

SE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Isabelle OLIVIER



**STABILITE ET STRUCTURE DES
COMPLEXES DU CUIVRE(II) ET DU
VANADIUM(IV) AVEC DES SUCRES**

Soutenu le 19 Février 1990 devant la commission d'examen

Membres du Jury :	Président	M. J.M. LEROY
	Rapporteurs	M. H. KOZLOWSKI
		M. G. MICERA
	Membres	M. B. VANDORPE
		M. B. DUBOIS

à mes parents,

à ma famille,

à mes amis,

à Clothilde

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

Monsieur le Professeur B. VANDORPE, Directeur du laboratoire, a bien voulu m'accueillir dans son service. Je tiens à lui adresser le témoignage de ma reconnaissance et à le remercier de la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner tout au long des années passées dans son service.

Monsieur le Professeur J.M. LEROY a bien voulu juger ce travail et me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici mes remerciements.

Monsieur le Professeur H. KOZLOWSKI m'a fait l'honneur de juger ce travail et de participer à ce jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance ainsi que mes remerciements pour ses conseils.

Monsieur le Professeur G. MICERA m'a fait l'honneur de juger ce travail et de faire partie de ce jury, qu'il veuille bien accepter ma déférente gratitude.

Monsieur B. DUBOIS m'a initiée à la recherche. Il n'a cessé de me guider et conseiller dans les différentes phases de ce travail. Je tiens à le remercier pour ses suggestions et l'aide permanente qu'il m'a apporté. Ses encouragements et sa patience m'ont été très précieuses et d'un grand réconfort.

Je remercie Monsieur P.DECOCK pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté dans l'utilisation de l'outil informatique.

Je ne saurais oublier les autres membres du laboratoire pour leur sympathie et le climat agréable qu'ils ont su maintenir.

Je remercie Mademoiselle CLARRET et Monsieur CARDON pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire, Madame MOREAU pour la réalisation des schémas, sans oublier Madame SAINLEGER qui en a assuré l'impression.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : BASES THEORIQUES DES TECHNIQUES UTILISEES

I - 1 - Technique potentiométrique.....	6
- 1 - Rappels.....	7
- 1 - Concentration et activité.....	8
- 2 - Constantes d'acidité.....	9
- 3 - Constantes de formation.....	9
- 2 - Principe de calcul des constantes.....	10
- 1 - Programme DERIVATION.....	11
- 2 - Programme pH VISUE.....	12
- 3 - Programme pKa SIMPLEX.....	13
- 4 - Programme SUPERQUAD.....	14
I - 2 - Techniques spectroscopiques.....	17
- 1 - Spectroscopie électronique.....	17
- 1 - Cuivre (II).....	17
- 2 - Vanadium (IV).....	18
- 2 - Résonance paramagnétique électronique.....	20
- 3 - Dichroïsme circulaire.....	22

CHAPITRE II : METHODOLOGIE POTENTIOMETRIQUE ET SPECTROSCOPIQUE

II - 1 - Technique potentiométrique.....	28
- 1 - Appareillage.....	28
- 2 - Les solutions.....	30

- 3 - Principe de la titration.....	31
- 1 - Etalonnage des électrodes.....	31
- 2 - Contrôle des concentrations des solutions de ligand.....	33
- 3 - Etude de la complexation.....	34
- 4 - Le système nickel (II) - glycine.....	34
II - 2 - Techniques spectroscopiques.....	36
- 1 - Spectroscopie électronique.....	36
- 2 - Résonance paramagnétique électronique.....	36
- 3 - Dichroïsme circulaire.....	37

CHAPITRE III : ETUDES DES SYSTEMES

CUIVRE (II) - SUCRES AMINES

III - 1 - Cu(II) - D -Glucosamine.....	43
III - 2 - Cu(II) - 1 -méthoxy - β - D -glucosamine.....	51
III - 3 - Cu(II) - D -galactosamine.....	56
III - 4 - Cu(II) - 1 - méthoxy - D -galactosamine.....	61
III - 5 - Cu(II) - D -mannosamine.....	65
III - 6 - Cu(II) - 1 -méthoxy - α - D -mannosamine.....	70
III - 7 - Synthèses des résultats.....	75
III - 8 - Conclusion.....	77

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA COMPLEXATION DES SUCRES URONIQUES

AVEC LE CUIVRE (II) ET L'OXOVANADIUM (IV)

CHAPITRE IV A : Cu(II) - ACIDES URONIQUES.....	83
IV A - 1 - Essais préliminaires.....	84
IV A - 2 - Etude conductimétrique.....	85
IV A - 3 - Résultats spectroscopiques.....	87
- 1 - Spectroscopie R.P.E.....	88
- 1 - Acide D -galacturonique.....	88
- 2 - Acide D -glucuronique.....	88

- 2 - Spectroscopie U.V.....	91
IV A - 4 - Résultats potentiométriques.....	92
IV A - 5 - Discussion.....	93
- 1 - Acide D -galacturonique.....	93
- 2 - Acide D -glucuronique.....	96

CHAPITRE IV B : VO(II) - SUCRES URONIQUES.....99

IV B - 1 - Résultats.....	99
- 1 - Spectroscopie R.P.E.....	99
- 1 - Calcul théorique des paramètres spectroscopiques.....	100
- 2 - Résultats expérimentaux.....	101
- 2 - Spectroscopie U.V. et dichroïsme circulaire..	104
- 1 - Spectroscopie U.V.....	104
- 2 - Dichroïsme circulaire.....	107
- 3 - Potentiométrie.....	109
IV B - 2 - Discussion.....	111
- 1 - Acide D -galacturonique.....	111
- 2 - Acide D -glucuronique.....	114
- 3 - Comparaison des deux sucres.....	115

CHAPITRE IV C : CONCLUSION.....117

CHAPITRE V : ETUDE DU SYSTEME

OXOVANADIUM (IV) - ACIDE SALICYLIQUE

V - 1 - Spectroscopie R.P.E.....	121
V - 2 - Spectroscopie électronique.....	123
V - 3 - Etude potentiométrique.....	126
V - 4 - Conclusion.....	130

CONCLUSION.....131

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

L'absorption racinaire des éléments nutritifs est une fonction vitale pour les plantes. La connaissance des mécanismes de ces transferts est d'un grand intérêt pour guider le choix des produits à utiliser pour une action déterminée, choix d'engrais, de produits phytosanitaires, d'oligo-éléments... L'assimilation s'effectue par l'intermédiaire des sols et un rôle important est alors joué par les complexes dans lesquels sont engagés des composés provenant des sols tels que les acides humiques et les ions métalliques.

Les acides fulviques, fonctions solubles des acides humiques, sont généralement considérés comme les principaux agents de fixation des ions métalliques contenus dans les sols (1-4). Les principaux sites de coordination sont des groupements carboxyliques, hydroxyles et aminés. Les sucres aminés, les sucres acides (acides uroniques), les phtalates, les salicylates et les dihydrobenzoïates sont souvent proposés dans la littérature comme des modèles représentatifs des sites de complexation des acides fulviques et humiques (3-4).

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux composés sucres aminés, sucres acides et acide salicylique et plus particulièrement à leurs coordinations avec des ions métalliques.

En effet, les ligands retenus présentent d'autres pôles d'intérêt. Ainsi, les sucres aminés qui sont parmi les composés organiques naturels les plus abondants, jouent un rôle important en ce qui concerne le comportement des métaux à l'état de traces dans l'environnement. Le chitosan, polymère des sucres aminés, est employé pour la séparation sélective des métaux de transitions (5). L'acide pectique, dont le monomère constitutif est un sucre acide, est le principal constituant des parois cellulaires des plantes. Les sucres acides et leurs polysaccharides assurent l'élimination des métaux toxiques au sein des organismes et le transport de substance. Enfin, l'acide salicylique est connu pour ses propriétés analgésiques et antipyrétiques.

Parmi les nombreux ions métalliques vitaux pour les plantes, notre choix s'est porté sur le cuivre(II) et l'oxovanadium (IV). Le premier forme des complexes souvent plus stables que les autres métaux. Le second, peu étudié, provient de la réduction du vanadium (V), contenu dans les organismes vivants, par des réducteurs biologiques tels que les sucres. Un autre intérêt de notre choix est que ces deux cations métalliques ont des affinités souvent spécifiques pour les sites de coordination. Le cuivre(II) forme plus facilement des liaisons Cu - N que Cu - O, pour VO(IV) le phénomène est inverse.

Le principal moyen d'investigation pour nos études est la potentiométrie, technique particulièrement adaptée

dans le domaine de la complexation. La spectroscopie électronique, la résonance paramagnétique électronique et le dichroïsme circulaire interviennent en tant que techniques qualitatives et ont été mise en oeuvre en vue d'obtenir des renseignements sur la nature et la géométrie des complexes.

Le premier chapitre apporte l'essentiel des bases théoriques des techniques potentiométrique et spectroscopiques appliquées à la complexation. Une place importante est donnée aux méthodes de traitement des résultats potentiométriques. L'exploitation conduit à proposer la nature, le pourcentage de formation en fonction du pH et la valeur des constantes de formation des espèces formées.

Le deuxième chapitre précise la méthodologie potentiométrique. En effet, même si la potentiométrie apparaît comme une technique simple, il a fallu résoudre d'importantes difficultés expérimentales.

L'étude de la complexation de sucres aminés avec l'ion cuivrique en solution aqueuse à 25°C constitue le troisième chapitre. Nous décrirons successivement les schémas de coordination de trois sucres aminés isomères et de leurs dérivés méthoxylés. La comparaison des résultats conduit à la détermination des sites de complexation.

Le chapitre IV est consacré aux systèmes cuivre (II) - sucres acides et oxovanadium (IV) - sucres acides. Cette études montre la dépendence du pouvoir complexant des sucres acides avec la nature du cation métallique .

Dans le dernier chapitre nous décrirons le système oxovanadium (IV) - acide salicylique. L'exploitation des résultats potentiométriques s'est avérée délicate en raison de la formation d'hydroxydes de vanadium.

CHAPITRE I

BASES THEORIQUES DES TECHNIQUES UTILISEES

Pour l'étude de la complexation des systèmes métal - ligand, nous avons fait appel principalement aux techniques potentiométrique et spectroscopique (spectroscopie électronique, dichroïsme circulaire et résonance paramagnétique électronique). Contrairement à la potentiométrie, les méthodes spectroscopiques sont utilisées de manière qualitative. Elles apportent des renseignements complémentaires sur la nature des liaisons et la géométrie des complexes.

Ce chapitre est consacré à quelques rappels théoriques indispensables tant à la pratique des mesures qu'à leur interprétation.

I - 1 - TECHNIQUE POTENTIOMETRIQUE

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

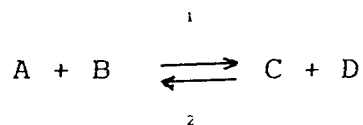
Pour les systèmes ligand - proton, l'électrode de verre est utilisable car son potentiel est lié à l'activité des ions H^+ . Les équilibres ligand - proton - métal peuvent être étudiés en utilisant des électrodes sélectives des ions métalliques, leur emploi est cependant délicat. Il n'existe pas d'électrodes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

La potentiométrie est une technique ancienne mais les progrès des appareillages et surtout le développement des moyens de calcul ont apporté un regain d'intérêt pour cette méthode. Depuis une dizaine d'années, elle est devenue la pièce maîtresse de toute étude d'interaction des ions métalliques et des ligands d'intérêt biologique.

Après quelques rappels, nous verrons les différentes méthodes de calcul utilisées dans notre travail.

I - 1 - 1 RAPPELS

Considérons l'équilibre chimique



les vitesses de réactions s'écrivent

$$V_1 = k_1 a_A a_B \quad (1)$$

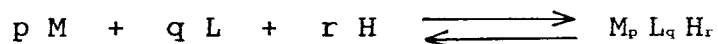
$$V_2 = k_2 a_C a_D \quad (2)$$

à l'équilibre les vitesses sont égales, d'où

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = K \quad (3)$$

K est la constante d'équilibre directement reliée aux activités des réactifs et des produits formés.

De même, l'équilibre de formation d'un complexe entre un métal M et un ligand L peut s'écrire :



Les liaisons de coordination interviennent entre les doublets libres d'électrons du ligand et les orbitales vides du métal. Dans ce cas, les équilibres de déprotonations des ligands subissent des modifications entraînant une variation de l'activité des ions H'. Il est alors possible de suivre la réaction de complexation par lecture du potentiel d'une électrode de verre.

I -1 - 1 - 1 - Concentration et activité

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

$$pH = - \log f [H^+] \quad (4)$$

Le coefficient d'activité f est une fonction de la force ionique I dont les valeurs peuvent être approximées par les relations :

$$- \log f = 0.5 Z^2 \sqrt{I} \quad \text{pour } I < 0.2 \quad (5)$$

$$- \log f = \frac{0.5 Z^2 \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} \quad \text{pour } 0.02 < I < 0.2 \quad (6)$$

dans lesquelles la force ionique

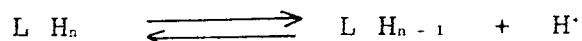
$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (7)$$

C_i , Z_i étant respectivement la concentration et la charge de chaque ion présent en solution.

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

I - 1 - 1 - 2 - Constantes d'acidité

Le ligand est généralement noté L sous sa forme complètement déprotonée. Considérons les systèmes acido-basiques :



Les constantes d'acidité sont définies de manière classique:

$$K_{a_n} = \frac{[L H_{n-1}^-] [H^+]}{[L H_n]} \quad (8)$$

$$K_{a_n}^* = \frac{[L H_{n-1}^-] a_{H^+}}{[L H_n]} \quad (9)$$

K_{a_n} et $K_{a_n}^*$ sont respectivement les constantes d'acidité en terme de concentration et d'activité pour les ions H^+ .

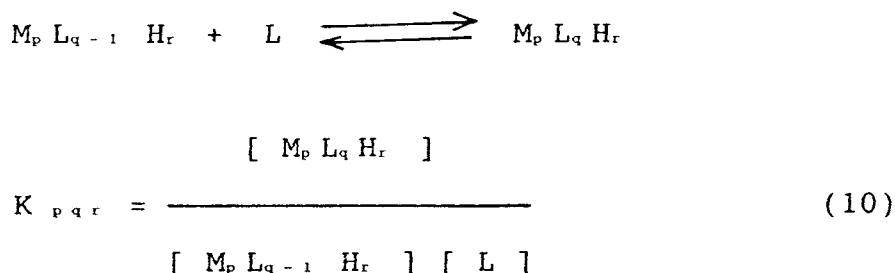
I - 1 - 1 - 3 - Constantes de formation

Comme précédemment, pour un complexe $M_p L_q H_r$, on définit la constante de formation du complexe en terme de concentration β_{pqr} ou en terme d'activité β^*_{pqr} par :

$$\beta_{pqr} = \frac{[M_p L_q H_r]}{[M]^p [L]^q [H]^r} \quad (10)$$

$$\beta^*_{pqr} = \frac{a_{M_p L_q H_r}}{a_M^p a_L^q a_H^r} \quad (11)$$

On définit également la notion de constante intermédiaire K_{pqr} , dans le cas de la formation du complexe $M_p L_q H_r$ par un processus s'effectuant en plusieurs étapes.



La constante de formation représente le produit des constantes intermédiaires de toutes les étapes du processus:

$$\beta_{pqr} = \prod_{i=0}^{i=q} K_{p i r} \quad (12)$$

I - 1 - 2 - PRINCIPE DE CALCUL DES CONSTANTES

Le calcul des constantes de formation β nécessite la connaissance des concentrations des différents ions libres en solution. Ces concentrations sont déterminées à partir des concentrations totales et celles des ions complexés.

Lors de la neutralisation par une base forte de la solution contenant le ligand et l'ion métallique, on peut déterminer la concentration totale des ions métalliques, du ligand, et des ions H^+ ainsi que l'activité des ions H^+ libres (mesure du pH). Dans le cas d'un ligand LH_n possédant n protons titrables et formant des complexes du types $M_p L_q H_r$, pour chaque ajout de base, on aura :

$$[M_{\text{complexe}}] = \sum_{i=0}^p \sum_{j=0}^q \sum_{k=0}^r i \beta_{ijk} [M]^i [L]^j [H]^k \quad (13)$$

$$[L_{\text{complexe}}] = \sum_{i=0}^p \sum_{j=0}^q \sum_{k=0}^r j \beta_{ijk} [M]^i [L]^j [H]^k \quad (14)$$

$$[H_{\text{complexe}}] = \sum_{i=0}^p \sum_{j=0}^q \sum_{k=0}^r k \beta_{ijk} [M]^i [L]^j [H]^k \quad (15)$$

Le calcul des différentes concentrations et des valeurs des constantes de formations nécessite de résoudre un système contenant plus d'inconnues que d'équations.

De nombreux algorithmes (6-15) sont proposés pour déterminer les constantes de formation à partir de données potentiométriques. La diversité des programmes montre la difficulté d'accéder à ces valeurs. Dans notre travail, nous avons utilisé les programmes informatiques suivants : DERIVATION, pH VISUE, pKa SIMPLEX et SUPERQUAD.

I - 1 - 2 - 1 - Programme DERIVATION

Basé sur la méthode de Gran (16,17), ce logiciel permet de déterminer le volume de soude nécessaire à la neutralisation des ions H⁺ en solution. Ce programme détermine les volumes équivalents des titrations à partir des variations de dV/dpH en fonction du volume de soude ajoutée (figure 1).

Au voisinage de l'équivalence, cette fonction est assimilable à deux droites dont l'intersection correspond au volume équivalent. Il est donc possible d'accéder graphiquement à cette valeur avec une bonne approximation.

Une variante de ce programme consiste à segmenter la fonction en plusieurs portions assimilables à des

polynomes du second degré. Cette approche présente l'avantage d'utiliser à l'équivalence une partie plus importante des courbes $dV/dpH = f(V_{NaOH})$.

