qui implique que le spectre recouvre de nombreuses transitions.

pH	λ_m (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	pH	λ_m (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
1,07	450	130	1,07	280	12 000
				220	19 800
3,49	420	190			
			4,5	235	9 800
4,18	400	530		260	2 400
			> 5	pas d'extremum	
6,5 à 9	400	650			
11,5	400	600			

Tableau XXVI

Caractéristiques des spectres d'absorption U.V. de NIBAsn+Pd⁺⁺

Spectres dichroïques

A partir du pH 3,5 (figure 73), on a une apparition d'activité optique. Cela suggère que le palladium est complexé aux chromophores amide et acide avec formation d'un chélate plan-carré (de symétrie D_{4h}).

Le premier complexe se forme à partir de pH 3,5 et atteint son maximum à pH 4,5. Il est prédominant jusqu'à pH 6,5 environ. Il est caractérisé par une bande positive à 400 nm ($\Delta\epsilon = + 0,9$) attribuée à la transition A ($A_{1g} \rightarrow A_{2g}$), et une bande négative à 345 nm ($\Delta\epsilon = - 0,4$) attribuée à la transition E ($A_{1g} \rightarrow E_g$). Ces bandes, qui ont été observées pour des complexes peptides-Pd (18) caractérisent le complexe 1 azote, 1 carboxylate qui a probablement la structure figure 74.

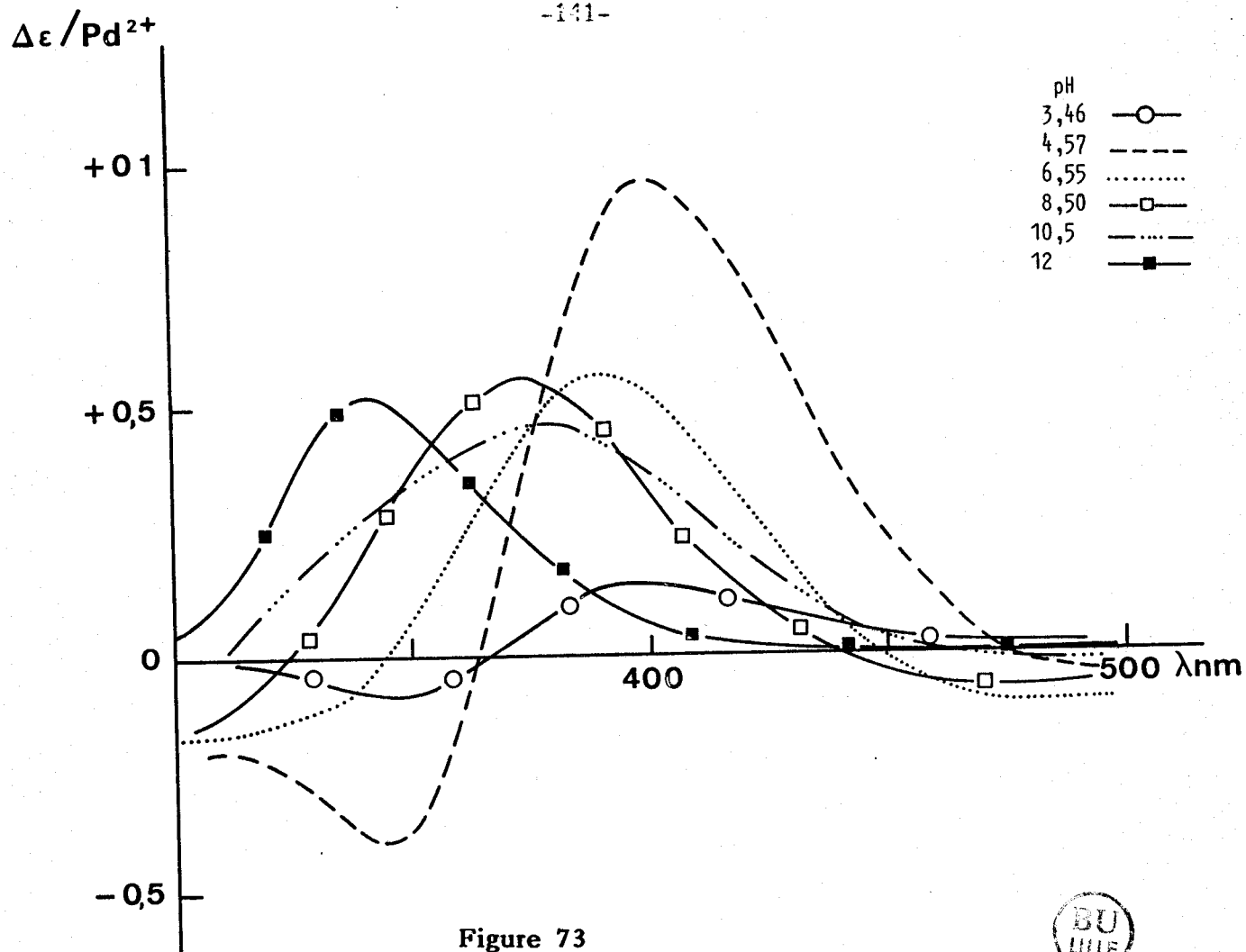


Figure 73

Spectres dichroïques de NIBAsn + Pd⁺⁺
 [NIBAsn]/[Pd]=2 ; [Pd⁺⁺]=10⁻³ M l⁻¹ dans l'eau à différents pH

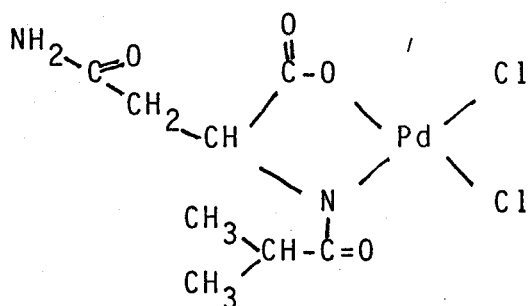


Figure 74

A pH élevé (pH 12), il n'existe qu'une bande positive à 340 nm ($\Delta\epsilon = +0,51$). Cette bande contient les transitions A et E pour un complexe à deux azotes. Ce complexe fait très probablement intervenir la fonction amide primaire. En effet, on sait que :

- les liaisons carboxylates-palladium sont coupées à haut pH (55),
- le palladium est capable de déprotoner la fonction amide primaire (45),
- les cycles formés avec le palladium et deux azotes sont très stables, même les cycles à 6, 7 ou 8 chaînons (ou forme ici un cycle à 6 chaînons). Ils sont en particulier plus stables que les cycles incluant un carboxylate.

A ce pH, les deux autres sites de coordination sur le palladium sont occupés par des hydroxyles. Il n'y a pas d'indication pour la formation de complexe à quatre azotes. Cela peut s'expliquer par des pontages OH-Pd (figure 75a).

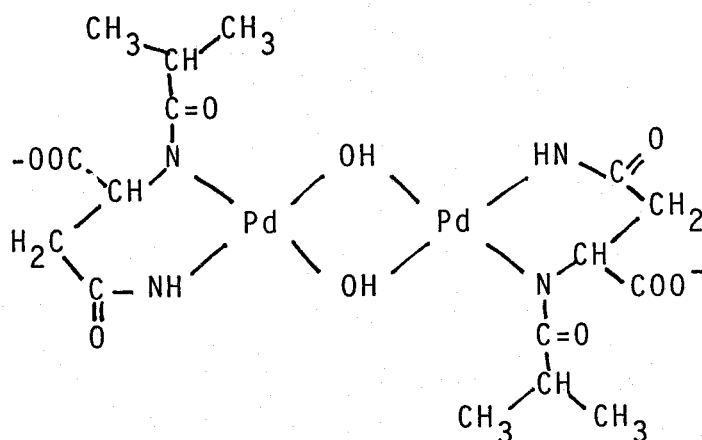


Figure 75a

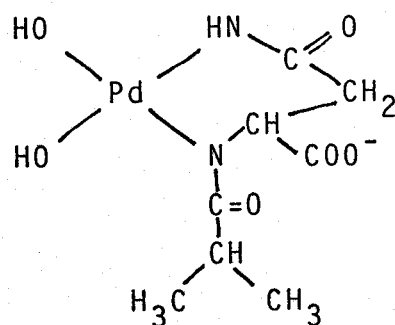


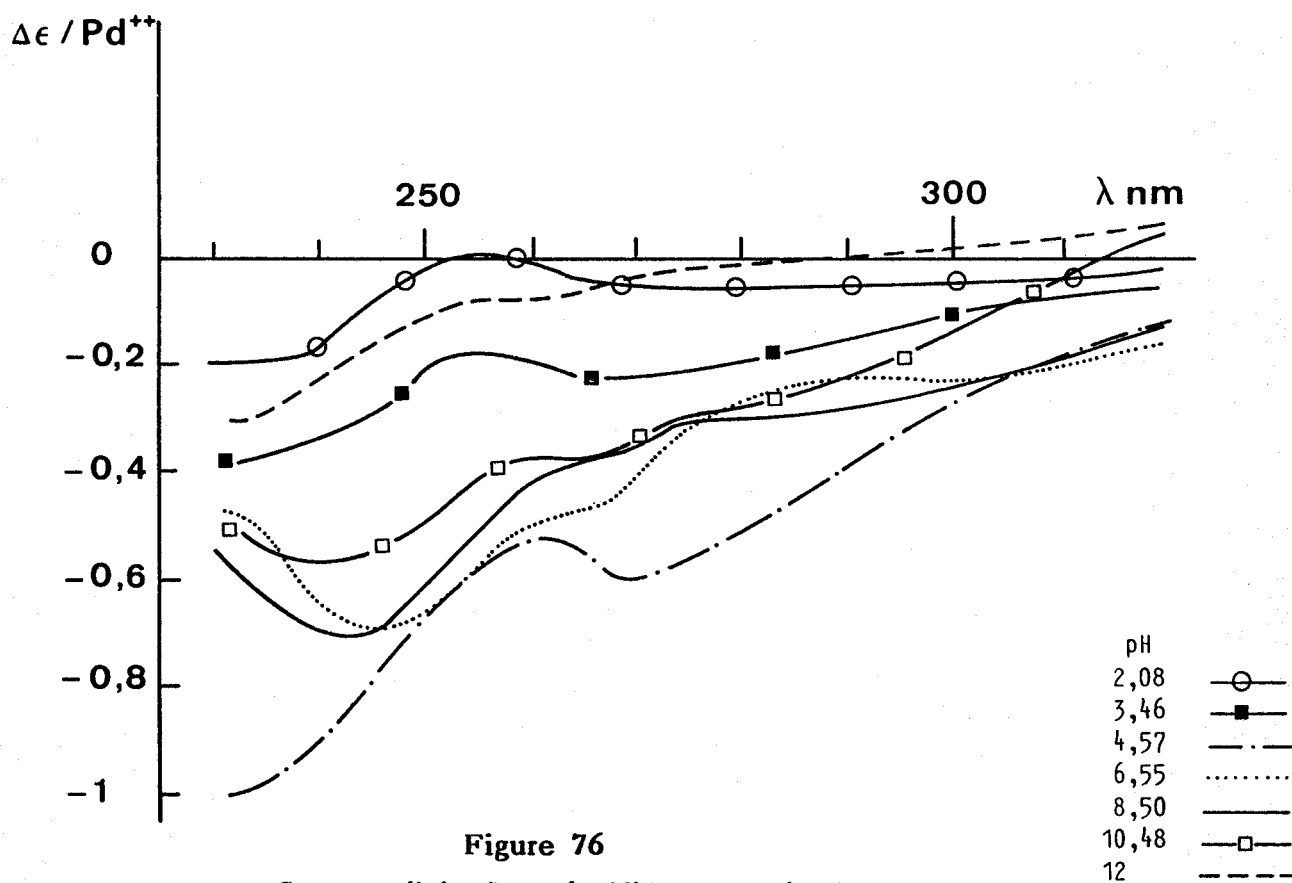
Figure 75b

Entre pH 6,5 et 12, on passe progressivement du complexe 1N (figure 74) au complexe 2N (figure 75). On n'observe pas de point isodichroïque car il se produit en même temps des substitutions de Cl^- par H_2O puis de H_2O par OH qui se traduit aussi par des déplacements de maxima.

L'inversion de signe de la bande à 345 nm doit être reliée à la libération des carboxylates lors de la formation du complexe 2N.

Dans le cas du système propylène diamine-palladium (56), il a été montré que le complexe du type 75a est prépondérant à pH 7 et le complexe du type 75b est prépondérant à pH 12. Il est possible que nous ayons la même répartition.

Les spectres dichroïques dans l'U.V. montrent essentiellement deux bandes (figure 76), l'une à 245 nm que l'on peut attribuer à des transitions $n \rightarrow \pi^*$ amide activée par la complexation, l'autre à 270 nm, maximale à pH 4,6 certainement due au transfert de charge $\pi_{\text{Cl}^-} \rightarrow \text{Pd}$ (57).



2 - PNMA_{sn} + Pd⁺⁺

Spectres d'absorption

En comparant les valeurs et les longueurs d'onde maxima des transitions spécifiques des orbitales d-d du métal, (figure 77 et tableau XXVII) on observe un net déplacement des énergies de ces transitions vers les plus courtes longueurs d'onde, ce qui révèle la formation de complexes impliquant le PNMA_{sn}. D'autre part, la variation énergétique des transitions en fonction du pH laisse prévoir que les sites occupés par les ions Cl⁻ sont remplacés partiellement ou totalement par H₂O ou OH⁻ (53-54).

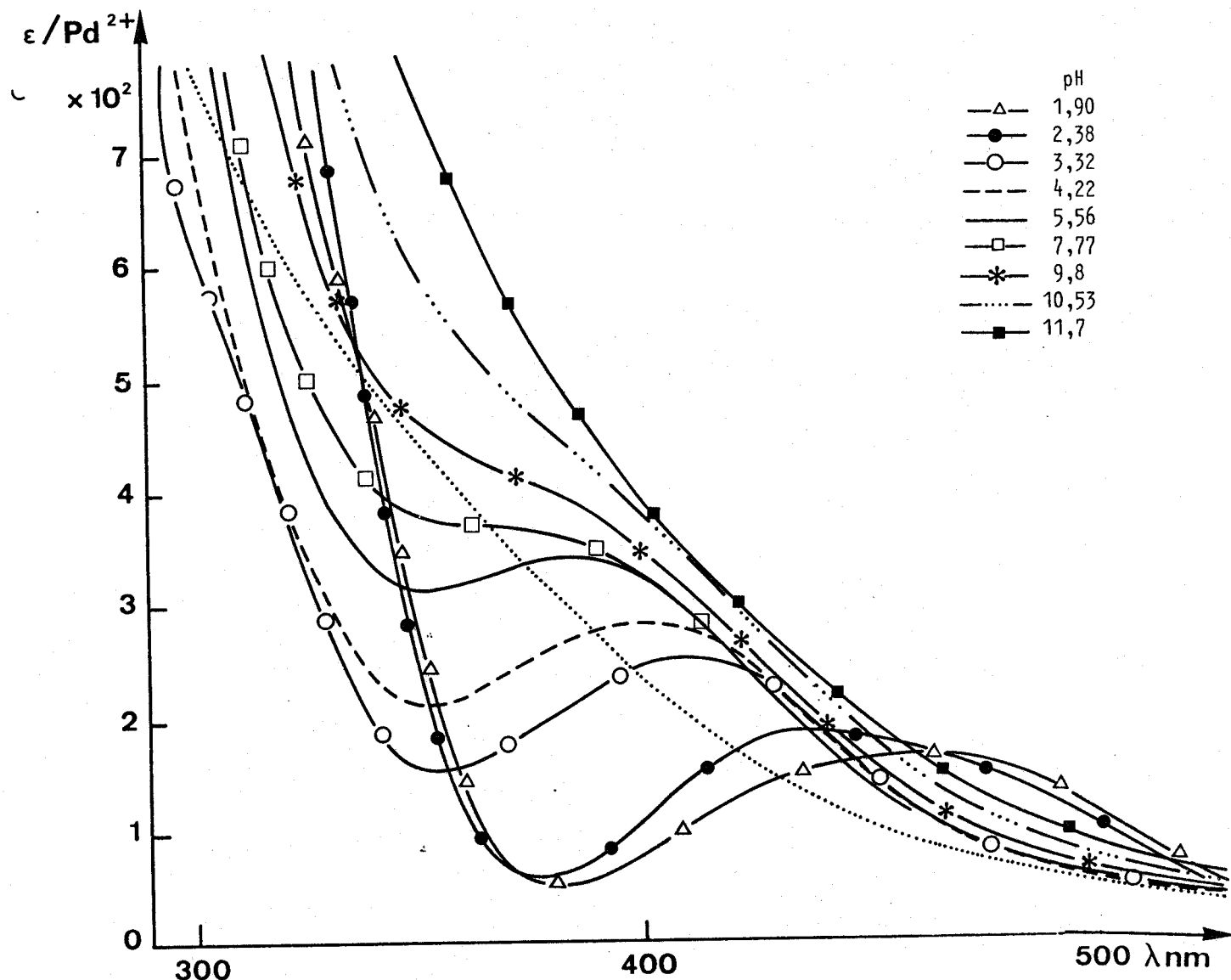


Figure 77

Spectres d'absorption de PNMA_{sn} - [PNMA_{sn}]/[Pd]=2 ; [Pd]=10⁻³ M l⁻¹

Comme nous l'avons défini pour les complexes NIBAsn+Pd, la bande d'absorption à pH (acide) = 1,9, $\lambda_m = 475 \text{ nm}$ ($\epsilon = 170 \text{ M}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) correspond à une simple absorption de PdCl_4^{2-} ce qui montre que le PNMAAsn est non complexé au palladium. La région U.V. (figure 78) n'apporte pas beaucoup de renseignements en ce qui concerne les complexes étudiés. La