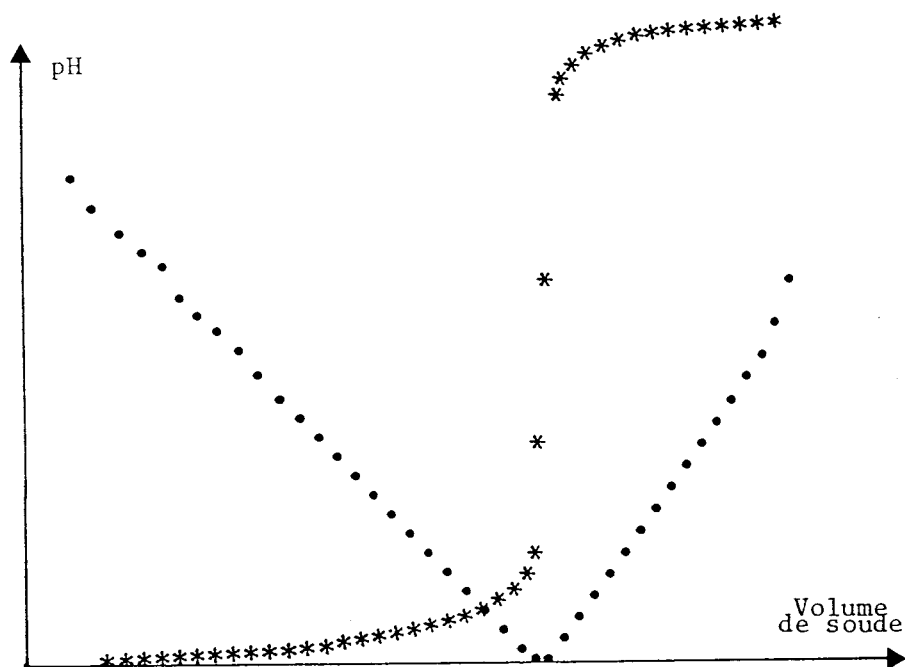


figure 1 - Visualisation de la courbe de dérivation d'une solution d'acide fort

I - 1 - 2 - 2 - Programme pH VISUE

Par comparaison des titrations théoriques et expérimentales d'un acide fort par une base forte, on détermine le produit ionique de l'eau pK_e ainsi qu'un terme correctif γ . Déterminé à des pH très acides ($2 < pH < 3$), se dernier tient compte de la différence entre le logarithme de l'activité et celui de la concentration ainsi que des effets dus aux potentiels de jonctions.

I - 1 - 2 - 3 - Programme pKa SIMPLEX

L'algorithme de ce programme est basé sur la méthode du simplex (18) et repose sur la minimisation des volumes théoriques et expérimentaux de base.

$$R_j = \sqrt{\sum (V_{b \text{ exp}} - V_{b \text{ cal}})^2} \quad (16)$$

l'indice j représente un jeu de paramètres.

$V_{b \text{ cal}}$ est obtenu à partir de :

$$V_{b \text{ cal}} = \frac{\frac{N_a}{D_a} n_a - n_H - XV}{C_b + X} \quad (17)$$

dans cette expression X, N_a et D_a sont définies comme suit:

$$X = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \quad (18)$$

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

$$D_a = 1 + \sum_{n=1}^{n=N-1} \frac{[H^+]^n}{\prod K_{a_n}} \quad (20)$$

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

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

Un simplex est une figure géométrique définie dans un hyper-espace de dimensions égales au nombre de variables

à affiner plus une. Pour deux variables, par exemple, la figure résultante est un triangle. L'objectif de la méthode consiste à diriger le simplexe vers le lieu de l'espace où r_j est minimum. Pour cela, il existe plusieurs règles à respecter :

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

I - 1 - 2 - 4 - Programme SUPERQUAD

De manière général, pour un système où sont en solution :

N_1 moles de métal,

N_2 et N_3 moles de ligand,

N_4 moles de protons apportés par les ligands

N_R moles de protons en excès,

les constantes de formation sont données pour chaque

espèce A par la formule :

$$\beta_A = \frac{C_{\sigma A}}{\prod_i C_{\sigma i}^{q_{Ai}}} \quad (21)$$

où $C_{\sigma A}$ est la concentration de l'espèce A à $\text{pH} = \sigma$, $C_{\sigma i}$ la concentration du réactant i libre ($i = 1, 2, 3$ ou 4) à $\text{pH} = \sigma$ et q_{Ai} les coefficients stoechiométriques de l'espèce A.

Pour une solution contenant 3 réactifs, l'équation générale régissant l'équilibre de N complexes peut se mettre sous la forme :

$$T_{\sigma i} = C_{\sigma i} + \sum_{A=1}^N \beta_A \prod_{i=1}^3 C_{\sigma i}^{q_{Ai}} \quad (22)$$

où $T_{\sigma i}$ est la concentration analytique de l'espèce i définie par :

$$T_i = \frac{N_i}{V^0 + V_{\sigma}} \quad (23)$$

V^0 est le volume initial de la solution et V_{σ} le volume de soude ajouté pour $\text{pH} = \sigma$.

Le programme SUPERQUAD (13) utilise les équations (21) et (22) comme point de départ des calculs. La minimisation porte sur les valeurs des concentrations libres des différentes formes de ligand et simultanément sur les valeurs de leurs constantes de formation. On peut également affiner les quantités initiales de protons et de ligands introduites.

Lors de la détermination des valeurs de β_A et $C_{\sigma i}$, le nombre d'inconnues est supérieur au nombre d'équations, un traitement par moindres carrés non linéaires est utilisé pour résoudre ce système.

Le programme fait une estimation préalable des concentrations en ions libres à partir des valeurs de β_A proposées. Lors des calculs, les valeurs négatives de β_A ne sont pas rejetées. En fin de convergence, l'espèce ayant la plus grande erreur sur β_A , supérieure à la limite fixée, est éliminée. Un nouveau cycle d'itérations commence alors avec les espèces conservées. Un organigramme simplifié du programme SUPERQUAD est représenté sur la figure (2).

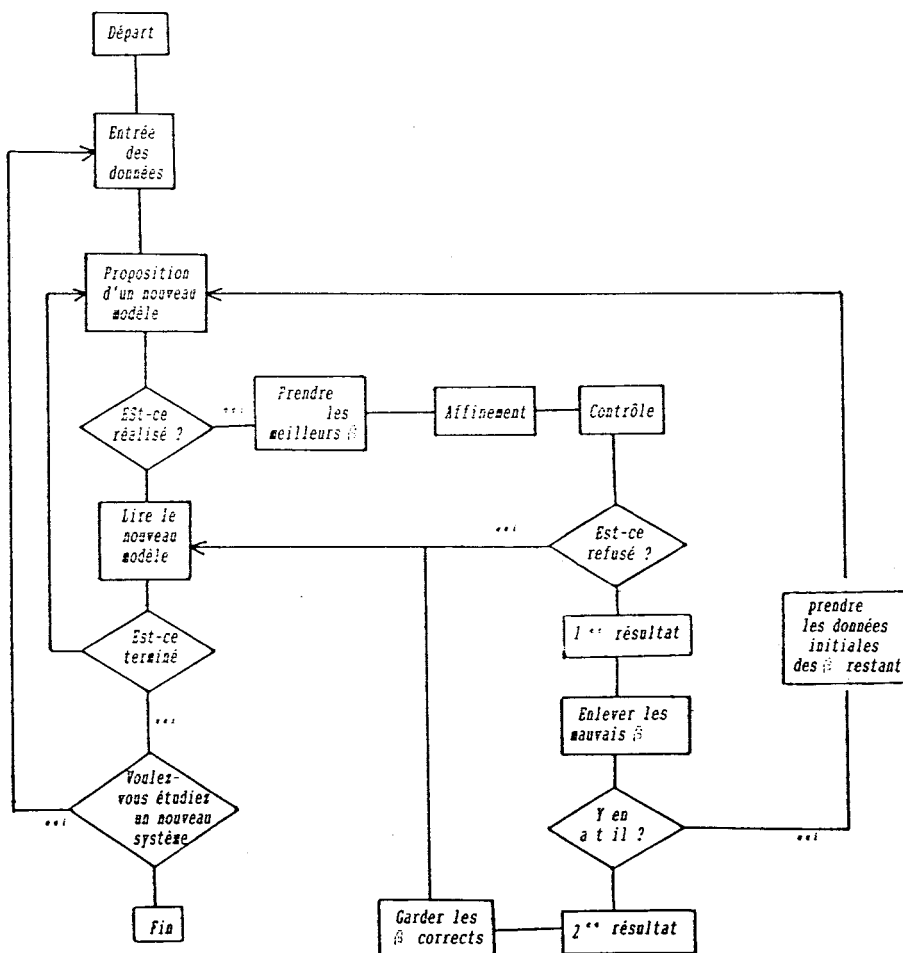


figure 2 - Organigramme des calculs de SUPERQUAD.

I - 2 - TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

I - 2 - 1 - SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les métaux de transition sont caractérisés par la possibilité de peupler leur orbitales atomiques d. Ces orbitales sont au nombre de cinq et sont dégénérées dans l'atome non lié. La fixation des ions métalliques dans une structure moléculaire complexe peut conduire à une levée de dégénérescence.

I - 2 - 1 - 1 - Cuivre (II)

L'atome de cuivre possède 9 électrons dans son orbitale d. Il est classé dans le groupe de symétrie O_h caractéristique des complexes octaédriques (19-20). L'état spectroscopique initial est alors dédoublé en un état triplet t_{2g} et un état doublet e_g (figure 3). L'écart énergétique entre ces niveaux et le peuplement électronique induisent des transitions d-d différentes en intensité et en longueur d'onde.

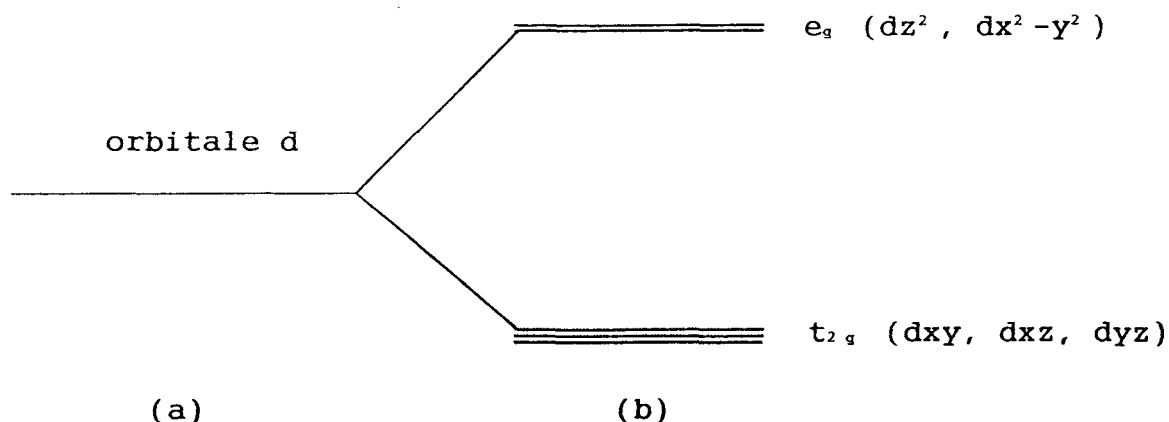
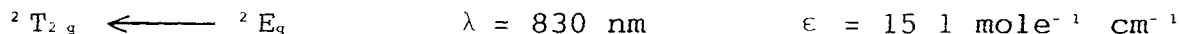


figure 3 - Configurations électroniques de l'ion cuivrique libre (a) et sous l'effet d'un champ octaédrique (b).

Les configurations possibles pour les 9 électrons du cuivre (II) sont (t_{2g}^6, e_g^3) à l'état fondamental, état noté 2E_g , et pour l'état excité, on a (t_{2g}^5, e_g^4) noté $^2T_{2g}$.

Le cuivre a donc une seule transition possible :



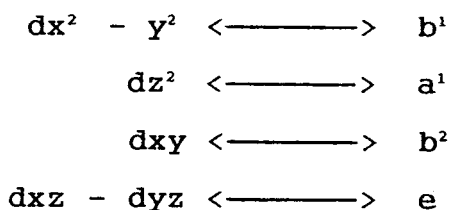
Les transitions par transfert de charge résultent du déplacement d'une charge localisée dans une orbitale du ligand vers une orbitale du métal ou inversement. Ces transitions sont plus énergétiques que les transitions d-d et les coefficients d'absorption molaire sont en général très élevés, de l'ordre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

Les valeurs λ et ϵ sont influencées par la nature des ligands entourant l'ion métallique. Par exemple pour le cuivre (II) la substitution de deux liaisons M - H₂O par M - NH₃ provoque un déplacement de longueur d'onde de la bande d-d de 820 à 670 nm (20).

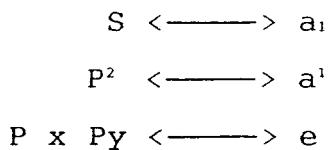
I - 2 - 1 - 2 - Vanadium (IV)

Les composés du vanadium (IV) contenant le groupe VO présentent un spectre électronique très différent des autres dérivés de V(IV). En effet, la présence de la double liaison donne à l'oxyde une structure moléculaire.

Le complexe le plus symétrique de l'oxovanadium VO L₅ possède une symétrie moléculaire C_{4v}. Les orbitales atomiques du métal sont transformées en orbitales moléculaires :



même pour l'atome d'oxygène la transformation se fait selon:



pour VO L₅, l'application des règles de sélection du dipole électronique dans la symétrie C_{4v} conduit à trois transitions (figure 4) :

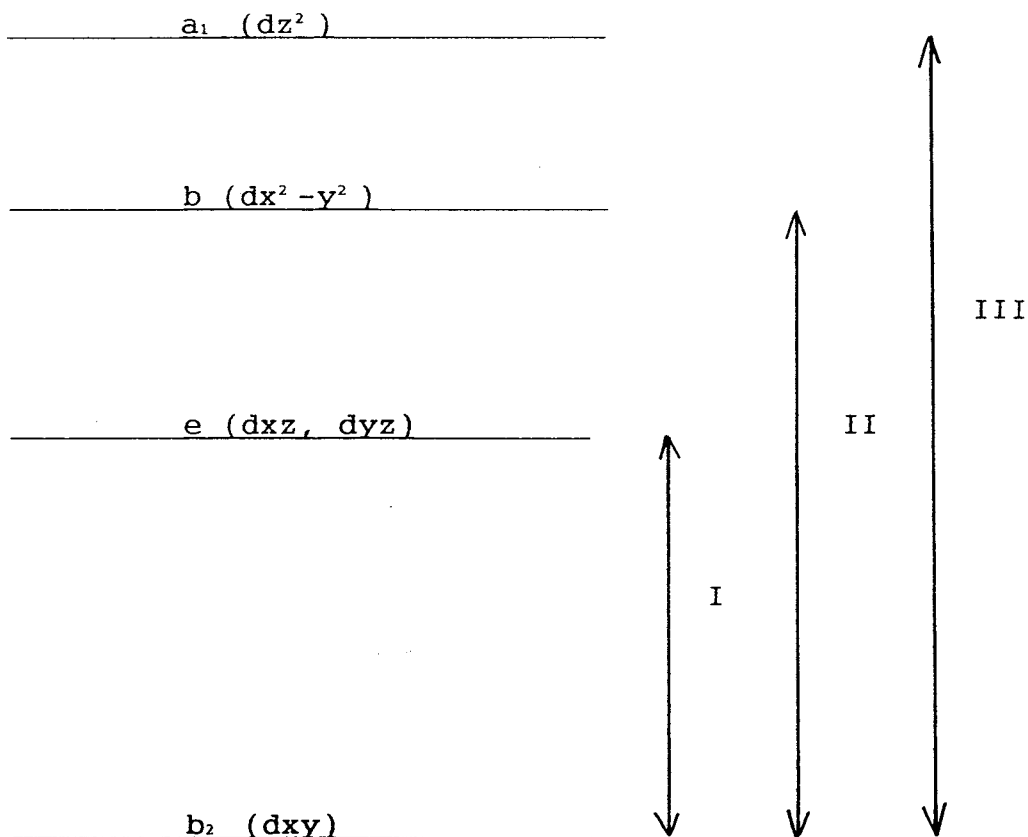
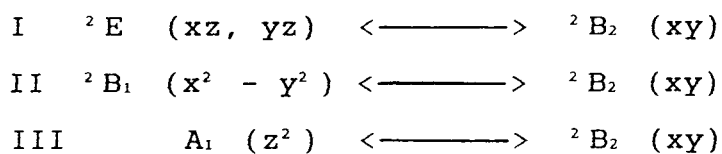


figure 4 - Configuration électronique des orbitales moléculaires de l'ion VO²⁺ dans la symétrie C_{4v}.

A ces transitions correspondent sur le spectrogramme trois bandes (figure 5). Les deux premières (I, II) à 745 nm et 617 nm se trouvent dans une même enveloppe. La troisième (III) à 320 - 440 nm est souvent cachée par la traînée d'une raie intense dans le proche ultraviolet (19 - 21).