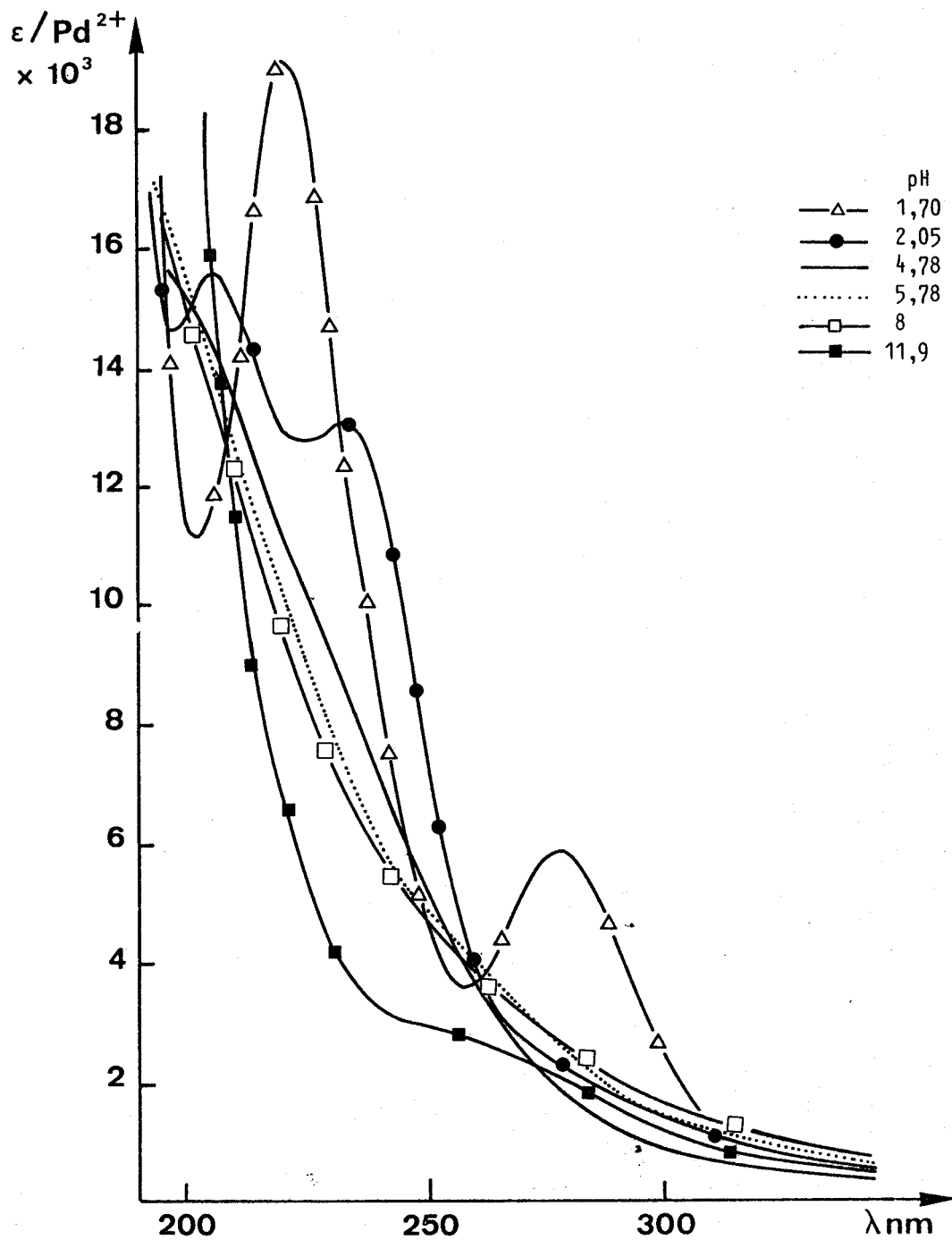


Figure 78

Spectres d'absorption de PNMAAsn : $[\text{PNMAAsn}]/[\text{Pd}^{2+}] = 2$; $[\text{Pd}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M l}^{-1}$

disparition des bandes d'absorption PdCl_4^{2-} à 220 nm et 280 nm indique que le chlore est substitué par d'autres fonctions (H_2O ou OH^-). La persistance d'une absorption dans cette région même à un pH neutre ou basique avec $\epsilon > 1000 \text{ M}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ laisse supposer la présence de plusieurs transitions dues à l'existence des complexes puisque le polymère seul n'absorbe pas dans cette région.

Visible			U.V.		
pH	λ_m	$\epsilon (\text{M}^{-1} \text{ l cm}^{-1})$	pH	λ_m	ϵ
1,9	475	170	1,70	220	19 000
3,3	410	250		275	5 900
5,5	385	340	2,05	235	13 000
7,7	380	350		275	2 200
9,8	370	430			
	(épaulement)		> 2,5	pas d'extrémum	
10,5	370	500			
	(épaulement)				

Tableau XXVII

++

Caractéristiques des spectres d'absorption U.V. de $\text{PNMAsn}+\text{Pd}$

Spectres dichroïques

Dans le domaine visible (figure 79), l'activité optique des complexes apparaît à un pH plus acide (pH 2) que dans le cas des complexes formés avec NIBAsn-Pd . Cela est probablement dû à l'effet de la chaîne polymère. Son champ électrostatique élevé retient les ions Pd^{2+} au voisinage des ligands et facilite la formation ultérieure des complexes.

A pH compris entre 2,3 et 3,5, il apparaît principalement une bande

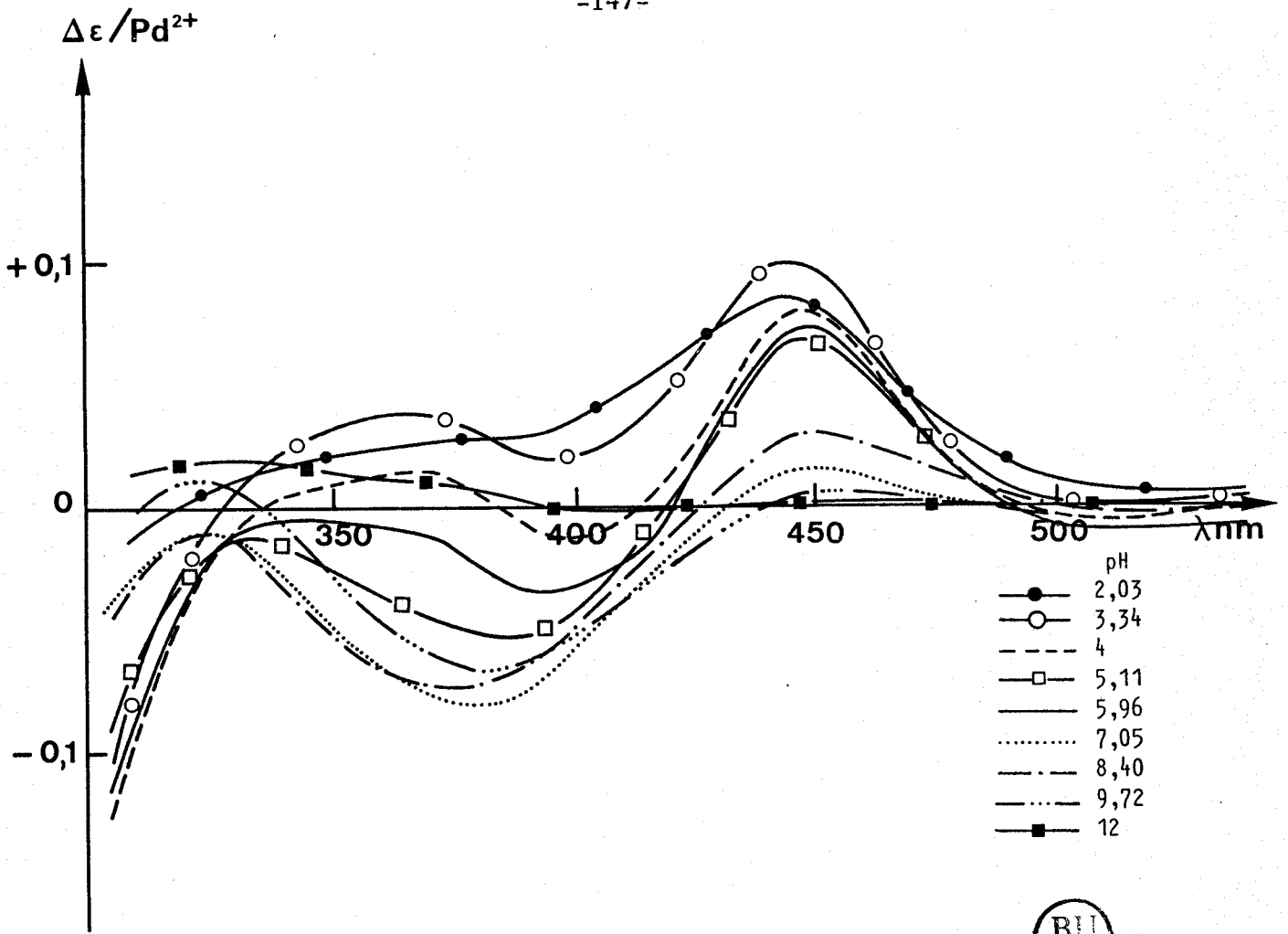


Figure 79

Spectres dichroïques de PNMA Sn + Pd⁺⁺
 R=2 ; [Pd] = 10⁻³ M l⁻¹

positive à $\lambda_m = 445 \text{ nm}$ ($\Delta \epsilon = + 0,1$) attribuée à la transition A. Cette longueur d'onde est caractéristique d'un complexe un azote, un carboxylate tel que nous l'avons défini pour la molécule modèle. Ce complexe est représenté figure 80.

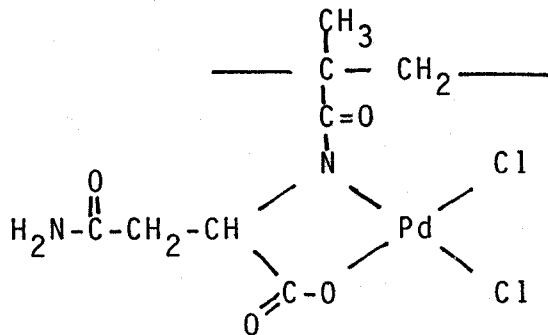


Figure 80

Lorsque le pH est compris entre 4 et 9, les spectres présentent deux bandes : une à effet cotton positif vers 450 nm et l'autre à effet cotton négatif $\lambda_m \simeq 380$ nm. Ces deux bandes sont attribuées aux transitions A+E, pour un complexe à deux azotes et deux carboxylates avec formation de deux cycles à cinq chaînons (figure 81) comme dans le cas des complexes mixtes Pd-asparagine-histidine (58). Le palladium relie alors deux chaînons latérales du polymère.

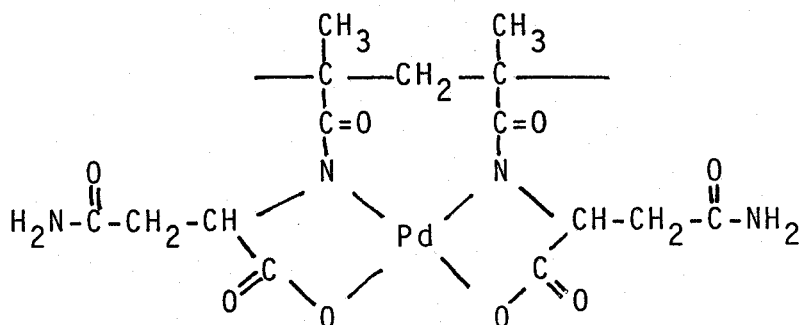


Figure 81

Le complexe à 2 azotes est différent de celui que nous avons proposé pour le système NIBAsn-Pd (fig 75). Dans ce cas, nous avons supposé la coordination du palladium avec les deux azotes de l'amide primaire et de l'amide secondaire d'une même molécule. En effet, le passage du complexe à un azote aux complexes 2 azotes ne peut se faire que par déprotonation de l'amide primaire qui est la seule à proximité. A partir du pH 6, on forme alors un nouveau chélate à 6 chaînons. Dans le cas du polymère, d'autres fonctions amides secondaires sont à proximité dans d'autres chaînes latérales. Or la déprotonation d'une fonction amide secondaire est plus facile que celle d'une fonction amide primaire (37). La formation du complexe décrit figure 81 est donc favorisée d'autant plus que ce complexe contient deux cycles à 5 chaînons très stables.

Les 2 complexes 1 azote et 2 azotes sont en équilibre entre pH 4 et pH 8, on observe en effet un point isodichroïque vers 330 nm. Quand le pH est supérieur à 9, on a une diminution des intensités des bandes dichroïques jusqu'à disparition totale de l'activité optique vers pH 12.

Cela indique la disparition des chelates existants dans le complexe à deux azotes. Or à ce pH se produit l'hydrolyse des liaisons palladium-carboxylates qui sont remplacées par des liaisons palladium-hydroxyle (57). Nous sommes donc amenés à envisager la formation du complexe suivant (figure 82) :

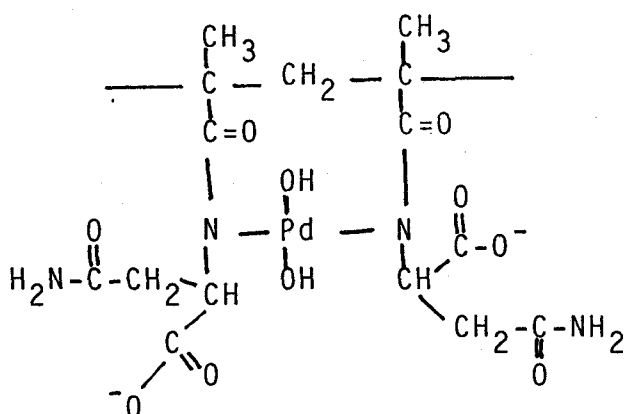


Figure 82

Dans des complexes analogues (complexes mixtes acide-aminé palladium asparagine (58)) une interaction entre le carboxylate et l'amide primaire a été mise en évidence par une étude aux rayons X. Il est possible qu'une telle interaction existe dans notre cas.

Les spectres U.V. (figure 83) montrent 2 bandes principales : l'une à 245 nm ($n \rightarrow \pi^*$ amplifiée), l'autre à 270 nm est due au transfert $\pi_{Cl} \rightarrow Pd$. Elle disparaît à haut pH quand le chlore est totalement substitué.

Conclusion

Dans le cas de la molécule modèle comme du polymère avant pH 4, il existe un même complexe dans lequel le palladium est coordonné à la fonction carboxylate et à l'azote de l'amide secondaire.

Au delà du pH 4, les complexes obtenus diffèrent selon qu'on examine le système NIBAsn-Pd ou PNMAAsn-Pd. Pour le modèle, on obtient un complexe à 2 azotes avec l'amide primaire et l'amide secondaire de la même molécule, les autres sites de coordination étant occupés par les ions hydroxyles.

Pour le polymère, la proximité d'autres ligands portés par les chaînes latérales voisines favorise la déprotonation d'une seconde fonction amide secondaire. Le complexe à deux azotes et 2 carboxylates ainsi formé est ensuite hydrolysé à haut pH pour conduire à un complexe à 2 azotes et 2 hydroxyles qui ne présente plus d'activité optique. C'est la nature polymère de PNMA_{sn} qui est à l'origine de ces différences.

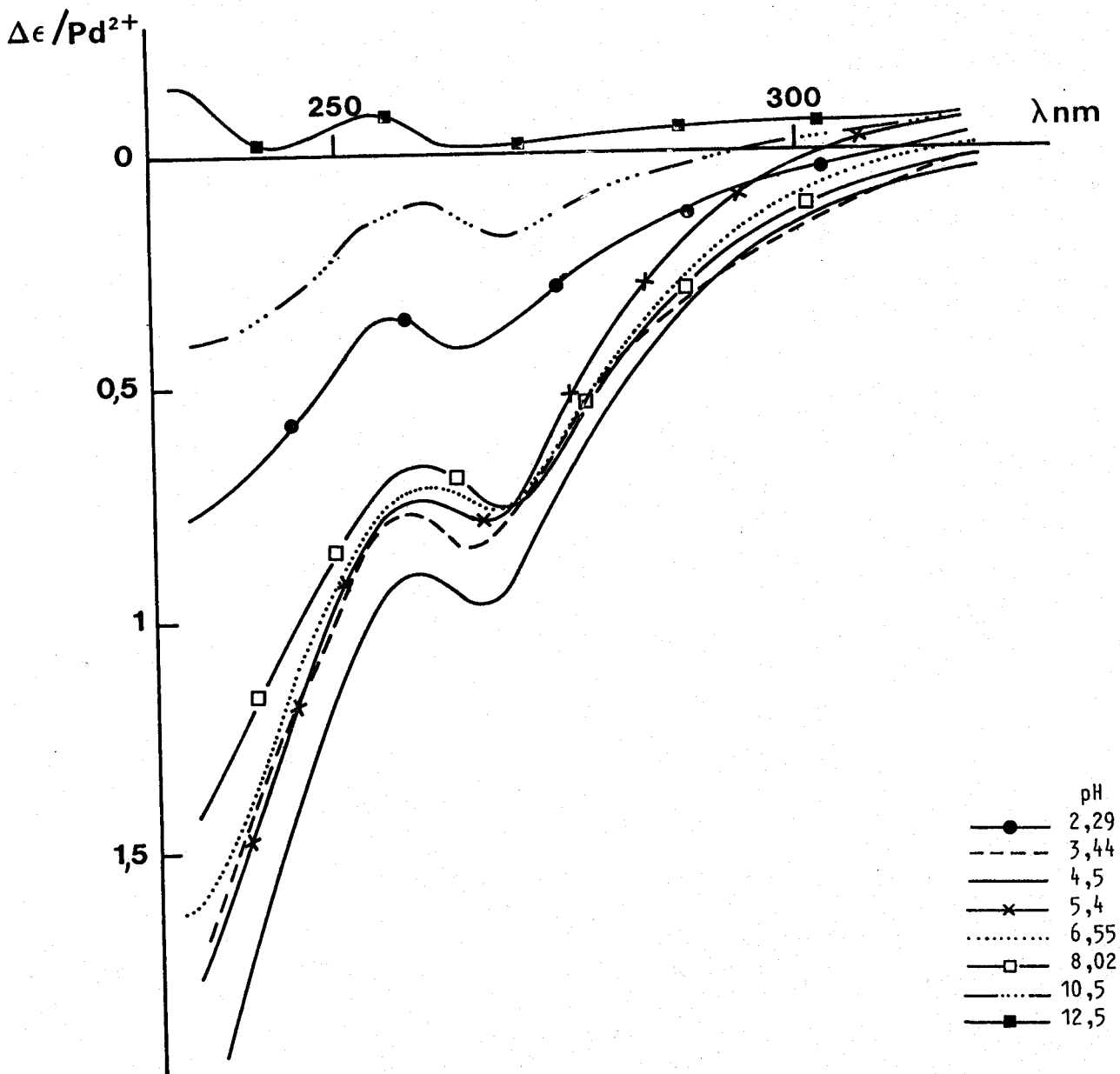


Figure 83
Spectres dichroïques de PNMAAsn+Pd
[PNMAAsn]/[Pd] = 2 ; [Pd] = 10⁻³ M l⁻¹ dans l'eau à différents pH

CHAPITRE IV

--0000000--

ETUDE VISCOSIMETRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE

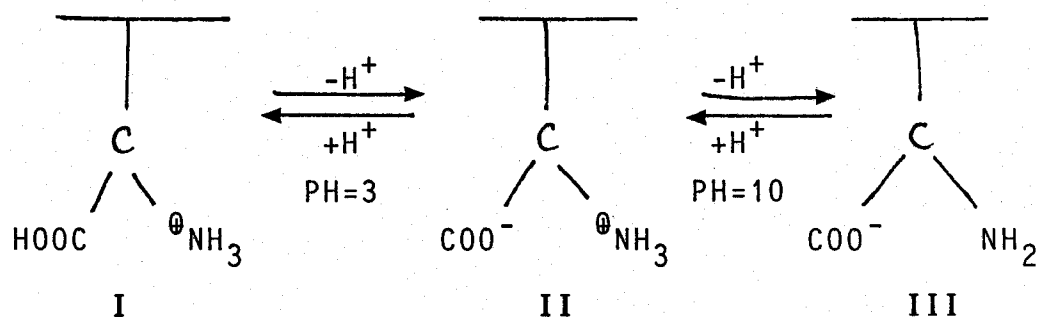
--0000000--

Les études potentiométriques et spectroscopiques nous ont permis de préciser la notion des complexes formés aussi bien pour les molécules modèles que pour les polymères. Dans ce dernier cas, cependant il est difficile d'en déduire si les complexes de types 2 : 1 font participer deux chaînes latérales voisines, deux chaînes latérales éloignées de la même macromolécule ou 2 chaînes latérales de deux macromolécules différentes.

Nous avons mené une étude viscosimétrique pour tenter de préciser ce point. Nous l'avons complétée par quelques dosages conductimétriques car la conductivité d'une solution dépend à la fois de la charge et de la mobilité des espèces présentes et doit donc être sensible à la complexation.