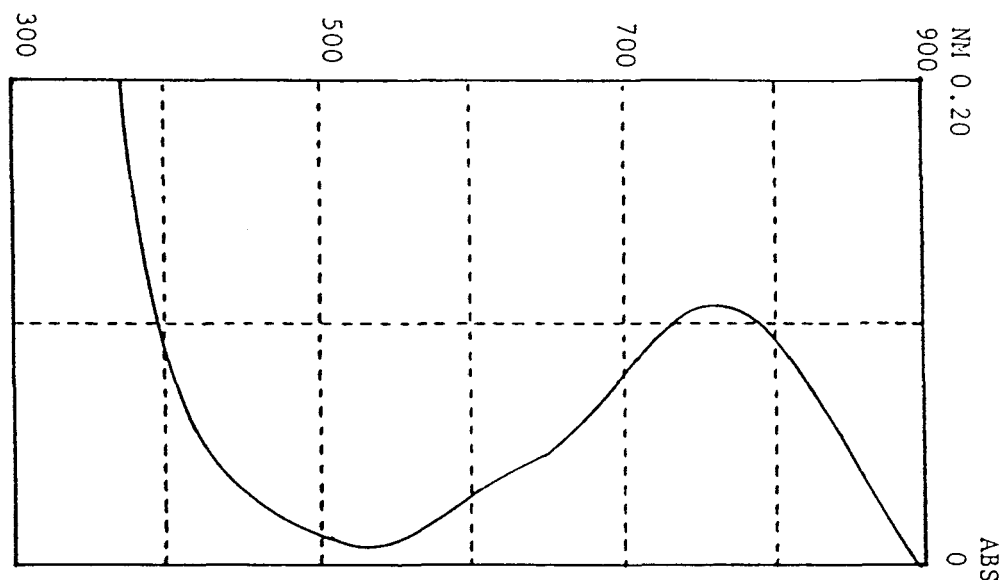


figure 5 - Spectre d'absorption de $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ en milieu acide.

Il est à noter que les spectres électroniques de certains complexes ont quatre bandes de transition. Dans un état de symétrie plus faible $^2E(xz - yz)$ subit une levée de dégénérescence (21).

I - 2 - 2 - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

La résonance paramagnétique électronique permet la détection des phénomènes paramagnétiques propres aux électrons célibataires (22). Cette technique s'applique par conséquent à l'étude de la complexation des métaux de transition possédant un électron célibataire comme Cu(II) et

VO(IV). Nous nous limiterons à rappeler brièvement le principe de la spectroscopie RPE.

Le moment magnétique $\vec{\mu}_e$ d'un électron s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{\mu}_e = - g_e \beta \vec{S} \quad (24)$$

ou g_e est le facteur spectroscopique de l'électron libre ($g_e = 2.0023$), β le magnéton de Bohr et S le vecteur spin électronique.

Sous l'action d'un champ magnétique d'amplitude \vec{H} , les moments magnétiques s'orientent selon la direction de \vec{H} , de façons parallèles et antiparallèles. Dans ces conditions, l'énergie d'un moment magnétique \vec{E} est :

$$\vec{E} = - \vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (25)$$

Pour un électron, S prend les valeurs $+ 1/2$ ou $- 1/2$. La différence entre ces deux états de spin est donc :

$$\Delta E = g_e H \beta \quad (26)$$

Lorsque l'échantillon est placé dans un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , les niveaux d'énergie des électrons célibataires entrent en résonance avec le rayonnement de telle sorte que :

$$h\nu = g_e H \beta \quad (27)$$

De façon générale, on travaille avec des électrons engagés dans un environnement moléculaire et ayant une symétrie donnée. L'électron est alors caractérisé par un facteur spectroscopique g différent de g_e :

$$g = h\nu / H_r \beta \quad (28)$$

H_r est le champ magnétique résonant pour la fréquence .

L'étude de g nous renseigne sur la symétrie et la nature des ligands complexant l'ion métallique.

g est la résultante de trois paramètres g_x , g_y , g_z .

Expérimentalement, le champ magnétique est placé de façon à être colinéaire à l'un des axes (0, par

convention). Dans ce cas nous avons pour une symétrie axiale:

$$\begin{aligned} g_x &= g_y = g_{\perp} \\ g_z &= g_{\parallel} \end{aligned} \quad (29)$$

Si le nombre de spin nucléaire I n'est pas nul, il existe une interaction électron-noyau dite hyperfine. Ce couplage a pour effet de diviser chaque sous-niveau électronique en $2I + 1$ sous-niveaux nucléaires. En accord avec les règles de sélection $S = \pm 1$ et $I = 0$, on observe $2I + 1$ raies. L'écartement entre deux raies consécutives a pour valeur A . Comme le facteur g , A est la résultante de trois paramètres:

$$\begin{aligned} A_x &= A_y = A_{\perp} \\ A_z &= A_{\parallel} \end{aligned} \quad (30)$$

La détermination des paramètres spectroscopiques g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} , A_{\perp} est riche d'informations pour l'étude de la complexation d'ions métalliques.

Dans le cas de l'ion Cu(II) ($S = 1/2$, $I = 3/2$) la structure hyperfine se concrétise par 4 raies équidistantes (figure 6). En solution aqueuse, A_{\parallel} varie de $168,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ à $175 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et g_{\parallel} de 2.235 à 2.223 suivant que Cu(II) est lié à un ou deux atomes d'azote (23). Pour l'ion VO(IV) ($S = 1/2$, $I = 7/2$), on observe 8 raies (figure 7).

I - 2 - 3 - DICHROISME CIRCULAIRE

Une onde électromagnétique linéairement polarisée peut être considérée comme la résultante des deux composantes gauche et droite circulairement polarisées. Lorsque cette onde traverse un milieu contenant des chromophores optiquement actifs, l'indice de réfraction des deux composantes diffère, entraînant une rotation du plan

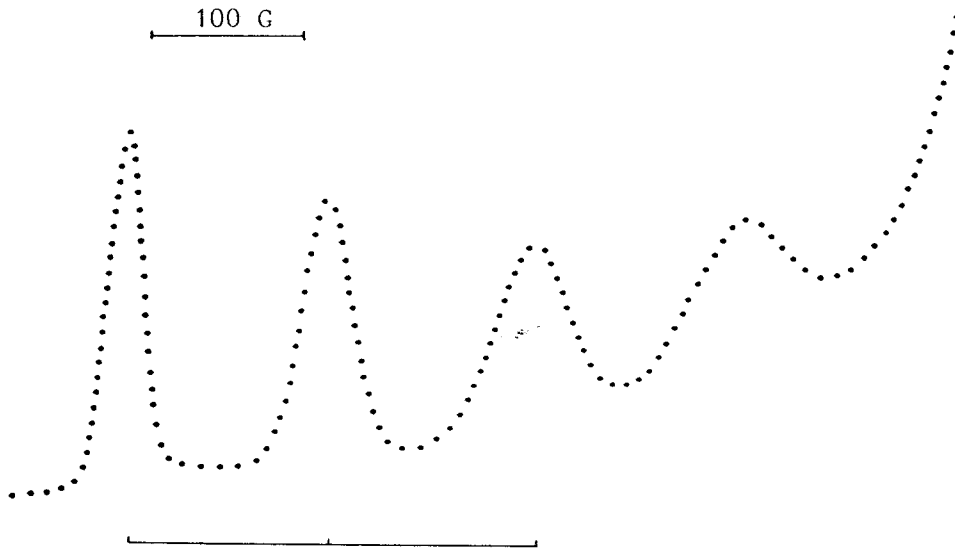


figure 6 - Spectre R.P.E de $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ à 77 K,
en milieu acide.

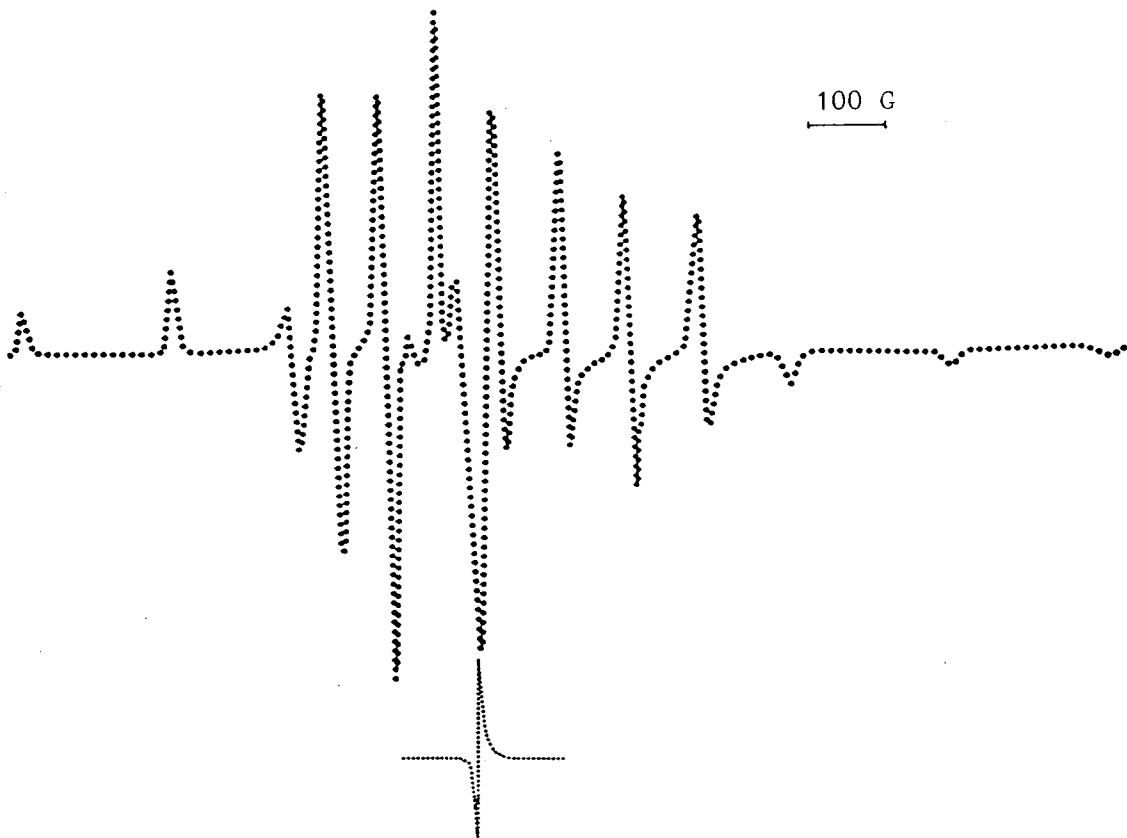


figure 7 - Spectre R.P.E. de $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ à 77 K,
en milieu acide.

θ s'exprime en degrés cm^{-1} décimole $^{-1}$,

c est la concentration de l'échantillon en g l^{-1} ,

l le trajet optique en cm ,

S la sensibilité de l'appareil en mm^{-1} ,

$(A_G - A_D)$ est mesurée sur les spectres en mm .

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

Les deux régions spectrales observées sont celles correspondant aux transitions d-d et aux transitions par transfert de charge. La variation de $\Delta\epsilon$ informe sur l'environnement moléculaire de l'ion métallique (25-27). Un changement de polarité de l'effet Cotton indique une modification dans la structure du métal (27, 24).

CHAPITRE II

METHODOLOGIE

POTENTIOMETRIQUE ET

SPECTROSCOPIQUE

Les résultats potentiométriques sont très dépendants des problèmes d'appareillage. Nous avons effectué une étude minutieuse de tous les éléments et conditions susceptibles d'influencer les résultats expérimentaux. Une part importante de ce chapitre est consacrée à l'appareillage et à la conduite d'une mesure dont nous détaillerons chaque étape.

Le système Ni (II) - Glycine, largement accepté comme système de référence, sert à tester notre appareillage et nos méthodes de calculs.

II - 1 - TECHNIQUE POTENTIOMETRIQUE

II - 1 - 1 - APPAREILLAGE

Les chaînes de mesure comprennent un pHmètre TACUSSEL ISIS 20 000, une burette automatique ELECTROBUREX et une cellule de mesure. L'ensemble est piloté par un ordinateur APPLE IIe (figure 9).

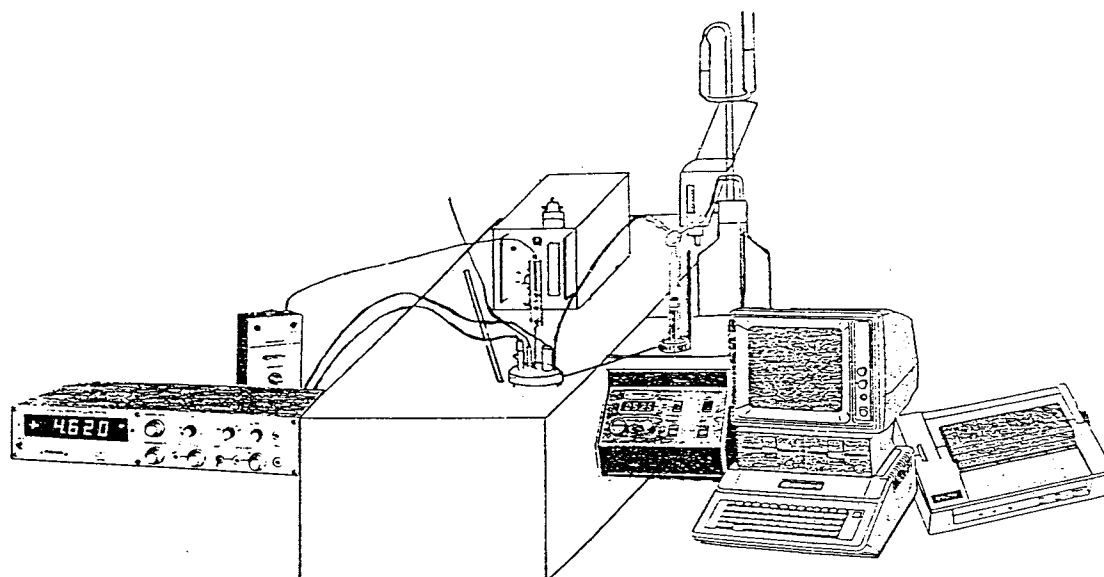


figure 9 - Banc potentiométrique.

Les cellules de mesures (figure 10) sont plongées directement dans un bain d'eau thermostatée à $25^{\circ}\text{C} \pm 0.01^{\circ}\text{C}$. Elles sont recouvertes d'un disque en téflon percé de cinq orifices permettant l'introduction des électrodes de mesure (A) et (B), le système d'agitation (C), l'arrivée d'argon (D) et le capillaire (E) pour les ajouts du titrant stocké dans un flacon maintenu sous atmosphère d'argon. Les électrodes de mesure TACUSSEL sont du type TB/HA pour l'électrode de verre et C_s pour l'électrode de référence au

calomel saturé en KCl. L'agitation est assurée par une hélice en verre entraînée par un moteur asservi à un régulateur de vitesse. Celle-ci est fixée à 2000 tours par minute. Avant son utilisation, l'argon est saturé en eau par barbotage dans une solution saline de même force ionique que celle du titrant. Lorsque la cellule de mesure contient des ions VO(IV), le gaz barbote directement dans la solution afin d'éviter l'oxydation de V(IV) en V(V) en milieu basique (figure 10).

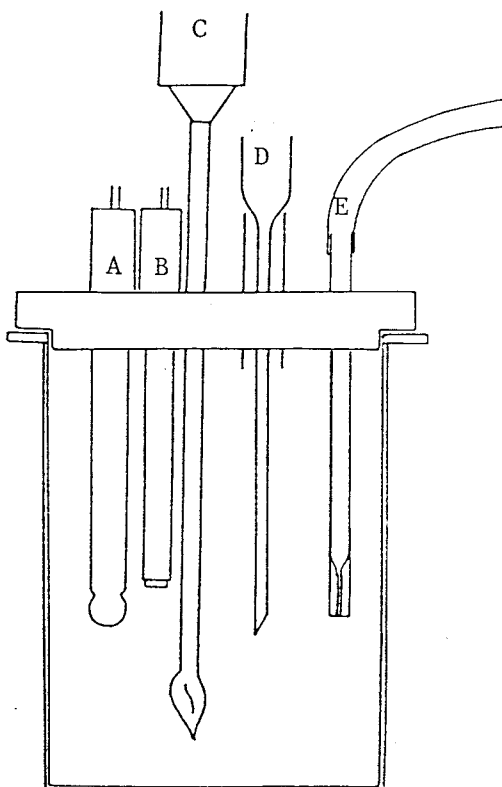


figure 10 - Cellule de mesure potentiométrique.

Lorsque la quantité de produit disponible est faible, nous utilisons une cellule de contenance plus faible (5 cm³). L'électrode double de mesure TACUSSEL est alors du type TCBC 11/HC/§. L'homogénéité de la solution est obtenue par agitation magnétique.

II - 1 - 2 - LES SOLUTIONS

L'eau utilisée pour la préparation de toutes les solutions est désionisée puis distillée deux fois avant d'être récupérée sous atmosphère d'argon. Elle est ensuite stockée sous atmosphère inerte.

Les solutions de soude sont préparées à partir de solution étalon Merck. Dans tous les cas, les titrants sont standardisés par le phtalate acide de potassium. Une étude statistique, basée sur la technique du t de Student (29) détermine le titre des différentes solutions.

$$[\text{NaOH}] = 0.1004 \pm 0.0004 \text{ mole l}^{-1}$$

$$[\text{NaOH}] = 0.1506 \pm 0.0003 \text{ mole l}^{-1}$$

$$[\text{NaOH}] = 1.008 \pm 0.008 \text{ mole l}^{-1}$$

Les mises en solution et la préparation des cellules sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Avant dosage, la force ionique des solutions est ajustée au titre du titrant par addition de sel support NaCl ou KNO_3 de qualité SUPRAPUR.

Les solutions aqueuses de chlorure et de nitrate de cuivre et de nickel sont obtenues par pesées de produits Sigma d'une pureté supérieure à 99,999 %. La dissolution se fait dans l'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 0.996 \cdot 10^{-3} \pm 0.006 \cdot 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$). Le titre exact en métal de ces solutions est déterminé par titration par l'EDTA préalablement standardisé à l'aide du tétraiodate de magnésium, par spectroscopie d'absorption à la torche à plasma ou par électrolyse. On obtient :

$$[\text{CuCl}_2] = 0.200 \pm 0.001 \text{ mole l}^{-1}$$

$$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0.09963 \pm 0.0005 \text{ mole l}^{-1}$$

$$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 0.09923 \pm 0.0005 \text{ mole l}^{-1}$$

La solution de perchlorate de vanadium est préparée par dissolution dans l'acide perchlorique de $1.8 \cdot 10^{-2}$ mole l^{-1} de sulfate de vanadium tétrahydraté. Le vanadium (V) est réduit par l'anhydride sulfureux. Les ions sulfates sont éliminés par addition en quantités stœchiométriques de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Le précipité est filtré. La solution de $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$ obtenue à $1.8206 \cdot 10^{-2}$ mole l^{-1} est maintenue à $\text{pH} < 2$ afin d'éviter toute oxydation du métal.