I - SYSTEME PENML-CUIVRE

L'ionisation de PENML peut être schématiquement représentée ainsi :



La complexation par le cuivre, et en particulier la formation du complexe 2:1 largement dominant amène les effets suivants :

- la charge nette diminue. En effet, le complexe a une charge globale nulle alors que le ligand de départ à une charge +1 ou zéro selon le pH. Ceci doit entraîner une diminution de viscosité (par diminution des répulsions électrostatiques). La conductivité tend à augmenter par augmentation de la mobilité. Cet effet est d'autant plus marqué que le rapport R est faible.

- si le complexe se forme entre 2 chaînes de polymères (complexation intramoléculaire) la masse moléculaire apparente augmente fortement. Ceci doit augmenter la viscosité et diminuer la conductivité.

- si le complexe se forme entre deux chaînes latérales de la même macromolécule plus ou moins éloignées (complexation intramoléculaire) ceci tend à diminuer le rayon de giration donc à diminuer la viscosité et augmenter la mobilité. Cet effet sera peu marqué si deux chaînes latérales voisines participent au même complexe.

La figure 84 montre le comportement viscosimétrique de P ϵ NML en absence et en présence de NaClO₄ 0,1 M et à différents rapports R.

En absence de NaClO₄ et de cuivre, le comportement de P ϵ NML est celui d'un polyélectrolyte. La viscosité augmente lentement entre pH 3 et 8 où la charge nette est faible (forme II). Au delà de la déprotonation de la fonction NH₃⁺ se produit la forme III. La charge nette augmente et les répulsions électrostatiques augmentent la viscosité. Nous devrions observer également une augmentation de viscosité à bas pH pour les mêmes raisons (forme I dominante) mais il faudrait pour cela un pH très acide, bien inférieur au pK de la fonction carboxyle.

En présence de Na ClO₄ 0,1 M, nous observons un net effet de sel, c'est-à-dire une forte diminution de viscosité (effet d'écran). Dans toute la gamme de pH, la forme II prédomine jusqu'à pH 8. Auparavant, la viscosité augmente légèrement par augmentation de la charge nette.

L'addition de cuivre [Cu⁺⁺] = 10⁻³ M conserve l'allure de la courbe mais diminue encore la viscosité d'autant plus fortement que le rapport est faible. Il est clair que le cuivre qui est cent fois moins concentré que NaClO₄ a un effet plus spécifique qu'un simple effet d'écran. La diminution de viscosité dans toute la gamme de pH indique qu'il n'y a pas de liaisons interchaînes. Le rapprochement de deux chaînes macromoléculaires chargées (à bas ou à haut pH) est d'ailleurs très difficile pour des raisons électrostatiques. Si nous comparons les courbes pour R=15 et R=7, nous constatons que la diminution de viscosité est assez faible, ce qui est en défaveur de pontages intra-chaînes) longues distances.

Les résultats viscosimétriques peuvent donc être interprétés essentiellement par l'effet de diminution de la charge nette.

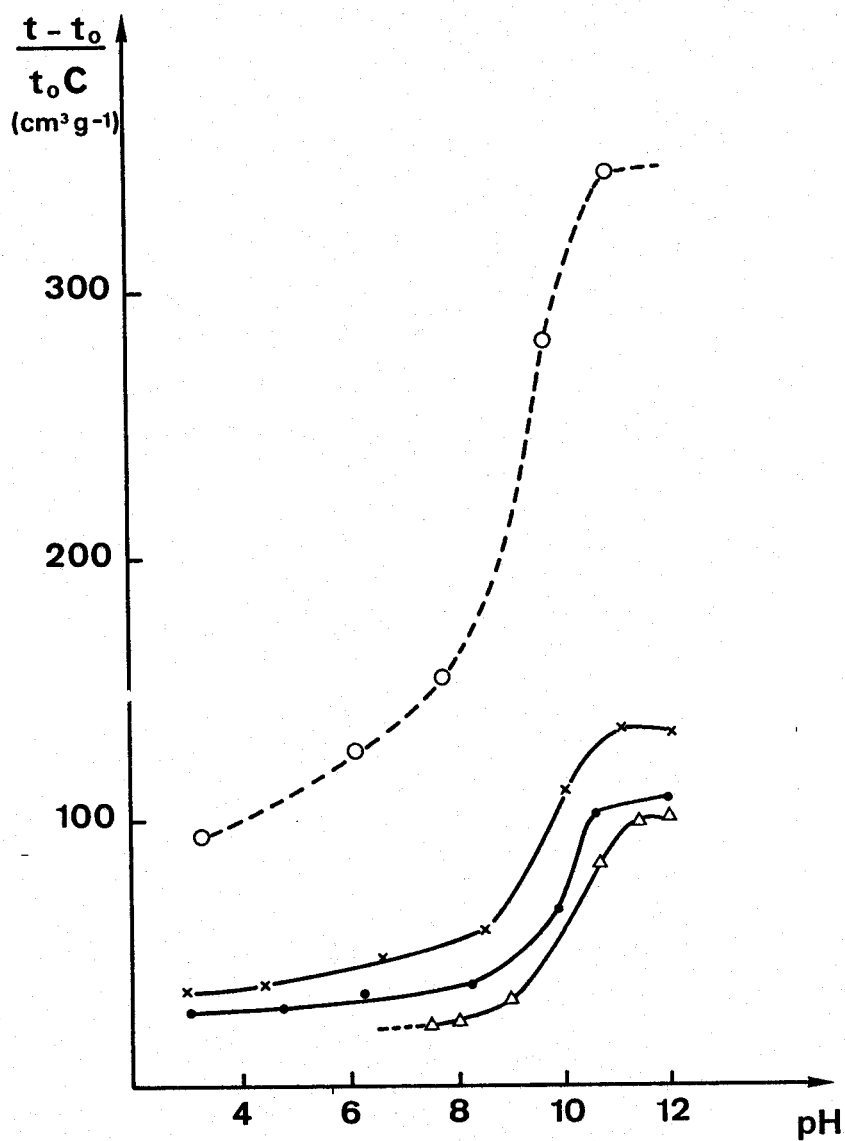


Figure 84

Variation de la viscosité réduite en fonction du pH pour P ϵ NML en absence et en présence de cuivre

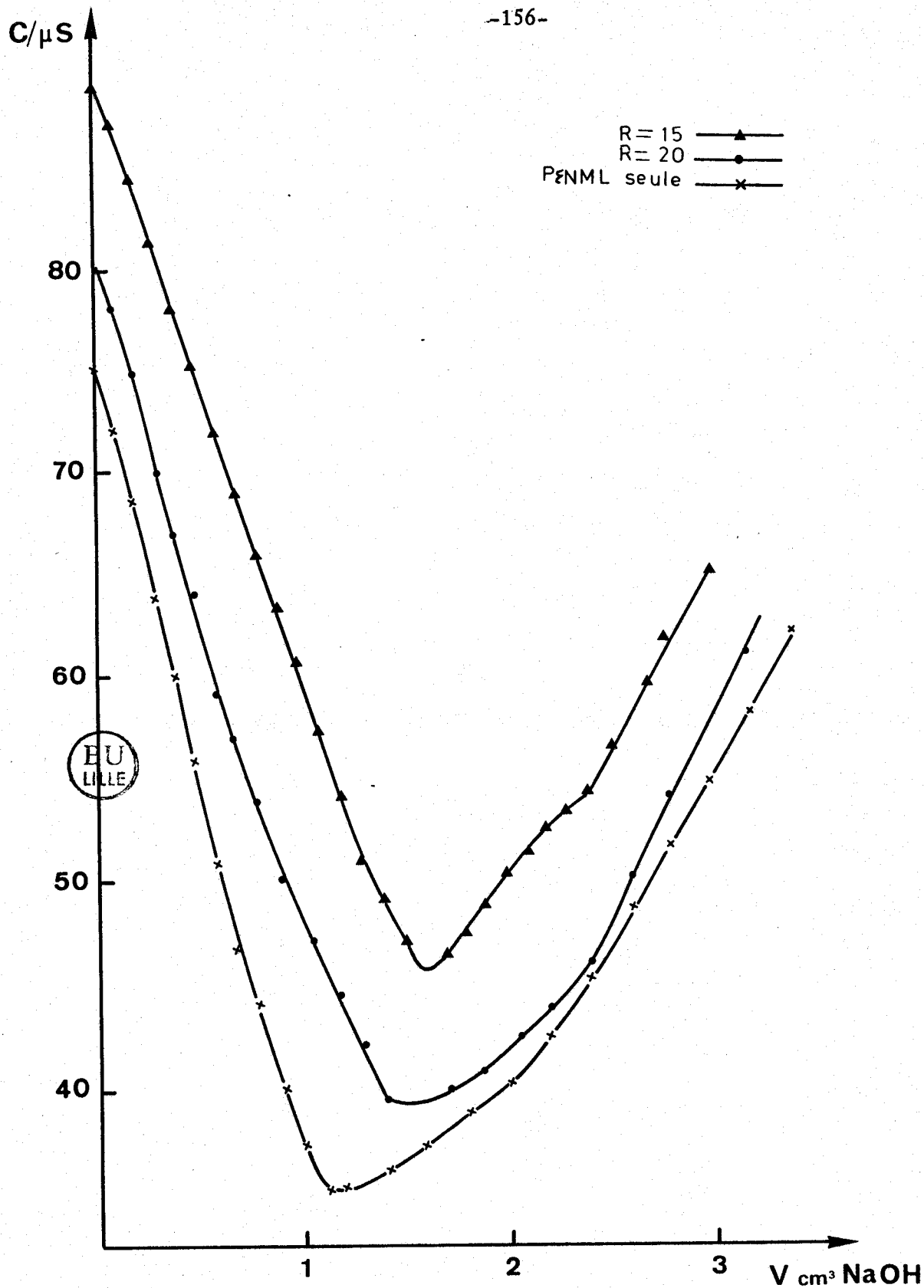


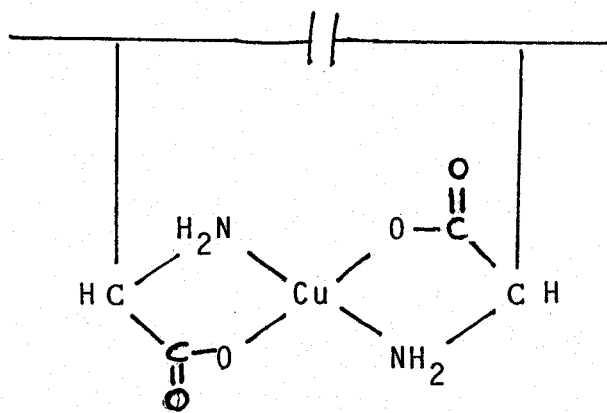
Figure 85
Dosage conductimétrique du polymère P&NML
en présence et en absence du cuivre

A $R=7$ et à pH inférieur à 7,5, la macromolécule est compacte, globalement peu chargée et devient insoluble. Elle redevient soluble en-dessous du pH 4 lorsque la charge nette réaugmente (on sort alors du domaine iso-électrique).

Toutes les courbes de dosage conductimétrique ont la même allure (figure 85). En absence du cuivre, la conductivité diminue jusqu'à pH 4,5 au cours de l'ionisation des carboxylates entre pH 4,5 et 8,6 car la charge nette diminue. La conductivité est minimale (forme II, charge nette nulle). Au delà, la déprotonation de $^+NH_3$ a lieu et la charge nette croît ainsi que la conductivité. Lorsqu'on augmente la concentration de cuivre (R décroît) le minimum de conductivité a lieu pour un volume de NaOH de plus en plus grand ce qui indique la libération de protons par formation du complexe. Quel que soit la valeur de R , le point équivalent correspond au même volume de NaOH, ce qui confirme que seuls les protons normalement ionisables sont neutralisés (il n'y a pas déprotonation de l'amide).

L'addition de cuivre augmente la conductivité au point équivalent or le cuivre est entièrement fixé. L'existence des ions ClO_4^- amenés par $Cu(ClO_4)_2$ ne peut expliquer à elle seule cette augmentation. Il est possible qu'elle résulte d'une augmentation de mobilité due à une diminution du rayon de giration de la macromolécule.

En conclusion, nous pouvons dire que la majorité des complexes 21 dans le système P ϵ NML-Cu se fait entre deux chaînes latérales voisines ou assez proches : schéma ci-dessous :



P ϵ NML:Cu - Complexe 21

II - SYSTEME PNMA_{sn}-CUIVRE

Nous avons à faire dans ce cas à un polyacide simple dont l'ionisation est schématisée par :

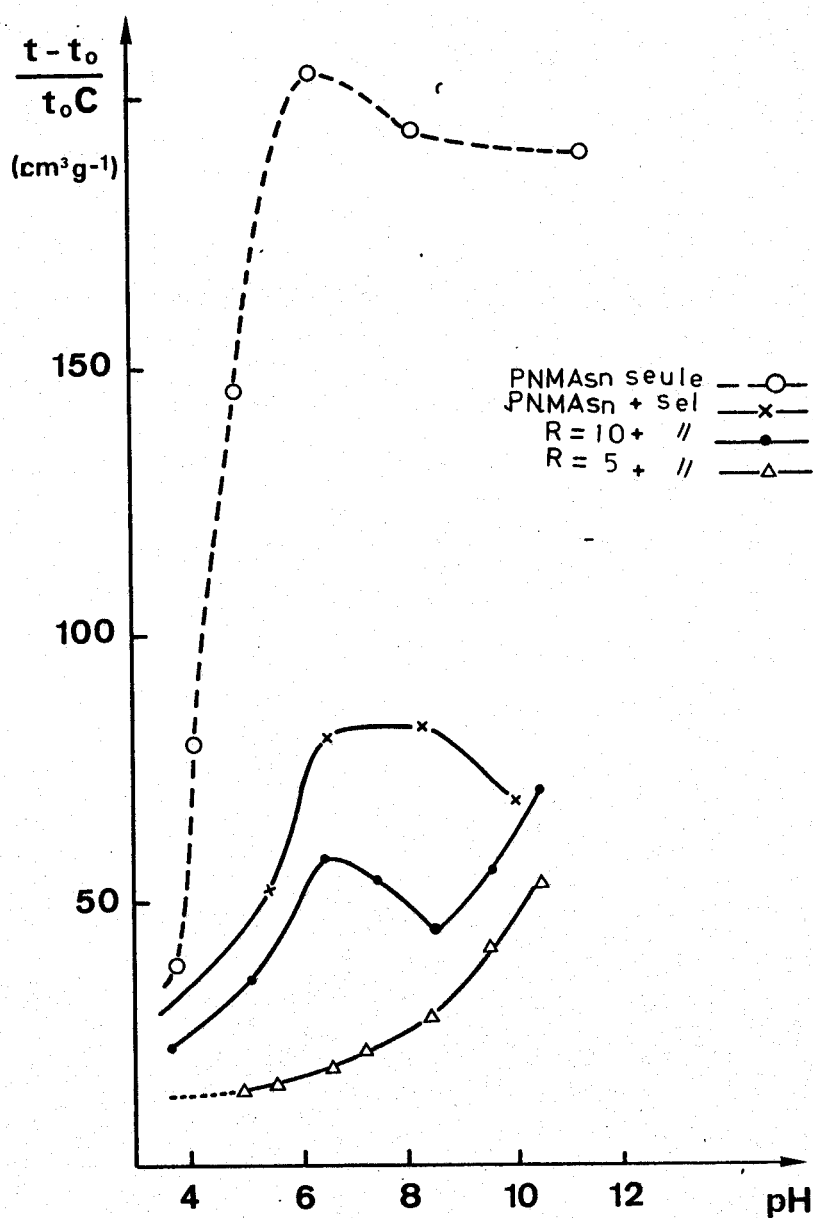
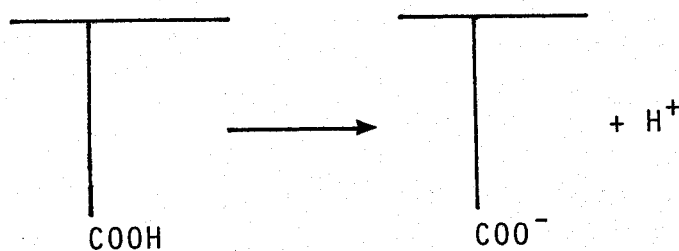
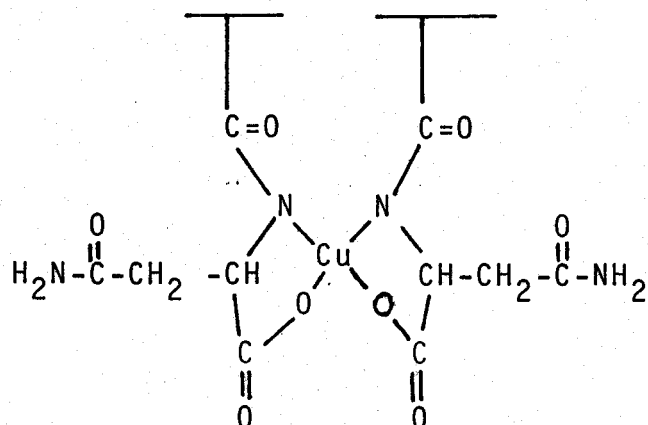


Figure 86

Variation de la viscosité réduite en fonction du pH pour PNMA_{sn} en absence ou en présence de cuivre

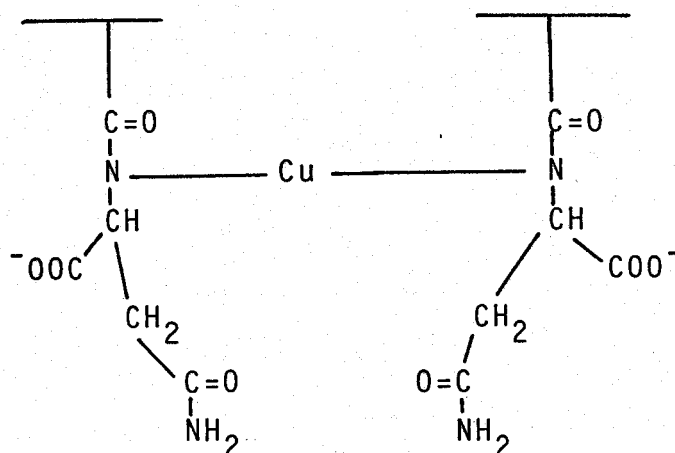
La figure 86 montre que le comportement viscosimétrique de PNMA_n en absence de NaClO₄ et de cuivre est bien celui d'un polyélectrolyte : la viscosité augmente fortement à partir du pH 4, c'est-à-dire au delà du pK, pour être maximum vers pH 7. Au delà l'addition de titrant en excès diminue un peu la viscosité car les ions Na⁺ jouent le rôle d'écran électrostatique entre ces charges. En présence du sel NaClO₄ (NaClO₄ 0,1 M) le comportement est semblable mais les viscosités sont toujours plus faibles qu'en absence du sel. En présence de NaClO₄ et du cuivre à R=10, le comportement est plus complexe : la viscosité augmente d'abord par ionisation des carboxyles. Certains groupes COO⁻ sont neutralisés par formation du complexe (RCOO)₂Cu mais à ce rapport, il reste des carboxyles non complexés qui donnent des charges libres. Avant le pH 7, il se forme également le chélate 1 azote et un carboxyle qui change peu le comportement viscosimétrique.

A partir du pH 7, pour le rapport 10, la viscosité décroît. A ce pH commence à se former le complexe 21 avec 2 azotes amides et 2 carboxylates.



La diminution de la viscosité indique que les 2 azotes amides n'appartiennent pas à 2 chaînes latérales voisines. Il se forme des pontages intra-moléculaires qui rendent la macromolécule plus compacte.