Les solutions de ligands sont préparées à partir de produits commerciaux ou de synthèse. L'addition d'acide nitrique, chlorhydrique ou perchlorique dans les différentes solutions est parfois nécessaire pour obtenir un pH initial suffisamment faible.

II - 1 - 3 - PRINCIPE DE LA TITRATION

L'organigramme (figure 11) schématise la conduite d'une étude potentiométrique. L'étalonnage des électrodes, le calcul du terme correctif γ et la détermination de la concentration des solutions de ligand constituent des étapes préalables à l'étude des systèmes métal - ligand - proton.

II - 1 - 3 - 1 - Etalonnage des électrodes

Deux solutions tamponnées sont utilisées pour étalonner les électrodes. La première ($\text{pH} = 4.005$) est une solution à 0.05 mole l^{-1} de phtalate acide de potassium. La

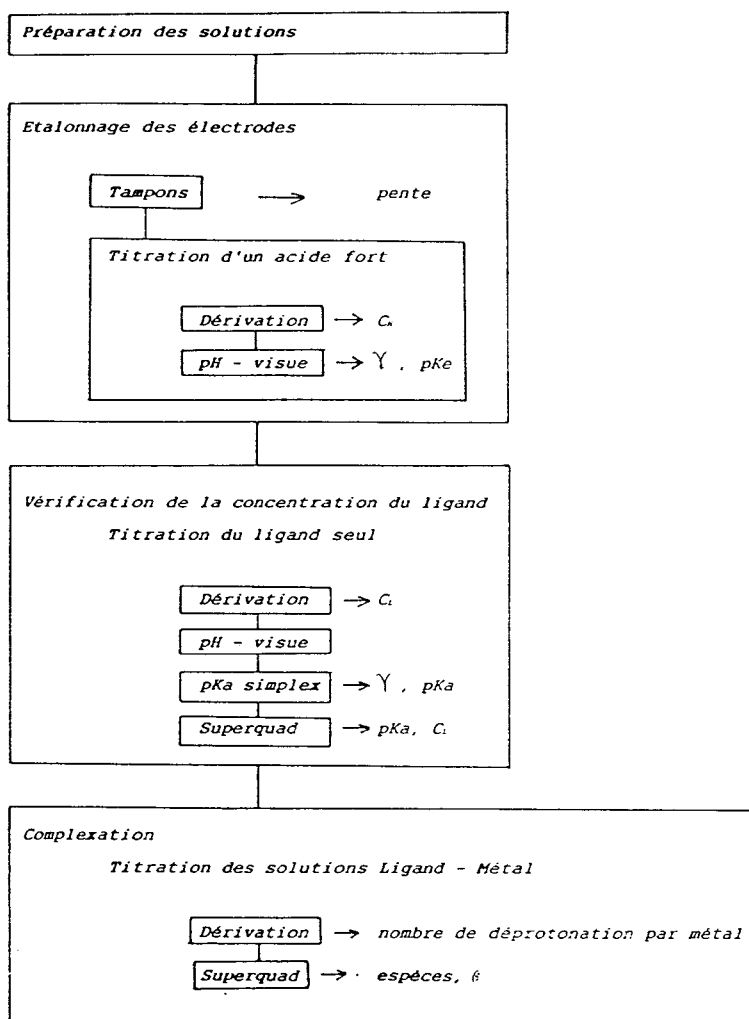


figure 11 - Organigramme d'une étude potentiométrique.

seconde ($pH = 9.180$) contient 0.1 mole l^{-1} de borax. La force ionique des deux solutions est ajustée à 1 mole l^{-1} par ajout de KNO_3 . Les valeurs de pH lues sont acceptées à ± 0.003 unité.

La valeur de pH en terme de concentration pH_c diffère de la valeur lue pH_l . La relation reliant ces grandeurs s'exprime par $pH_l = pH_c + \gamma$. La grandeur γ est liée aux effets de potentiel de jonction et à la différence

entre activité et concentration. Elle est déterminée expérimentalement à partir des courbes de neutralisation d'un acide fort par la base forte NaOH. γ est la différence entre pH_1 et pH_2 pour la zone $3 < pH < 4$ où la réponse de l'électrode est linéaire. Pour toutes les électrodes utilisées le terme correctif γ est calculé avant une série de courbes potentiométriques. Son ordre de grandeur est toujours de 0.02 unité de pH.

II - 1 - 3 - 2 - Contrôle des concentrations des solutions de liqand

Toutes les solutions sont préparées par pesées. Néanmoins, leurs titres sont contrôlés par la méthode de Gran.

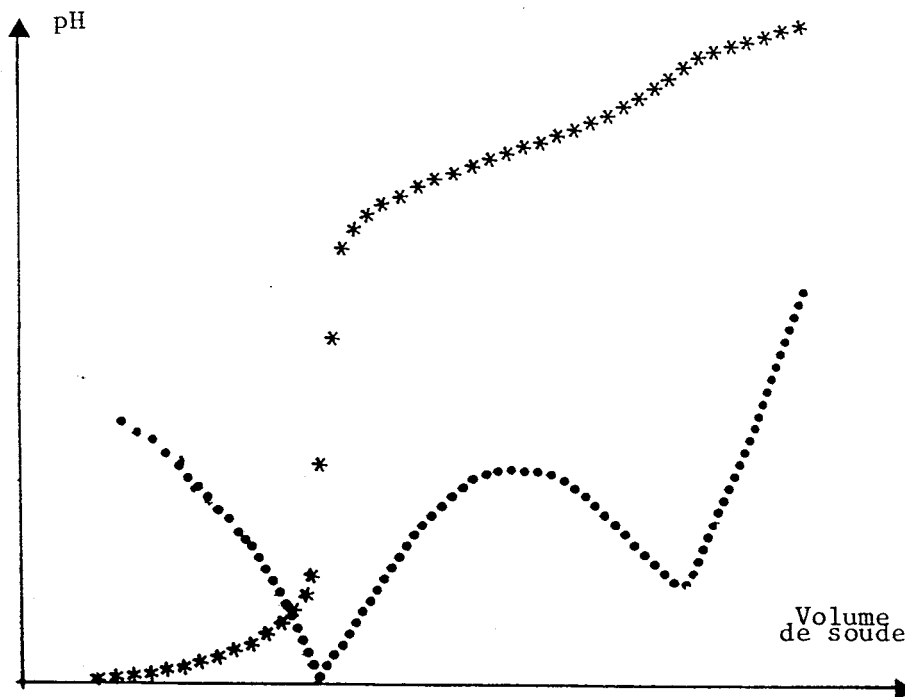


figure 12 - Visualisation de la courbe de dérivation d'une solution de Glycine.

Pour un monoacide, la courbe $\Delta \text{pH} / \Delta V = f(V)$, correspondant à la neutralisation d'une solution de ligand, présente un minimum au volume équivalent. La méthode s'applique aux polyacides ou aux mélanges d'acides à condition que les constantes d'acidité soient suffisamment différentes. La figure (12) illustre le cas d'une solution de glycine neutralisée par NaOH 1M.

La pureté du ligand est vérifiée et calculée en opérant avec différentes dilutions d'une même solution mère.

II - 1 - 3 - 3 - Etude de la complexation

A partir des courbes $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ pour le ligand seul, on détermine la constante d'acidité du ligand et le produit ionique du solvant.

De nombreuses courbes de neutralisation sont ensuite tracées pour différentes concentrations en ligand et métal. Le programme SUPERQUAD, à partir d'espèces proposées et une valeur approchée de β , calcule les courbes de distribution et les constantes de formation. Le choix des espèces retenus est lié au calcul mais également à la compatibilité chimique.

II - 1 - 4 - LE SYSTEME NICKEL (II) - GLYCINE

Ce système a été étudié dans de nombreux laboratoires. Il constitue un excellent repère pour tester les techniques expérimentales et les moyens de calcul. Il fait l'objet d'une recommandation de l'U.P.A.C.

Le tableau (I) résume les données relatives au système nickel (II) - glycine pour nos chaînes de mesure (chaîne A, volume titré = 50 cm³ ; chaîne B, 5 cm³). Les composés très purs, nécessaires à cette étude, sont des produits commerciaux SIGMA. L'exploitation des résultats donne trois complexes : ML, ML₂, et ML₃. La valeur des constantes de formation obtenues pour ces complexes est en bon accord avec les résultats tirés de la littérature (tableau I).

référence	A	B	(10)	(12)	(13)	(30)
β_{110}	5.55	5.65	5.58	5.57	5.63	5.63
β_{120}	10.31	10.35	10.30	10.29	10.43	10.38
β_{130}	13.85	13.73	13.75	13.74	13.99	13.88

Tableau I - Constantes de formation des complexes pour le système Nickel (II) - glycine.

II - 2 - TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

Les spectres UV, RPE et DC sont enregistrés pour différentes valeurs de pH. Les concentrations des solutions de métal sont de $5 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1} . La concentration en ligand dépend du rapport ligand/métal.

II - 2 - 1 - SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

L'étude par spectroscopie électronique est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre KONTRON UVIKON 810P. Les cellules de mesure en quartz ont un trajet optique de 10 mm. L'échantillon, sous argon, peut être introduit automatiquement à l'aide d'une pompe à circulation.

II - 2 - 2 - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Le spectromètre VARIAN E109 à double cavité résonante est utilisé pour les mesures RPE. Il est étalonné avec un échantillon en DPPH (1.1 Diphényl- 2 picrylhydrasyl) pour lequel $g = 2.0028$. Les spectres sont enregistrés à la température de l'azote liquide ou à température ambiante.

Les complexes du cuivre (II) sont étudiés à une fréquence de 9.30 GHz. Le champ est centré sur 3000 G. Le balayage couvre un intervalle de 1000 G.

Les complexes du monoxyde de vanadium sont étudiés à la même fréquence. Le champ est centré sur 3500 G pour un interval de 2000 G.

II - 2 - 3 - DICHROISME CIRCULAIRE

Les spectres dichroïques sont enregistrés sur un dichrographe JOBIN et YVON MARK III piloté par un microordinateur APPLE IIe.

Les cellules de quartz ont un trajet optique de 0.1 et 2 cm. le traitement informatique nous donne directement la valeur de θ .

CHAPITRE III

ETUDE DES SYSTEMES

CUIVRE (II) - SUCRES AMINES

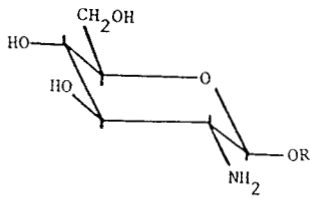
Les sucres aminés et leurs polymères (chitine) sont parmi les composés organiques naturels les plus abondants. Ils sont connus pour être de bons agents complexants vis à vis des ions métalliques avec lesquels ils forment des complexes très stables (5,31-39). Ainsi les dérivés de la chitine et en particulier le chitosan [poly (β -1, 4-D-glucosamine)] sont utilisés pour l'extraction sélective d'ions métalliques en solution aqueuse (5,39).

En raison de leurs propriétés complexantes, les sucres aminés jouent un rôle important dans le milieu naturel. En effet ils sont présents dans les sols associés à d'autres composés organiques tel que les acides humiques (1,2,40). Ils interviennent alors dans le processus d'assimilation des métaux par les plantes. Ils constituent en même temps une partie importante des réserves azotées des sols (41,42).

Malgré l'importance du rôle biologique des sucres aminés, leur comportement d'agents complexants est encore mal connu même pour les sucres simples.

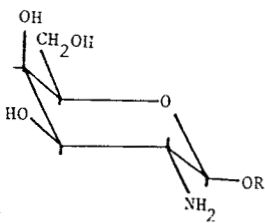
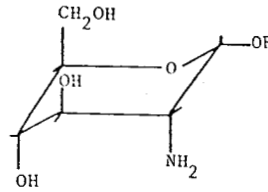
Pour une meilleure compréhension des phénomènes de complexation, nous avons entrepris l'étude de systèmes Cu (II) - sucres aminés en solution aqueuse. Nous avons choisi les trois sucres aminés les plus représentatifs : la D - glucosamine (GLU), la D - galactosamine (GAL), la D - mannosamine (MAN). Comme le groupement hydroxyle en position C(1) doit jouer un rôle important dans la complexation, les dérivés 1 - méthoxylés des trois composés ont été également étudiés : La 1 - méthoxy- D - glucosamine (Me GLU), la 1 - méthoxy- D - galactosamine (Me GAL), la 1 - méthoxy- D - mannosamine (Me MAN). La représentation schématique des six ligands est donnée dans la figure (13) où apparaissent les configurations chaises 4C_1 et 1C_4 pour chacun des sucres. Il est à noter que la forme 1C_4 , qui est théoriquement moins favorisée, peut conduire à des complexes plus stables que 4C_1 et devenir alors prépondérante.

Les sucres aminés étudiés se singularisent par la position de leurs groupements chimiques. La D - glucosamine diffère de la D - galactosamine par la position du groupement hydroxyle en C(4), équatoriale pour la GLU et axiale pour la GAL. La D - mannosamine se différencie de la D - glucosamine par l'orientation du groupement aminé en C(2). MAN et GAL se différencient donc par leurs groupements aminés en C(2) et hydroxylés en C(4).



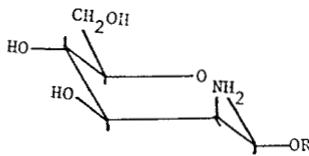
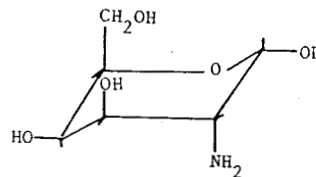
$R = H$, D - GLUCOSAMINE (GLU)

$R = CH_3$, 1 - METHOXY - D - GLUCOSAMINE (Me GLU)



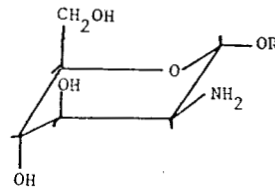
$R = H$, D - GALACTOSAMINE (GLA)

$R = CH_3$, 1 - METHOXY - D - GALACTOSAMINE (Me GAL)



$R = H$, D - MANNOSAMINE (MAN)

$R = CH_3$, 1 - METHOXY - D - MANNOSAMINE (Me MAN)



A

B

figure 13 - Représentation moléculaire des sucres aminés selon les configurations 4C_1 (A) et 1C_4 (B).

Les chlorhydrates de D - glucosamine, D - galactosamine et D - mannosamine sont des produits commerciaux SIGMA. Le chlorhydrate de méthoxy-1 - β - D glucosamine est préparé par la méthode de VISCONTINI et MEIER (43). Les chlorhydrates des deux autres glucosides

méthoxylés sont obtenus par traitement des chlorhydrates de α - D - galactosamine et de α - D - mannosamine avec HCl sec à reflux dans le méthanol pendant 12 heures et recristallisation dans un mélange éthanol - éther de pétrole. Les produits synthétisés sont identifiés par RMN. Le chlorhydrate de méthoxy-1 - D - mannosamine est sous la forme α . Le sel de méthoxy-1 - D - galactosamine est un mélange des deux isomères α et β (respectivement 77 et 23 %). Les données bibliographiques relatives à l'étude des systèmes métal - sucres aminés sont rares et ne concernent que le mélange Cu (II) - D -glucosamine (44-48). Les auteurs admettent généralement l'implication du groupement aminé du sucre dans la coordination avec le cuivre (II). Des divergences apparaissent sur la possibilité de participation du groupement hydroxyle. Seul INAKI et Coll (46) suggèrent l'interaction des fonctions alcools mais aucune description précise des complexes formés n'est donnée.

Dans ce chapitre, nous aborderons successivement les cas des six sucres sous forme d' une étude comparative faite à partir du sucre aminé simple le plus répandu, la D - glucosamine.

III - 1 - Cu (II) - D - GLUCOSAMINE

Les courbes de spectroscopies UV, RPE et $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ sont assez peu différentes d'un sucre à l'autre. Pour cette raison, ces courbes ne seront représentées que dans le cas de la D - Glucosamine, ceci dans le but d'éviter les répétitions inutiles.

La constante d'acidité de la GLU ($\text{pKa} = 7.70$) (tableau II) déterminée par SUPERQUAD est assez proche de la valeur trouvée dans la littérature (48). Elle correspond à la dissociation du groupe aminé du sucre. Dans la zone de pH inférieurs à 11, GLU se déprotone une seule fois et sera considérée comme un ligand LH.