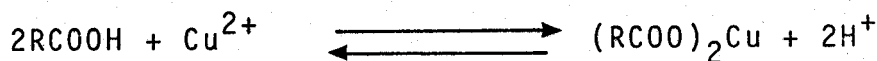
Au delà de pH 7, les liaisons cuivre-carboxylates sont coupées et le complexe suivant se forme :



La viscosité augmente alors à nouveau car les charges COO^- libérées créent des répulsions électrostatiques.

Au rapport $R=5$, la viscosité est toujours beaucoup plus faible que pour $R=10$. Elle n'augmente fortement qu'à partir du pH 8-9 lors de la formation du dernier complexe. Avant ce pH, les pontages intramoléculaires plus nombreux et les groupes carboxylates libres moins nombreux expliquent la faible viscosité.

Le dosage conductimétrique de PNMA_{sn} en absence de sel et de cuivre (figure 87) est typique d'un polyacide faible (59). La conductivité augmente progressivement jusqu'au point équivalent. L'addition de cuivre ($R=4$) renforce le caractère acide du polymère par déplacement d'équilibre d'ionisation.



La conductivité diminue donc au début du dosage comme pour un acide fort. Elle augmente ensuite comme en absence du cuivre par ionisation des fonctions carboxyles restantes. A partir du point à pH 4,6, la conductivité devient constante. Cela résulte de 2 phénomènes : l'ionisation des fonctions COOH continue et augmente la conductivité. En même temps, le complexe $\text{R}(\text{COO})_2\text{Cu}$ continue à se former et le chélate à un azote commence à apparaître. Cela contribue à diminuer la conductivité. Entre le point a et b

(pH 4,6 à 7) le chélate à un azote est progressivement remplacé par le complexe avec deux azotes et 2 carboxylates sans changement important de la conductivité.

Par contre, après le point b, elle augmente à nouveau lors de la coupure des liaisons cuivre-carboxylate. Le comportement conductimétrique est donc en accord avec les résultats de viscosité. Le volume équivalent est supérieur au volume équivalent obtenu en absence du cuivre et correspond à un nombre de protons $n_{H^+} = R+2$. Cela confirme la déprotonation de 2 azotes amides.

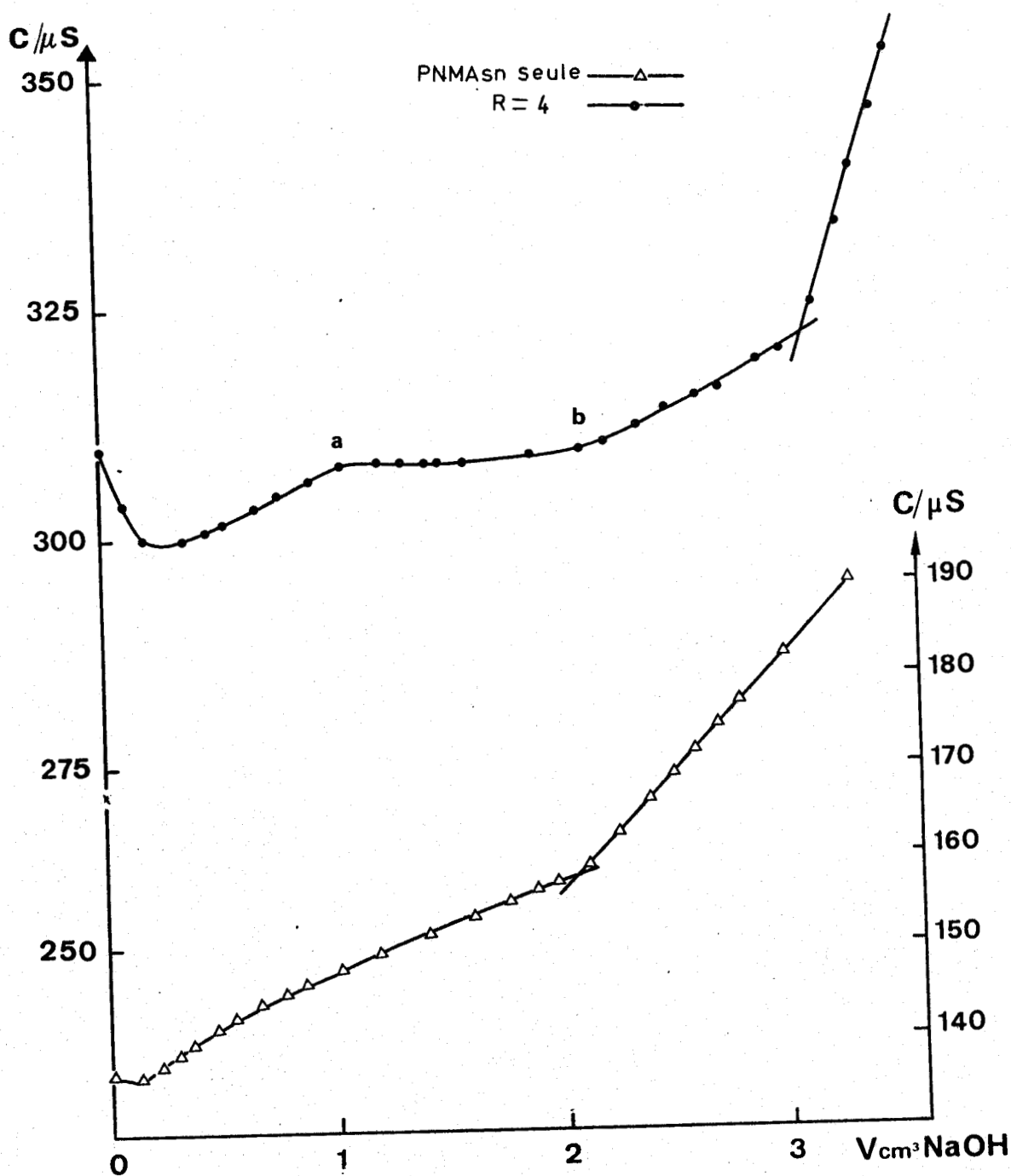


Figure 87

Dosage conductimétrique de PNMAAsn en présence et en absence du cuivre

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) "Application de dispersion rotatoire optique et du dichroïsme circulaire optique en chimie organique" par P. CRABBE.
Gauthier-Villars Paris (1968)
- 2) "Absolute configuration of metal complexes - Chapitre 5"
par C.J. HAWKINS
Willey interscience (1971)
- 3) W.D. CLOSSON et P. HAUG
J. Am. Chem. 35, 1080 (1970)
- 4) W.D. CLOSSON et P. HAUG
J. Am. Chem. Soc. 86, 2384 (1964)
- 5) B. NIELSEN et J.A. SCHELLMAN
J. Phys. Chem. 71, 2297 (1967)
- 6) "Poly- α -aminoacids - Proteins-models for conformational studies"
Ed. G.D. Fasman, M. Dekker inc., p 177. New York (1967)
- 7) D.L. PETERSON, W.T. SIMPSON
J. Am. Chem. Soc. 79 2375 (1957)
- 8) W.D. URRY
J. Phys. Chem. 72 3035 (1968)
- 9) I. LISTOWSKY, G. AVIDE et S. ENGLARD.
J. Org. Chem. 35, 1080 (1970)

- 10) H. SIGEL , R.B. MARTIN
Chem. Rev. 82 385-426 (1982)
- 11) E. BILLO
J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10 613 (1974)
- 12) M. LEGRAND et R. VIENNET
Bull. Soc. Chim. Fr 679 (1965)
- 13) C.V. PHAN, L. TOSI, A. GARNIER
J. Inorg. Nucl Chem. 37 2385 (1975)
- 14) C.J. HAWKINS et C.L. WONG
Aust. J. Chem. 23 2237 (1970)
- 15) O. YAMACHI, Y. NAKAO, A. NAKAHARA
Bull. chem. Soc. Jpn 48 2573 (1975)
- 16) K.M. WELLMAN, W. MUNGALL, T.G. NECCA, C.R. HARE
J. Am . Chem. Soc. 89 36-47-3649 (1967)
- 17) C. METHENITIS, J. MORCELLET-SAUVAGE et M. MORCELLET
Polymer. Bull. 12 141 (1984)
- 18) E.W. WILSON, J.R. et R.B. MARTIN
Inorg. Chem. 10 1197 (1971)
- 19) K.M. WELLMAN, W. MUNGALL, T.G. MECCA, C.R. HARE
J. Am . Chem. Soc. 89 3646-3647 (1967)
- 20) B.P. KENNEDY et B.P. LEVER
J. Am . Chem. Soc. 95 6907 (1973)
- 21) J.M. TSANGARIS, J.W. CHANG et R.B. MARTIN
J. Am . Chem. Soc. 91 726 (1969)
- 22) A. GARNIER et L. TOSI
Bioinorg. Chem. 8 493 (1978)

- 35) EULER B. PANIAGO et D.W. MARGERUM
J. Am. Chem. Soc. 94 6709 (1972)
- 36) K. YAMAOKA et T. MASUJIMA
Bull. chem. Soc. Jpn 52 1286 (1979)
- 37) H. SIGEL et R.B. MARTIN
Chem. Rev. 82 385 426 (1982)
- 38) G. FORMICKA-KOZLOWZKA, H. KOZLOWSKI, B. JEROWSKA-
TREZBIATOWSKA, G. KUPRYSZEWSKI et J. PRZYBYLSKI
Inorg. Nucl. Chem. Letters 15 387 (1979)
- 39) E.J. BILLO
Inorg. Nucl. Chem. Letters 10 613 (1974)
- 40) G. FORMICKA-KOZLOWZKA, H. KOZLOWSKI et B. JEROWSKA-
TRZEBIATOWSKA
Inorganica Chimica Acta 24-25 1-5 (1977)
- 41) M. PALUMBO, A. COSANI, M. TERBOJEVICH et E. PEGGION
J. Am. Chem. Soc. 99 939 (1977)
- 42) E.W. WILSON Jr, H. KASPERIAN et R.B. MARTIN
J. Am. Chem. Soc. 92 5365 (1970)
- 43) S. BUNEL, C. IBARRA, M. RODRIGUEZ, A. URBINA, C.A. BUNTON
J. Inorg. Nucl. Chem. 43 971 (1981)
- 44) A.A. KURGANOV et V.A. DAVANKOV
Inorg. Nucl. Chem. 12 743 (1976)
- 45) T. KOMORITA, J. HIDAKA et Y. SHIMURA
Bull. Chem. Soc. Jpn 41 854 (1968)
- 46) A.K. SUNDARUM et A.B. SANDELL
J. Am. Chem. Soc. 77 855 (1955)

- 23) M. HATANO, T. NOZAWA, S. IKEDA
Makromol. Chem. 141 1 (1971)
- 24) C.V. PHAN, L. TOSI
Bioinorg. Chem. 8 21 (1978)
- 25) H. MORAWETZ et E. SAMMAK
J. Phys. Chem. 61 1357 (1957)
- 26) R.P. MARTIN et L. MOSONI
Bull. Soc. Chim. Fr 8 2918 (1970)
- 27) KITAGAWA, MURAKAMI et HATANO
Inorg. Chem. 14-10 2350 (1975)
- 28) CARLOS A. L. FILGUEIRAS et GARAZZA
J. Chem. Educ 57 826 (1980)
- 29) B. SARKAR
Chimica. Scripta 21 101 (1983)
- 30) B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, G. FORMICKA-KOZLOWSKA,
H. KOZLOWSKI
Chem. Phys. Letters 42 242 (1976)
- 31) L. KATZIN et E. GULYAS
J. Am . Chem. Soc. 91 6940 (1969)
- 32) G. NIEWPOORT et J. REEDIJK
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 100 378 (1981)
- 33) D.W. URRY .ett EYRING
J. Am . Chem. Soc. 86 4 575 (1964)
- 34) J.M.T. RYCHEBA et D.W. MARGERUM
Inorg. Chem. 9 4 97 (1980)

- 47) D.E. NANCE, A.F. SCHREINER, H.G. FRYE
Bioinorg. Chem. 3 135 (1974)

- 48) L. RASMUSSEN, C.K. JORGENSEN
Acta. Chem. Scand. 22 2313 (1968)

- 49) E.W. WILSON Jr et B. MARTIN
Inorg. Chem. 9 528 (1970)

- 50) A.J. Mc CAFFERY, P.N. SCHATZ et P.J. STEPHENS
J. Amer. Chem. Soc. 90 5730 (1968)

- 51) H. BASCH
Inorg. Chem. 6 365 (1967)

- 52) H. ITO, J. FUJITA et K. SAITO
Bull. Chem. Soc. Jpn. 40 2584 (1967)

- 53) M.C. LIM and R.B. MARTIN
J. Inorg. Nucl. Chem. 38 1911 (1976)

- 54) R.F. COLEY et D.S. MARTIN
Inorganica. Chimica. Acta 7 573 (1973)

- 55) T.P. PITNER, E.W. WILSON Jr et B. MARTIN
Inorg. Chem. 11 738 (1972)

- 56) K. NAKAYAMA, T. KOMORITA et Y. SHIMURA
Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 1240 (1984)

- 57) K. NAKAYAMA, J. KOMORITA et Y. SHIMURA
Bull. Chem. Soc. Jpn 57 2930 (1984)

- 58) A. ODANI et O. YAMAUCHI
Bull. Chem. Soc. Jpn 3773 (1981)

- 59) J. MORCELLET, M. MORCELLET et C. LOUCHEUX
Makromol. Chem. 183 831 (1982)

--0000000--

CONCLUSION

--0000000--

Le principal objectif de ce travail était de préciser le rôle joué par l'environnement macromoléculaire lors des réactions de coordination entre un métal et un ligand porté par le polymère hydrosoluble. La présence du polyélectrolyte modifie en effet considérablement l'environnement des sites de coordination en créant un champ électrostatique important. De plus, la fixation des ligands sur une chaîne macromoléculaire crée une concentration locale élevée en sites de coordination.

Nous avons donc synthétisé deux polymères et les molécules modèles.

La poly(N-méthacryloyl-L-lysine)(P ϵ NML) porte une fonction amino et une fonction carboxyle dans sa chaîne latérale et présente donc un caractère de polyampholyte. La poly(N-méthacryloyl-L-asparagine)(PNMA Asn) porte dans sa chaîne latérale une fonction carboxyle et une fonction amide primaire. Ce polymère a un comportement de polyélectrolyte simple.

Les deux polymères et les molécules modèles (ϵ N-isobutyroyl-L-lysine et N-isobutyroyl-L-asparagine, ϵ NIBL et NIB Asn , respectivement) portent également une fonction amide secondaire susceptible de se déprotoner sous certaines conditions, en présence du métal. Les méthodes d'études utilisées, principalement la potentiométrie, la microcalorimétrie, la spectroscopie électronique et le dichroïsme circulaire et en second lieu la viscosimétrie et la conductimétrie, ont permis de définir la nature des complexes formés avec le cuivre, le nickel et le palladium. Dans le cas des systèmes lysine-cuivre, polymère ou modèle, les mêmes complexes 1:1 et 2:1 faisant intervenir des chélates entre le métal, l'amine et le carboxylate, ont été décrits. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a pas, dans ces deux cas de déprotonation de la fonction amide. L'"effet polymère" se manifeste seulement par une modification des domaines de prédominance de chacun des complexes. Pour le système P ϵ NML-cuivre, en effet, le complexe 2:1 est largement favorisé, en raison de l'accumulation des sites complexants le long

de la chaîne macromoléculaire. Cependant, le complexe 1:1 apparaît dans un étroit domaine, à bas pH, comme le montre une étude par résonance paramagnétique électronique actuellement en cours. La viscosité suggère que le complexe 2:1 implique deux chaînes latérales voisines de la même chaîne polymère.

Pour le système P ϵ NML-nickel et ϵ NIBL-nickel, les résultats sont assez semblables avec formation de complexes 1:1 et 2:1 octaédriques, moins stables qu'avec le cuivre. La prédominance du complexe 2:1 dans le système P ϵ NML-nickel est cependant moins marquée qu'avec le cuivre. L'"effet polymère" apparaît de façon plus flagrante lorsqu'on passe aux systèmes à base d'asparagine, avec le cuivre ou le palladium. Dans le système NIBAsn-cuivre, on forme un seul complexe peu stable entre le métal et la fonction carboxyle. La fonction amide n'est pas déprotonée. Par contre, on observe pour le polymère PNMA_{sn}-cuivre, une série de complexes successifs : tout d'abord, la présence de plusieurs fonctions carboxyles voisines permet la formation d'un chélate stable entre deux fonctions COOH de deux chaînes latérales du polymère. Ceci facilite la déprotonation ultérieure de la fonction amide qui conduit à un chélate à cinq chaînons très stable, dans une même chaîne latérale. On déprotone ensuite une deuxième fonction amide d'une autre chaîne latérale avec formation successive de deux complexes faisant participer ou non les fonctions carboxylates. La viscosimétrie suggère qu'on forme alors des pontages intramoléculaires.

Dans ce cas la fonction amide primaire n'est jamais impliquée dans les complexes. Le palladium, plus encore que le cuivre peut déprotone la fonction amide secondaire. Il est également capable de déprotone l'amide primaire. c'est ainsi que même avec la molécule modèle NIBAsn, le palladium forme plusieurs complexes : l'un entre la fonction carboxyle et l'amide secondaire, puis un autre à 2 azotes entre l'amide primaire et l'amide secondaire. Les premiers résultats d'une étude de ce système par R.M.N. du carbone 13 confirment cette conclusion.

Lorsque le ligand est porté par le polymère (PNMA_{sn}) le complexe à 2 azotes qui se forme en dernier lieu se forme avec une deuxième fonction amide secondaire d'une autre chaîne latérale au lieu d'utiliser la fonction amide primaire de la même chaîne qui se déprotone moins facilement.

Ces résultats montrent qu'on ne peut envisager l'étude de la coordination d'un métal avec un ligand porté par le polymère, sans tenir

compte de l'influence de l'environnement macromoléculaire. Ceci permet dans certains cas la formation de complexes qui n'existent pas avec la molécule modèle simple et modifie dans tous les cas, la nature et le domaine d'existence des complexes.

--oooOooo--

Résumé

=====

L'objectif de ce travail est l'étude de la complexation de polymères porteurs d'acides aminés, par des cations métalliques tels que Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} . Nous avons cherché à définir les modifications apportées par l'environnement macromoléculaire dans la nature des complexes formés et leurs conditions de formation.

Dans ce but, nous avons synthétisé deux polymères et leurs molécules modèles :

- la poly(N-éthylméthacryloyl-L-lysine) et la N-éthylisobutyroyl-L-lysine, contenant des fonctions amine, acide et amide secondaire et présentant un caractère ampholyte.
- la poly(N-méthacryloyl-L-asparagine) et la N-isobutyroyl-L-asparagine, portant des fonctions acide, amide primaire et amide secondaire.

L'étude de la complexation de ces molécules par potentiométrie, microcalorimétrie, spectroscopie électronique, dichroïsme circulaire, viscosimétrie et conductimétrie a montré que l'accumulation des sites complexants sur la chaîne polymère modifie les conditions de formation des complexes et permet également dans certains cas, l'apparition de complexes différents de ceux obtenus avec les petites molécules modèles (cas des systèmes à base d'asparagine).

Mots - clés

Polymère optiquement actif	Nickel
Complexation	Palladium
Amino-acide	Spectroscopie U.V. visible
Lysine	Dichroïsme circulaire
Asparagine	Potentiométrie
Cuivre	Microcalorimétrie