Les courbes de variation du pH en fonction du volume de soude versé, $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$, relatives au système Cu(II) - GLU (figure 14) mettent en évidence des phénomènes de complexation. Dans la zone des pH compris entre 5 et 10, trois espèces distinctes sont formées : $\text{Cu}(\text{GLU})_2$ (1 2 0), $\text{Cu}(\text{GLU})_2\text{H}_2$ (1 2 -2) et $\text{Cu}(\text{GLU})_2\text{H}_3$ (1 2 -3) (figures 15 et 16)

Le complexe ML_2 (figure 15 - tableau II) est la première espèce formée. Elle est majoritaire aux environs de $\text{pH} = 9$ ($\approx 60\%$ à $\text{pH} = 6.8$). Son existence est confirmée par les résultats spectroscopiques. La diminution de l'énergie de la bande de transition d-d du cuivre à 660 nm (figure 17) indique clairement la participation de deux atomes d'azote dans le processus de complexation (49-52). Les mesures de dichroïsme circulaire (figures 18 et 19 - tableau II) montrent principalement deux effets Cotton, l'un à 620 nm ($\Delta\epsilon = 0.011 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) et l'autre à 252 nm ($\Delta\epsilon = -0.25 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$). Les spectres RPE (figure 20 - tableau II)

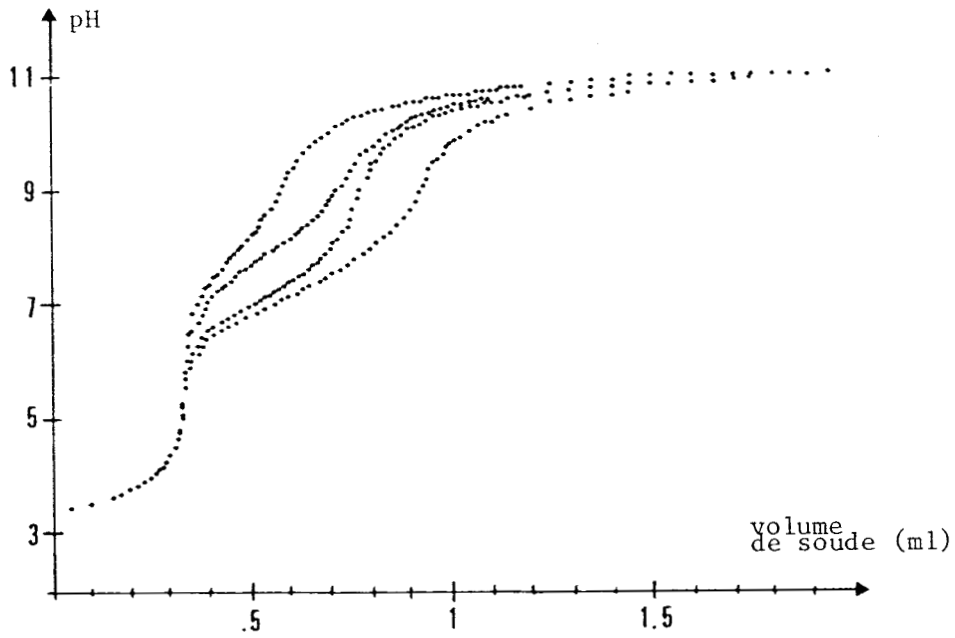


figure 14 - Courbes de neutralisation de GLU en présence de Cu^{2+} à différentes concentrations

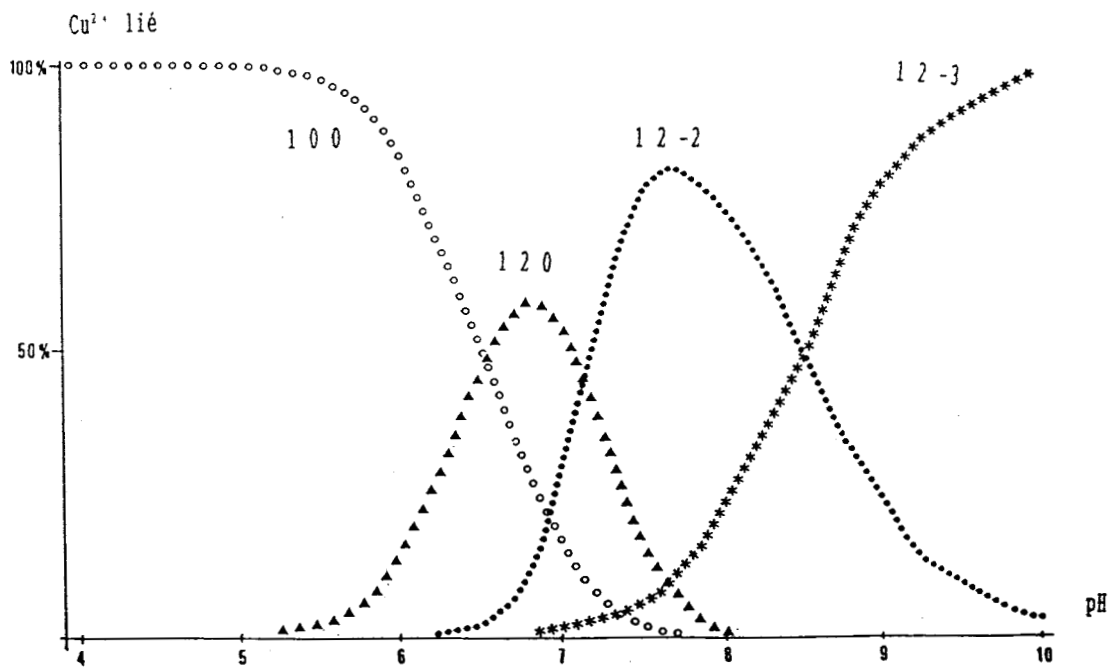


figure 15 - Courbes de Distribution des espèces pour le système Cu^{2+} - GLU

mettent en évidence une espèce de paramètre $g_{//} = 2.317$ et $A_{//} = 175 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Ces résultats confirment la formation de complexes avec deux atomes d'azote liés à l'ion cuivrique (49-53).

La valeur de $\log \beta$ de 9.02 (tableau II) pour l'espèce 1 2 0 est environ une unité plus élevée que celle déterminée pour les espèces monodentées correspondantes dans le système $\text{Cu(II)} - \text{NH}_3$ ($\log \beta_{1 2 0} = 7.6$) (54,55). Elle est par contre considérablement plus faible que celle des complexes ML_2 des acides aminés pour lesquels la complexation se fait par un atome d'azote et un atome d'oxygène (48,49). Ces comparaisons suggèrent, si toutefois elles existent, une faible intervention des groupements hydroxyles spontanée

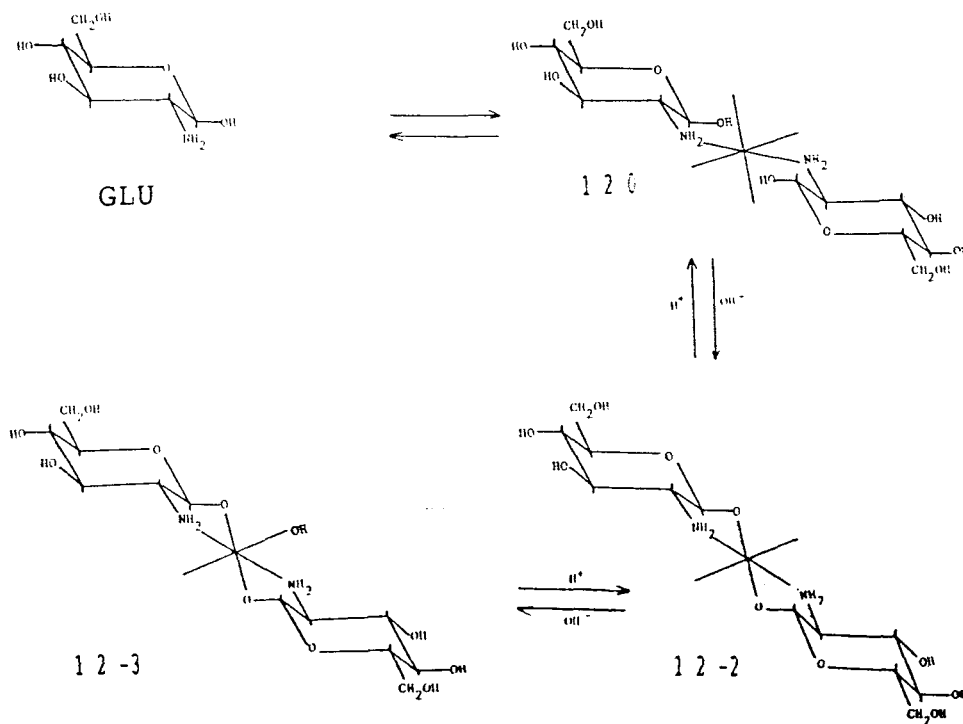


figure 16 - Processus de complexation pour le système $\text{Cu}^{2+} - \text{GLU}$

dans la coordination du métal pour le complexe $\text{Cu}(\text{GLU})_2$.

Au delà de $\text{pH} = 6.5$, une deuxième espèce $\text{Cu}(\text{GLU})_2\text{H}_2$ ($\approx 80\%$ à $\text{pH} = 7.7$) se forme à partir de $\text{Cu}(\text{GLU})_2$ par double déprotonation (figures 15 et 16 - tableau II). Il est vraisemblable de penser que la déprotonation fasse intervenir des groupements hydroxyles du

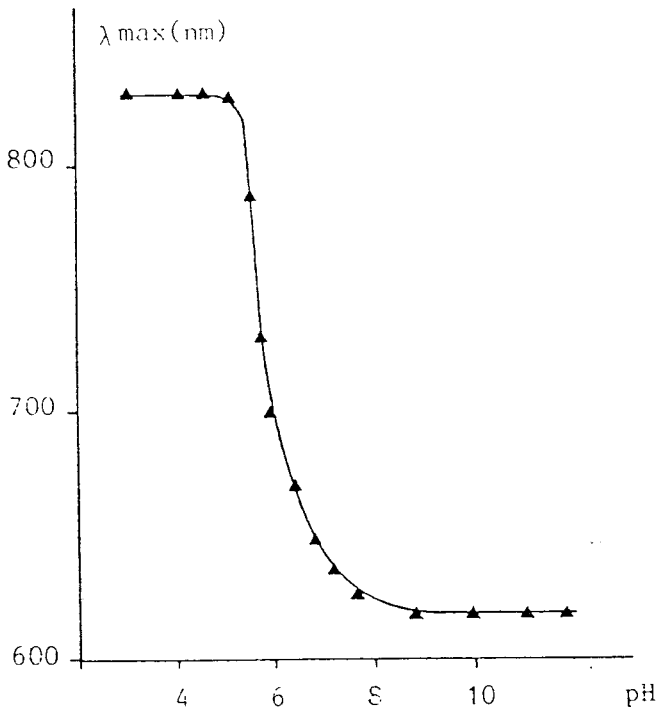


figure 17 - Spectroscopie U.V. du système Cu^{2+} - sucre aminé

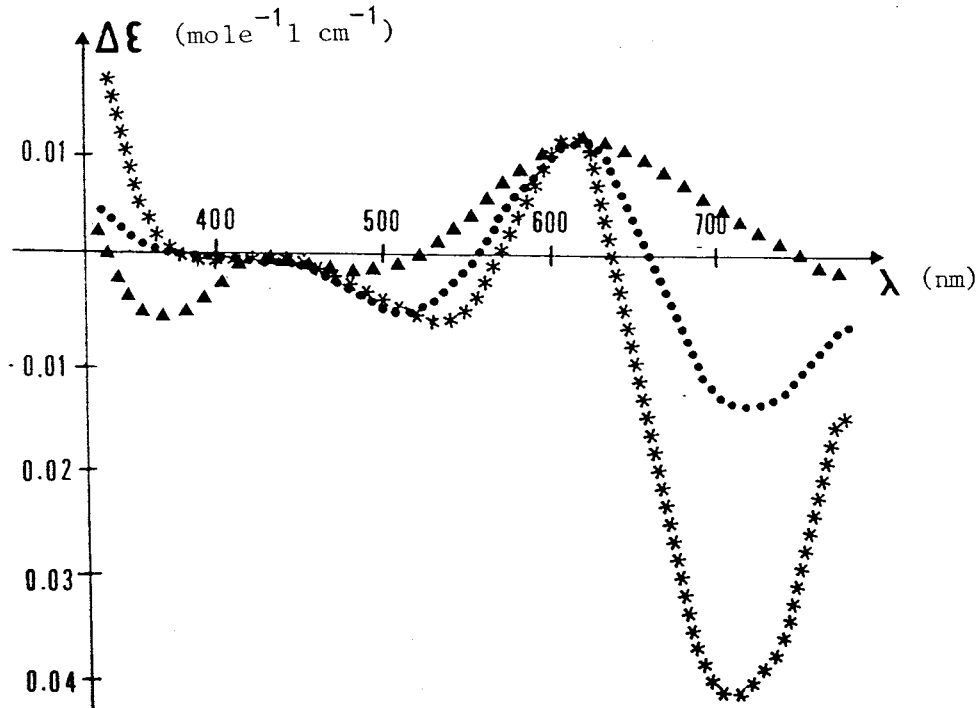


figure 18 - Spectres dichroïques dans la région de la bande d - d du cuivre pour le système Cu^{2+} - GLU à $\text{pH} = 6,50$ (▲) - $\text{pH} = 7,10$ (●) - $\text{pH} = 10,2$ (*)

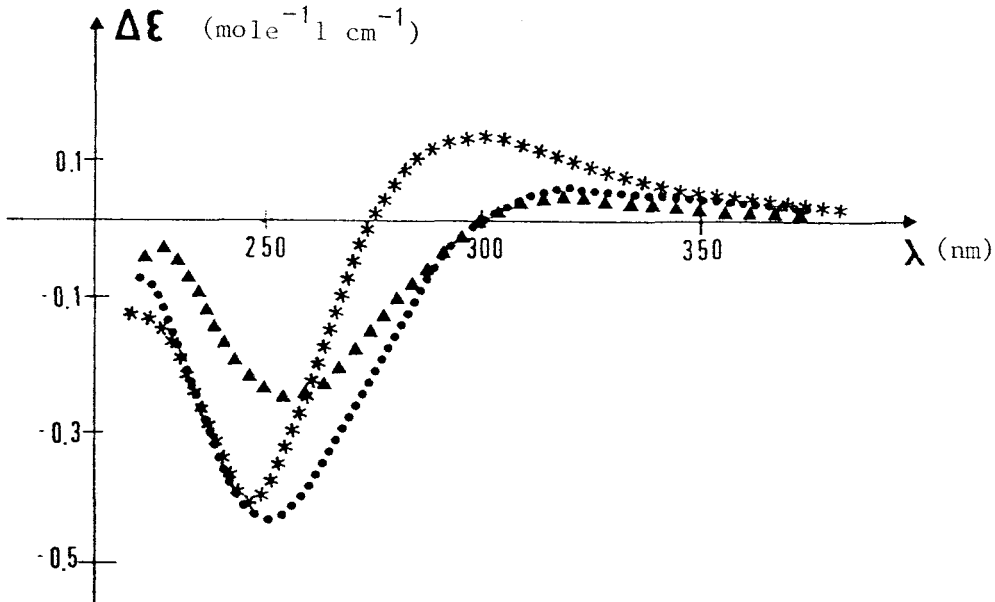


figure 19 - Spectres dichroïques dans la région de transferts de charge pour le système Cu^{2+} - GLU à pH = 6,50 (\blacktriangle) - pH = 7,10 (\bullet) - pH = 10,20 ($*$)

du sucre aminé. L'espèce $1\ 2\ -2$ serait donc un complexe dans lequel deux cycles (N, O⁻) se forment par l'intermédiaire des groupements aminés et hydroxylés déprotonés (figure 16). Les résultats potentiométriques et spectroscopiques confirment assez bien cette hypothèse. La longueur d'onde du maximum de la bande d-d de l'ion Cu^{2+} diminue jusqu'à 620 nm ($\epsilon = 40\ \text{mole}^{-1}\ \text{l cm}^{-1}$) (figure 17). La variation des paramètres spectroscopiques R.P.E ($g_{//} = 2.255$ et $A_{//} = 196\ 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$) de l'espèce formée (figure 20 - tableau II) indique une interaction plus forte entre le métal et le ligand (49,52,53).

La participation des groupements hydroxyles de GLU est clairement montrée par les changements remarquables des spectres dichroïques entre pH ≈ 7 (ML_2) et pH ≈ 8 (ML_2H_{-2}). La formation de l'espèce $1\ 2\ -2$ est concrétisée par l'apparition d'effets Cotton négatifs intenses à 720 nm

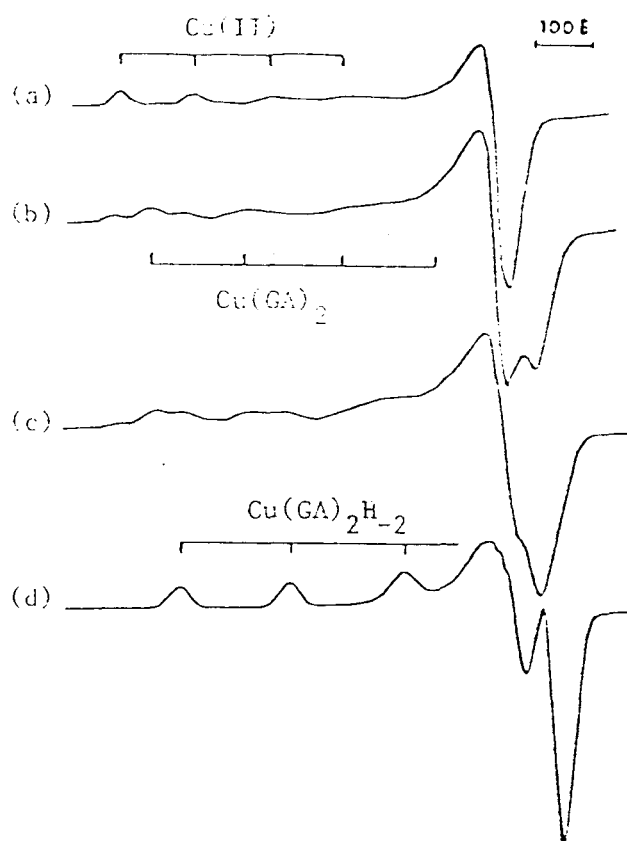


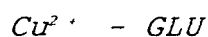
figure 20 - Spectres RPE des systèmes Cu^{2+} - sucre aminé
à $\text{pH} = 4,51$ (a) - $\text{pH} = 6,82$ (b)
- $\text{pH} = 7,15$ (c) - $\text{pH} = 8,48$ (d)

($\Delta\epsilon = -0.013 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) (figure 18 - tableau II). L'effet positif à 620 nm ($\Delta\epsilon = 0.011 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) reste présent dans toute la gamme de pH étudiés. Dans la zone des transferts de charge, l'apparition de l'espèce $\text{Cu}(\text{GLU})_2\text{H}_2$ est accompagnée d'effets Cotton négatifs centrés à 242 nm ($\Delta\epsilon = +0.44 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$). Ces effets peuvent être attribués aux transitions de transferts de charge $\text{NH}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$.

Les importantes variations des effets Cotton sont probablement la conséquence de réarrangements survenant lors du processus de déprotonation $\text{ML}_2 \rightarrow \text{ML}_2\text{H}_2$ avec formation de deux cycles (N, O⁻) à cinq chaînons. La formation de l'espèce $\text{Cu}(\text{GLU})_2\text{H}_3$, prédominante au delà de $\text{pH} = 8.5$ ($\approx 100\%$ à $\text{pH} = 10$) n'apporte pas de changement notable dans

espèces M L H	potentio log β	RPE		DC	
		g _r	A _r (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	λ (nm)	($\Delta\epsilon$ (mole ⁻¹ l cm ⁻¹))
0 1 1	7.70				
1 2 0	9.02	2.317	175	620	(+0.011) B+E
				252	(-0.25) N->M
1 2 -2	-5.26	2.255	196	720	(-0.013) B
				620	(+0.011) E1
				518	(-0.005) E2
				242	(-0.44) N->M
1 2 -3	-13.77			708	(-0.042) B
				620	(+0.011) E1
				538	(-0.005) E2
				295	(+0.12) N->M
				242	(-0.41) N->M

Tableau II - Résultats expérimentaux pour le système



les spectres d'absorption UV et RPE. Les spectres dichroïques signalent l'apparition d'effets Cotton positifs vers 295 - 300 nm ($\Delta\epsilon = +0.12$ mole⁻¹ l cm⁻¹). L'espèce 1 2 -3, résulte de la déprotonation de ML_2H_2 par l'intermédiaire soit d'un groupement OH d'une molécule de ligand soit d'une molécule d'eau fixée au métal en position apicale. L'apparition d'effets Cotton à pH basique met en évidence des changements au niveau des molécules de sucre. La formation de ML_2H_3 se fait donc préférentiellement par déprotonation du ligand.

Dans le processus de complexation (figure 16) nous avons choisi arbitrairement de représenter le complexe ML_2H_2 ,

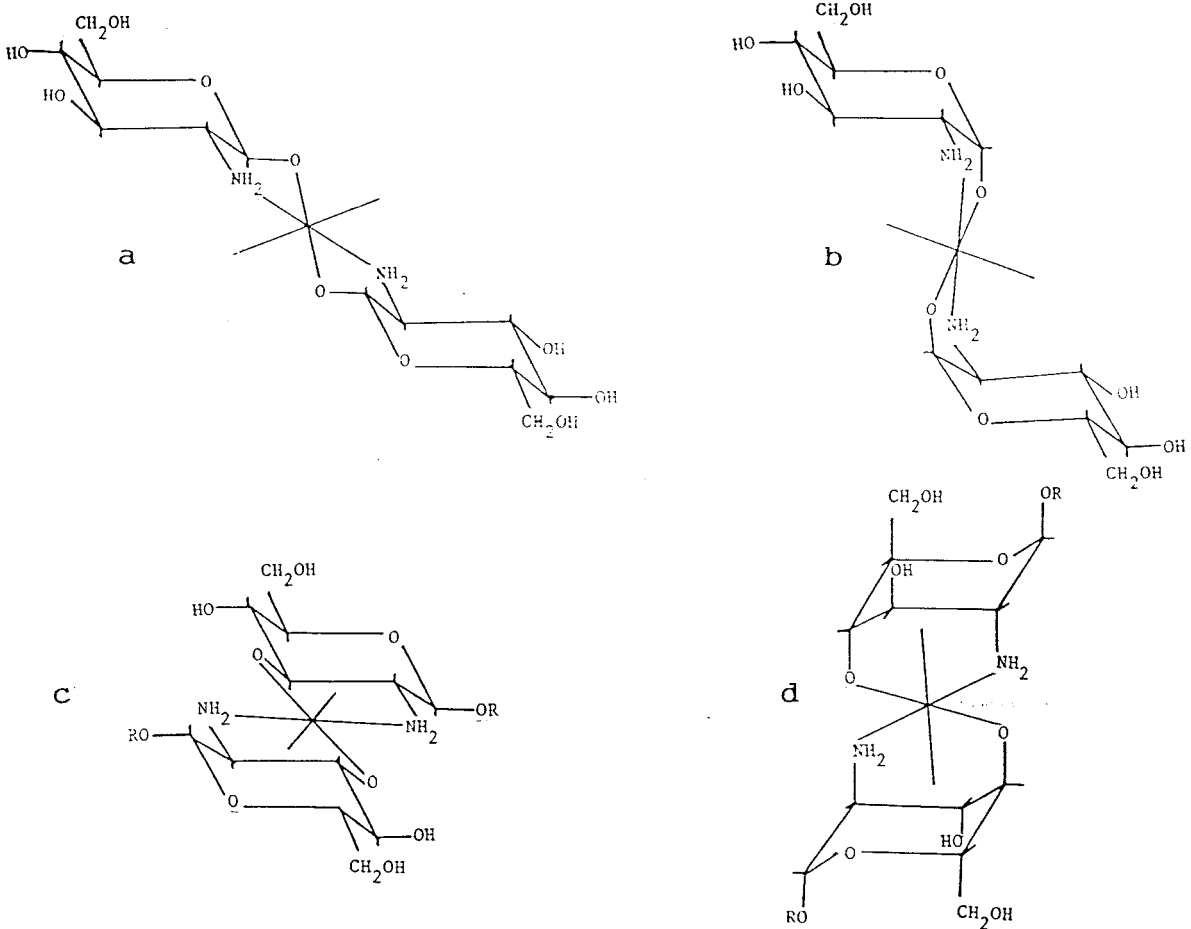


figure 21 - Schémas des différentes structures du complexe $ML_2 H_2$ pour les systèmes $Cu^{2+} - GLU$ (a, b, c, d) et $Cu^{2+} - Me GLU$ (c, d)

en faisant participer le groupement hydroxyle déprotoné $O^-(1)$ en position β . Cependant, quatre possibilités plus ou moins favorisées existent. Il s'agit des groupements OH fixés en C(1) position α et β , C(3) et C(4) (figure 21).

Les groupements hydroxyles en position C(1), fonction réductrice du sucre, se déprotonent plus facilement que les autres. Dans ce cas, on forme un complexe $Cu(GLU)_2 H_2$ contenant deux cycles stables (N, $O^-(1)$) à cinq chaînons. La participation des groupements OH en position C(3) conduit également à deux cycles à cinq chaînons (N, $O^-(3)$). Mais il existe alors une tension au niveau des cycles et une légère déformation de la structure plan carré de l'ion cuivrique. L'utilisation du groupement hydroxyle déprotoné $O^-(4)$

implique que le sucre soit dans une configuration chaise moins favorable 1C_4 . Le complexe $1\ 2\ -2$ contient alors deux cycles ($N, O(4)$) à six chaînons thermodynamiquement beaucoup moins stables que ceux en cinq. Les deux molécules de sucres forment alors une cage autour de l'ion $Cu(II)$ et leurs positions entraînent des phénomènes d'attraction par interaction de l'oxygène du cycle. Mais cet effet stabilisant est négligeable devant le peu de stabilité des cycles à six chaînons.

En conclusion, la D - glucosamine se complexe avec les ions cuivriques par la fonction aminée (ML_2) puis par NH_2 et O^- (ML_2H_2). Pour l'espèce $1\ 2\ -2$ le deuxième site de complexation le plus favorable est le groupement hydroxyle déprotoné en position C(1). Il n'est pas possible d'exclure totalement les sites $O^-(3)$ et $O^-(4)$ mais leur participation doit certainement être faible.

III - 2 - Cu(II) - 1 - METHOXY β -D -GLUCOSAMINE

La constante d'acidité ($pK_a = 7,69$) de la 1 -méthoxy β - D -glucosamine est à peu près la même que celle obtenue pour la D - glucosamine (tableau II). La courbe de distribution des espèces (figure 22) montre l'existence de trois espèces majoritaires $Cu(Me\ GLU)$ ($\approx 30\ %$ à $pH = 6,6$) $Cu(Me\ GLU)_2H_{-1}$ ($\approx 70\ %$ à $pH = 7,7$) et $Cu(Me\ GLU)_2H_{-2}$ ($\approx 100\ %$ à $pH = 10$) et d'une espèce minoritaire $Cu(Me\ GLU)_2$ dont la proportion reste toujours inférieure à $10\ %$. Les résultats spectroscopiques (tableau III - figures 24 et 25) confirment l'existence des trois espèces majoritaires.

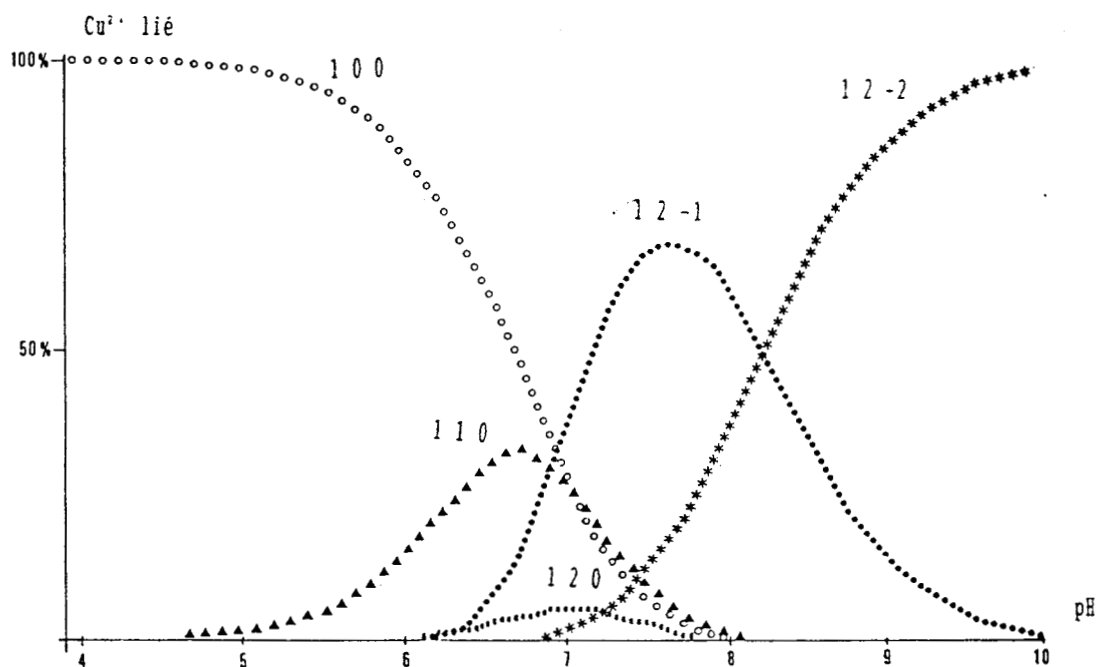


figure 22 - Courbes de distribution des espèces
pour le système Cu^{2+} - Me GLU

La principale différence entre les deux systèmes $\text{Cu(II)} - \text{Me GLU}$ et $\text{Cu(II)} - \text{GLU}$, réside dans l'existence des deux espèces majoritaires Cu(Me GLU) et $\text{Cu(Me GLU)}_2\text{H}_{-1}$ non détectées dans le cas de la D - glucosamine. Seul le complexe majoritaire $\text{CuL}_2\text{H}_{-2}$ est commun aux deux systèmes.

L'encombrement stérique du groupement OCH_3 , plus important que celui de OH , diminue la réactivité du sucre méthoxylé en rendant moins accessible la fonction amine. La formation de l'espèce 120 est moins favorisée que celle de 110 en milieu acide (figure 22).

Les constantes de formation $\log \beta_{1,2,0} = 7,52$ et $\text{Log } \beta_{1,2,-2} = -6,85$ (tableau III) pour Me GLU sont environ deux unités plus faibles que celles des espèces correspondantes pour GLU. L'intervention des groupements hydroxyles non déprotonés dans le complexe Cu(Me GLU)_2 est moins importante que pour Cu(GLU)_2 . De plus $\text{Cu(Me GLU)}_2\text{H}_{-2}$ apparaît pour des

valeurs de pH plus élevées que pour $\text{Cu}(\text{GLU})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (maximum à $\text{pH} = 10$ pour Me GLU et 7,8 pour GLU). La formation de $\text{CuL}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ semble donc moins facile dans le cas de Me GLU, ce qui explique que $\text{CuL}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ devienne une espèce majoritaire aux environs de $\text{pH} = 7,5$.

Dans le complexe $\text{Cu}(\text{Me GLU})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figure 21), comme dans le cas de la D - glucosamine, chaque molécule de ligand est liée à l'ion métallique par deux cycles (N, O⁻). L'atome d'oxygène lié à l'ion métallique dans les complexes $1/2$ de GLU est, comme nous l'avons vu précédemment, probablement celui du groupement hydroxyle déprotoné en position C(1) qui est bloqué dans le sucre méthoxylé. Aussi les sites de coordination possibles pour $\text{Cu}(\text{Me GLU})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont O⁻(3) et O⁻(4) (figure 21) avec formation de cycles (N, O⁻) respectivement à cinq et six chaînons. La formation des chelates $\text{Cu}(\text{Me GLU})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à partir de O⁻(3) peut sensiblement affecter la planéarité des complexes cuivriques. Les cycles (N, O⁻(3)) en accord avec les modèles moléculaires, présentent une déformation considérable lorsque les deux ligands sont placés dans le plan de coordination de l'ion métallique. La formation de chelates à six chaînons (N, O⁻(4)) semble stériquement plus favorable. Cependant une telle coordination se fait avec la 1 - méthoxy β - D - glucosamine dans une configuration chaise ¹C₄ qui est relativement défavorisée en raison de l'encombrement stérique des deux groupement OCH₃ et CH₂OH en position axiale. Ce même mode de coordination peut introduire des répulsions inter-ligands dans le complexe CuL_2 . Ceci peut expliquer que les espèces CuL soient majoritaires dans la région de plus faibles pH.

Le schéma de coordination de Me GLU est donc différent de celui de GLU. En effet le blocage du groupement

espèces M L H	potentio log β	RPE		DC	
		g ₁₁	A ₁₁ (10 ⁴ cm ⁻¹)	λ (nm)	(Δε (mole ⁻¹ l cm ⁻¹))
0 1 1	7.69				
1 1 0	4.13	2.341	147	640	(+0.018) B+E
				267	(-0.5) N->M
				220	(+0.2)
1 2 0	7.52				
1 2 -1	1.38	2.245	192	740	(-0.022) B
				535	(+0.026) E1
				267	(-0.62)
				220	(-0.44)
1 2 -2	-6.85	2.239	199	698	(+0.015) A
				568	(-0.025) B+E
				305	(+0.85)
				250	(-0.8) N->M
				215	(+0.45)

Tableau III - Résultats expérimentaux du système
Cu²⁺ - Me GLU

hydroxyle en position C(1) réduit à deux le nombre de sites possibles lors de la formation de Cu(Me GLU)₂H₂. Il s'agit de O⁻(3) et O⁻(4), aucun de ces sites ne semble plus favorisé. Cette diminution de possibilités se traduit par des spectres dichroïques plus simples pour Me GLU en milieu basique. On observe principalement des effets Cotton négatifs très intenses centrés sur 568 nm (Δε = -0,25 mole⁻¹ l cm⁻¹) (tableau III - figures 23 et 24).

L'espèce CuL₂H₃ n'existe pas pour le système Cu(II) - Me GLU. Ce résultat peut indiquer que pour la D -

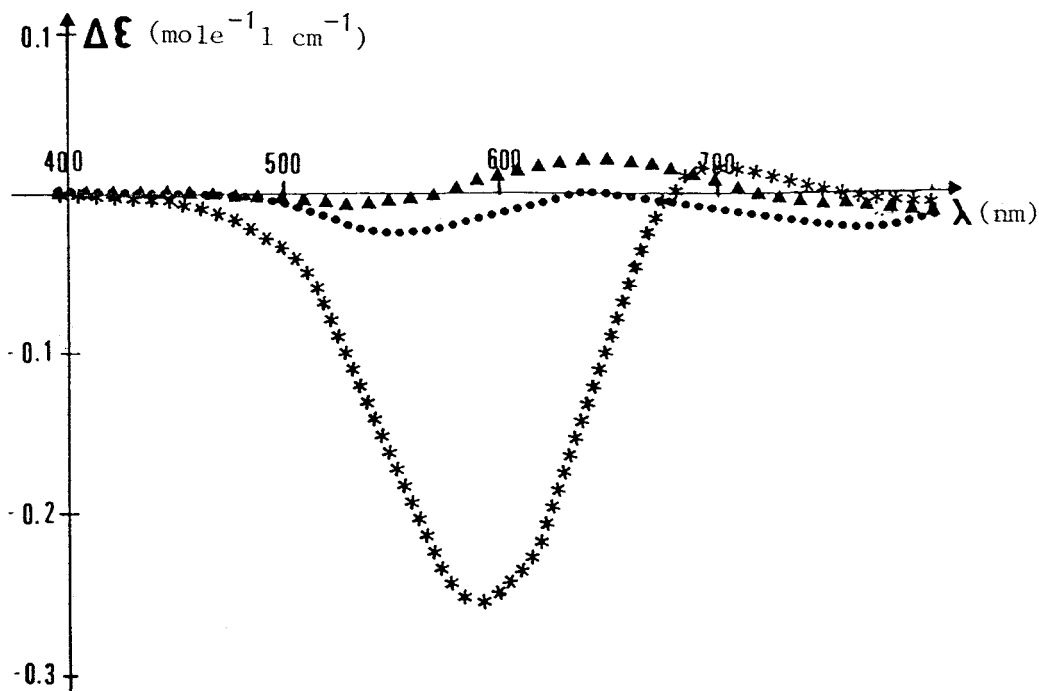


figure 23 - Spectres dichroïques dans la région de la bande $d - d$ du cuivre pour le système $\text{Cu}^{2+} - \text{MeGLU}$ à $\text{pH} = 6,27$ (▲) - $\text{pH} = 6,82$ (●) - $\text{pH} = 8,8$ (*)

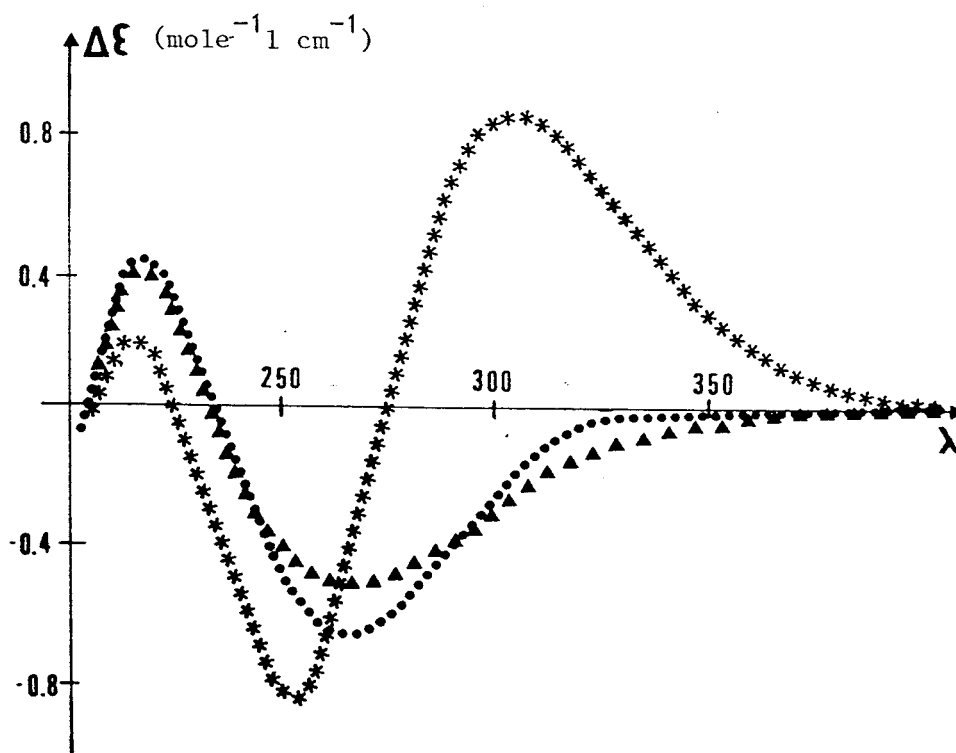


figure 24 - Spectres dichroïques dans la région de transferts de charge pour le système $\text{Cu}^{2+} - \text{MeGLU}$ à $\text{pH} = 6,27$ (▲) - $\text{pH} = 6,82$ (●) - $\text{pH} = 8,8$ (*)

glucosamine le processus de déprotonation conduisant à $\text{Cu}(\text{GLU})_2\text{H}_2$, est plus vraisemblablement dû à un groupement hydroxyle libre d'une molécule de sucre plutôt qu'à une molécule d'eau en position apicale. Il pourrait s'agir du groupement OH(4) qui réagit avec une position apicale de l'ion métallique dans le CuL_2H_2 , pour lequel les deux ligands sont liés en positions équatoriales. Cette interaction est stériquement possible et peut provoquer la déprotonation d'un groupement hydroxyle.

En résumé, dans les complexes $\text{Cu}(\text{Me GLU})_2\text{H}_2$ seuls les cycles (N, O⁻(3)) et (N, O⁻(4)) peuvent se former. Leur formation est moins favorisée que celles des cycles (N, O⁻(1)) pour GLU, ce qui se traduit par les valeurs de constantes de formation plus faibles pour Me GLU.

III - 3 - Cu (II) - D - GALACTOSAMINE

La constante d'acidité de la D - galactosamine ($\log\beta_{011} = 7,84$) est très proche de celles de GLU ($\log\beta_{011} = 7,70$) et de son dérivé méthoxylé Me GLU ($\log\beta_{011} = 7,69$) (tableau II, III).

Pour le mélange Cu(II) - GAL, l'exploitation informatique des données potentiométriques met en évidence cinq espèces (tableau IV - figure 25), alors que seulement trois ont été trouvées pour Cu(II) - GLU. Les espèces 1 1 0 et 1 2 -1 ne sont pas identifiées dans le dernier cas bien que les conditions expérimentales soient les mêmes pour les deux systèmes. Les résultats de spectroscopie RPE (tableau IV) et de dichroïsme circulaire (tableau IV et figures 26 et 27) vérifient l'existence des quatres espèces majoritaires :

1 1 0 ($\approx 15\%$ à pH = 6,4), 1 2 0 ($\approx 30\%$ à pH = 6,6), 1 2 -1 ($\approx 5\%$ à pH = 7,20) et 1 2 -2 ($\approx 90\%$ à pH = 8,90). Les transitions de transferts de charge $\text{NH}_2 \rightarrow \text{Cu(II)}$ sont concrétisées sur les spectres dichroïques par des effets Cotton négatifs très intenses centrés sur 245 nm ($\Delta\epsilon = -1,23 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$). Les solutions basiques présentent des effets Cotton positifs importants entre 570 et 585 nm suivant la nature du complexe formé.

Le complexe CuL est identifié pour GAL et non pour GLU. Sa présence est confirmée par l'étude polarographique (56). La constante de stabilité calculée par polarographie ($\log\beta_{110} = 5,23$) est d'une unité plus élevée que celle présentée dans le tableau (IV). Cette différence est principalement due à une indétermination importante en raison de la faible concentration du complexe.

Les constantes de formation des complexes CuL_2 et CuL_2H_2 sont très proches pour les deux ligands GAL et GLU

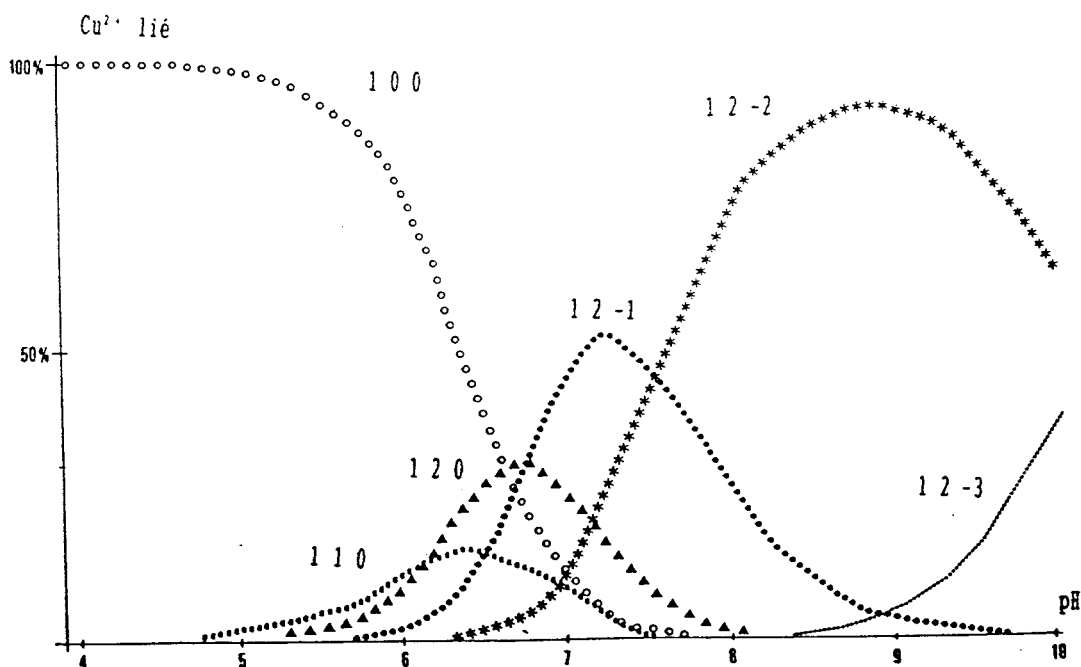


figure 25- Courbes de distribution des espèces
pour le système Cu^{2+} - GAL

(respectivement $\log\beta_{1,2,0} = 9,13$ et $9,02$; $\log\beta_{1,2,-2} = -5,21$ et $-5,26$)(tableau IV). Les modes de coordination sont, semble-t-il, similaires. Dans le complexe $\text{Cu}(\text{GAL})_2$ chaque molécule de ligand est liée à l'ion cuivrique par une liaison $\text{Cu} - \text{N}$, avec intervention de groupements hydroxyles non déprotonés. L'espèce CuL_2H_2 contient deux cycles (N, O^-) à cinq chaînons. Dans le cas de la D - glucosamine on a vu que le site $\text{O}^-(1)$ est le plus favorisé lors de la formation des cycles (N, O^-) sans toutefois éliminer les sites $\text{O}^-(3)$ et $\text{O}^-(4)$. Dans le cas de la D - galactosamine qui diffère de GLU par la position du groupement OH sur le carbone C(4) (OH et H sont inversés), le site $\text{O}^-(4)$ est stériquement défavorisé.

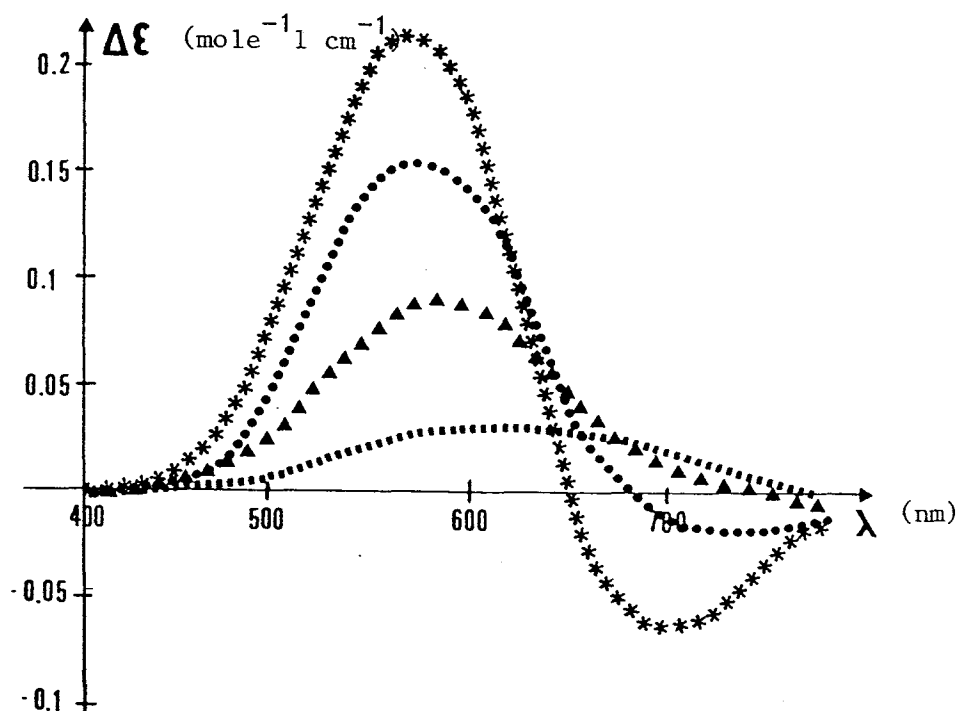


figure 26 - Spectres dichroïques dans la région de la bande d - d du cuivre pour le système $\text{Cu}^{2+} - \text{GAL}$
à $\text{pH} = 5,84$ (■) -
 $\text{pH} = 6,16$ (▲) - $\text{pH} = 6,62$ (●) - $\text{pH} = 7,83$ (*)

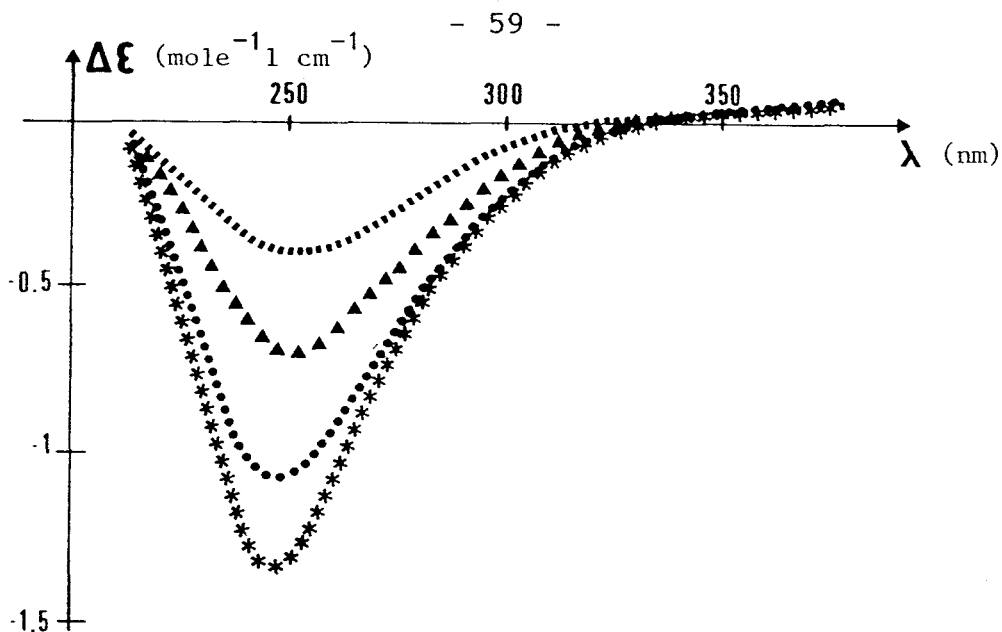


figure 27 - Spectres dichroïques dans la région de transferts de charge pour le système Cu^{2+} - GAL à pH = 5,84 (■) - pH = 6,16 (▲) - pH = 6,62 (●) - pH = 7,83 (*)

Le site $\text{O}^-(3)$ peut toujours participer à la complexation (figure 28).

La déprotonation de l'espèce $1\ 2\ -2$ a été attribuée au groupement hydroxyle en position C(4) pour le système $\text{Cu(II)} - \text{GLU}$. Dans le complexe résultant $\text{CuL}_2\text{H}_{-3}$, l'une des deux molécules de sucres aminés est liée au métal par trois liaisons: $\text{Cu} - \text{N}$, $\text{Cu} - \text{O}^-(1)$ et $\text{Cu} - \text{O}^-(4)$. Le complexe $\text{Cu(GAL)}_2\text{H}_{-3}$ a une constante de stabilité ($\log\beta_{1\ 2\ -3} = -15,44$) plus faible que celle du complexe correspondant pour le ligand GLU ($\log\beta_{1\ 2\ -3} = -13,77$). La participation de $\text{O}^-(4)$ de la D - galactosamine dans l'interaction avec l'ion cuivrique est stériquement moins favorable. On peut supposer qu'un groupement OH autre que C(4)-OH intervient, C(3)-OH par exemple.

En résumé, les modes de coordination des deux sucres aminés GLU et GAL avec l'ion Cu(II) sont assez semblables. Ils diffèrent principalement au niveau de la formation des espèces $1\ 2\ -2$ dans lesquelles le site $\text{O}^-(4)$

espèces			potentio	RPE		DC	
M	L	H	log β	$g_{//}$	$A_{//} (10^{-4} \text{cm}^{-1})$	λ (nm)	$(\Delta\epsilon (\text{mole}^{-1} \text{l cm}^{-1}))$
0	1	1	7.84				
1	1	0	4.20				
1	2	0	9.13	2.313	163	585	(+0.085) B+E
						248	(-0.7) N->M
1	2	-1	2.37			750	(-0.02) A
						579	(+0.152) B+E
						248	(-1.06) N->M
1	2	-2	-5.21	2.243	195	685	(-0.085) B
						570	(+0.185) E
						245	(-1.23) N->M
1	2	-3	-15.44				

Tableau IV - Résultats expérimentaux du système

Cu^{2+} - GAL

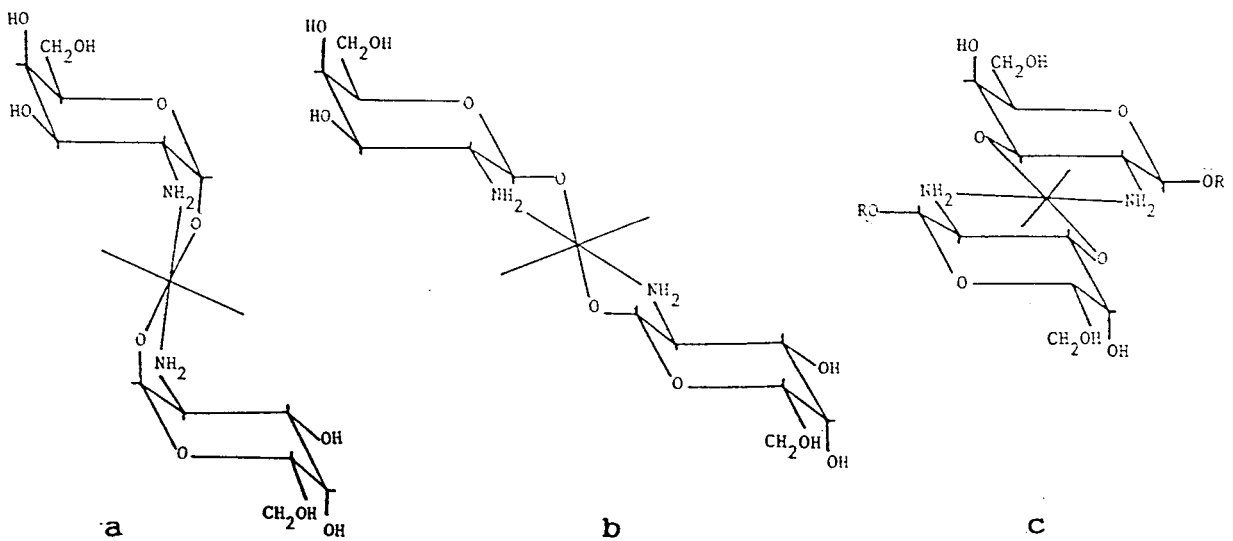


figure 28 - Schémas des différentes structures du complexe ML_2H_2 pour les systèmes Cu^{2+} - GAL (a, b, c) et Cu^{2+} - Me GAL (c)

est stériquement défavorisé pour GAL. Les cycles (N, O⁻(1)) sont faciles à former pour Cu(GAL)₂H₂ comme pour Cu(GLU)₂H₂.

III - 4 - Cu(II) - 1 -METHOXY -D -GALACTOSAMINE

La constante de dissociation ($\log \beta_{0,1,1} = 7,75$) correspondant à la déprotonation du groupe amine de la 1 - méthoxy - D - galactosamine est très légèrement inférieure à celle du sucre non modifié (tableau IV).

La série de complexes cuivriques trouvée pour le système Cu(II) - Me GAL (figure 29 - tableau V) et pour le système Cu(II) - Me GLU (figure 23 - tableau III) est identique. Par ailleurs, elle ne diffère de celle du mélange Cu(II) - GAL que par l'existence possible de l'espèce 1 2 -3 à hauts pH dans le cas de GAL. Les résultats spectroscopiques et dichroïques (figures 30, 31 - tableau V) confirment l'existence des quatre espèces Cu(Me GAL), Cu(Me GAL)₂, Cu(Me GAL)₂H₋₁ et Cu(Me GAL)₂H₂.

Comme dans le cas du ligand Me GLU, les constantes de stabilité des espèces 1 1 0 et 1 2 0 pour Me GAL sont plus faibles que celles calculées pour GLU et GAL. Ce résultat est la conséquence de l'exclusion du groupement OH(1) du processus de coordination. Il est substitué par un groupement OCH₃ plus volumineux qui rend la fonction amine moins accessible et diminue ainsi l'aptitude à la coordination de Me GLU et Me GAL. Le complexe Cu(Me GAL) devient cependant une espèce dominante à pH ≈ 6,2 de plus de 30 % du cuivre total (figure 29). La concentration du complexe 1 2 0 ne dépasse jamais 10 %, ce qui contribue à une indétermination non négligeable dans le

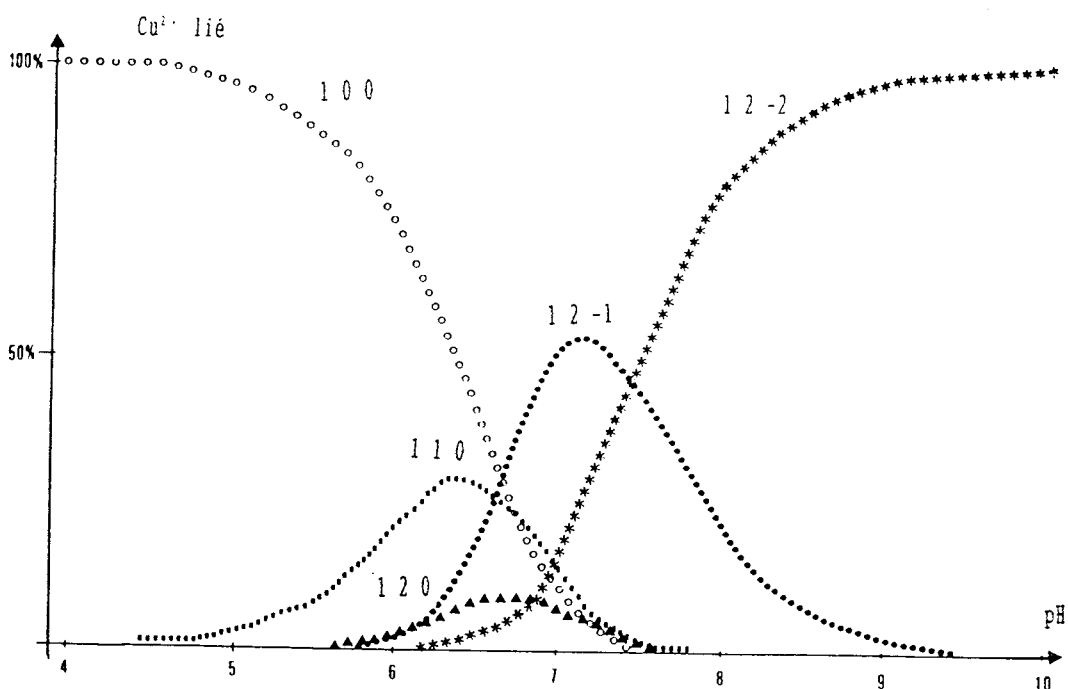


Figure 29 - Courbes de distribution des espèces
pour le système Cu^{2+} - Me GAL

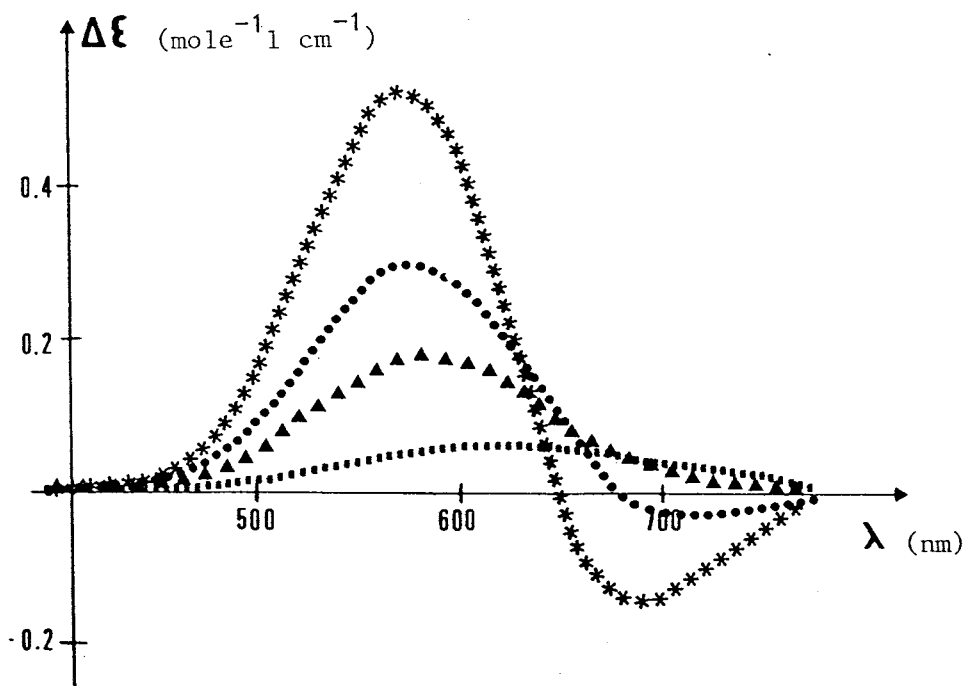


figure 30 - Courbes dichroïques dans la région de la
bande d - d du cuivre pour le système
 Cu^{2+} - Me GAL à pH = 6,0 (■)
- pH = 6,6 (▲) - pH = 7,0 (●) - pH = 7,88 (*)

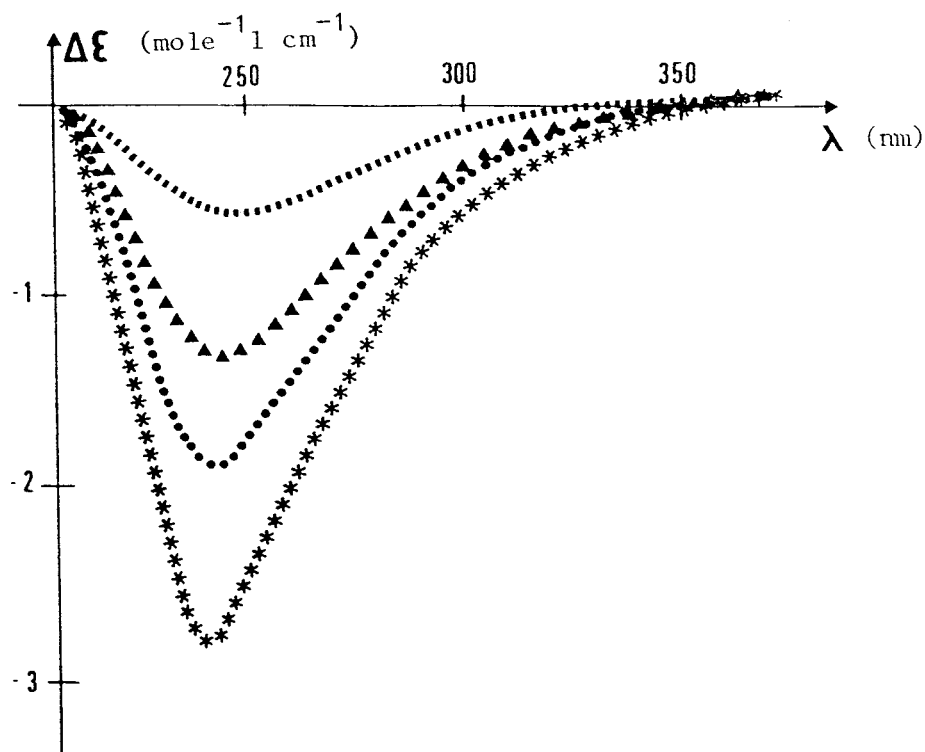


figure 31 - Courbes dichroïques dans la région de transferts de charge pour le système

Cu^{2+} - Me GAL à pH = 6,0 (■) -
 pH = 6,6 (▲) - pH = 7,0 (●) - pH = 7,88 (*)

calcul de sa constante de formation à partir des résultats potentiométriques.

Le complexe Cu GAL ($\log\beta = 5,23$ obtenu par polarographie (56)) est nettement plus stable que Cu(Me GAL) ($\log\beta = 4,40$) qui est lui-même plus stable que Cu(GLU) ($\log\beta = 4,13$) (tableau V).

La comparaison de la stabilité des espèces 1 2 0, difficile en raison de leurs faibles concentrations dans le système Cu(II) - sucre méthoxylé, peut cependant être faite car les conditions expérimentales et les méthodes de calcul sont les mêmes pour tous les sucres méthoxylés et les concentrations des espèces $\text{Cu}(\text{Me GLU})_2$ et $\text{Cu}(\text{Me GAL})_2$ sont à peu près identiques ($\approx 10\%$). Les constantes de stabilité

espèces M L H	potentio log β	RPE		DC	
		$g_{//}$	$A_{//}$ (10^{-4}cm^{-1})	λ (nm)	($\Delta \epsilon$ mole ⁻¹ l cm ⁻¹)
0 1 1	7.75				
1 1 0	4.40	2.337	147	690	(épaulement)
				610	(+0,05) d - d
				249	(-0,56) N->M
1 2 0	8.40			588	(+0.17) B+E
				243	(-1.29) N->M
1 2 -1	2.27	2.258	182	720	(-0.02) A
				577	(+0.29) B+E
				243	(-1.81) N->M
1 2 -2	-5.18	2.243	199	685	(-0.14) B
				571	(+0.54) E
				243	(-2.72) N->M

Tableau V - Résultats expérimentaux du système

Cu^{2+} - Me GAL

calculées dans ces conditions montrent que $\text{Cu}(\text{Me GAL})_2$ ($\log\beta = 8,40$) est plus stable que $\text{Cu}(\text{Me GLU})_2$ ($\log\beta=7,52$).

De façon générale, les complexes 1 1 0 et 1 2 0 avec Me GAL sont plus stables que ceux de Me GLU. Les deux molécules de sucre méthoxylé différent par la position du groupement hydroxyle en position C(4). Il faut donc admettre que l'intervention de OH(4) non déprotoné n'est pas négligeable dans les complexes CuL et CuL_2 .

Les stabilités des espèces 1 2 -1 et 1 2 -2 qui contiennent un ou deux cycles (N, O⁻) sont du même ordre de grandeur pour Me GAL, Me GLU et GAL (tableaux III, IV et V). Elles sont nettement plus élevées que celles des espèces correspondantes de GLU. Alors que la substitution du

groupement OH(1) par un groupement OCH₃ diminue considérablement l'aptitude à la coordination dans le cas de GLU, avec GAL les complexes sont de stabilités comparables. Ce comportement suggère le même processus de complexation pour Me GAL et GAL c'est à dire formation de cycles à cinq chaînons (N, O⁻(1)) et (N, O⁻(3)). Comme le groupement OH(1) est exclu de la coordination pour Me GAL, la seule alternative est donc O⁻(3).

En résumé, la formation des cycles (N, O⁻) pour le complexe Cu(Me GAL)₂.H₂ fait intervenir les groupements hydroxyles en position C(3).

III - 5 - Cu(II) - D - MANNOSAMINE

La constante de protonation de la D - mannosamine ($\log\beta_{0,1,1} = 7,59$) est du même ordre de grandeur que celles de la D - glucosamine et de la D - galactosamine (tableaux II et IV).

Dans le système Cu(II) - MAN, en solution acide CuL₂ est la seule espèce présente ($\approx 50\%$ à pH = 6,35) (figure 32 - tableau VI). Comme pour le système Cu(II) - GLU l'espèce 1 1 0 n'est pas mise en évidence. Dans CuL₂ l'ion cuivrique est lié à deux molécules de ligand par l'intermédiaire de la fonction aminée. Son existence est confirmée par l'étude RPE ($g_{//} = 2,294$ et $A_{//} = 177 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (tableau VI). Les spectres de dichroïsme circulaire (figures 33 et 34 - tableau VI) montrent principalement un effet Cotton positif dans la zone de transition d - d du cuivre centré sur 637 nm ($\Delta\epsilon = +0,065 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) et un effet négatif intense dans le domaine de transferts de charge à 248 nm ($\Delta\epsilon = -0,6 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$).

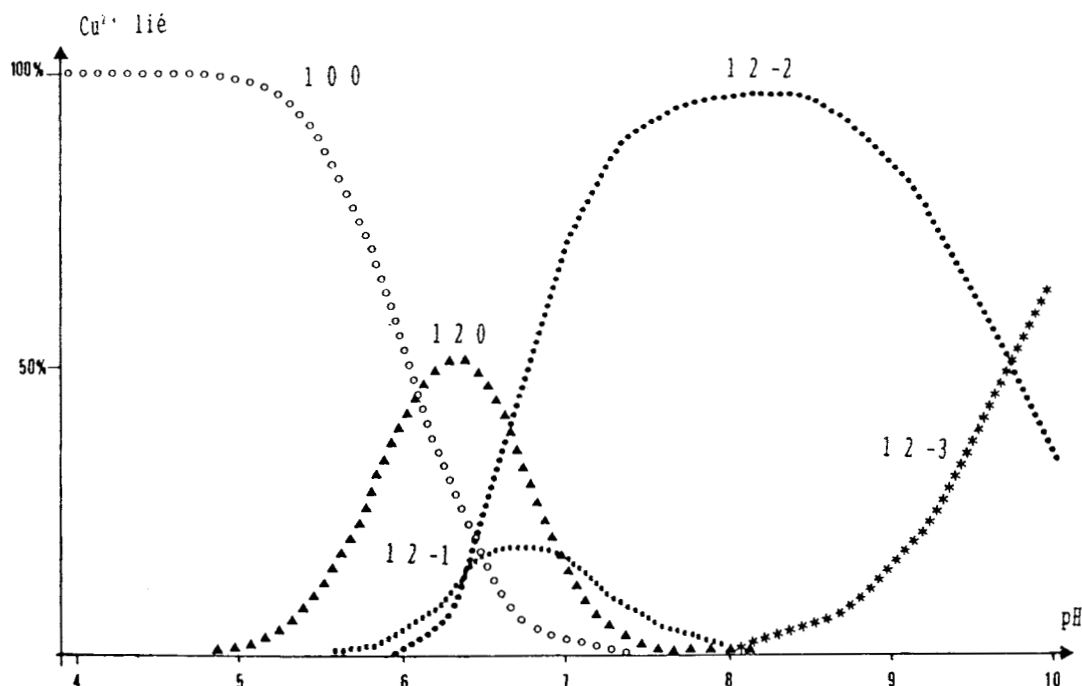


figure 32 - Courbes de distribution des espèces
pour le système Cu^{2+} - MAN

L'espèce 1 2 0 (figure 32 - tableau VI) formée avec la D - mannosamine est légèrement plus stable que les espèces correspondantes des deux autres sucres non modifiés GLU et GAL. Bien que l'atome d'azote du sucre soit le principal site de coordination avec Cu(II) dans les trois complexes Cu(GLU)_2 , Cu(GAL)_2 et Cu(MAN)_2 , ce résultat montre le rôle important joué par les groupements hydroxyles non déprotonés. Cette observation a déjà été faite au sujet des composés méthoxylés Me GLU et Me GAL. Ces deux ligands forment des complexes 1 1 0 et 1 2 0 considérablement plus faibles que leurs homologues non modifiés alors qu'ils ne diffèrent que par le groupement OCH_3 en position C(1).

La déprotonation du complexe 1 2 0 conduit à l'espèce 1 2 -1 (figure 32 - tableau VI) dans laquelle un des deux ligands est fixé au métal par un cycle (N, O⁻). A pH plus élevés, le complexe 1 2 -2, très stable en milieu

espèces M L H	potentio log β	RPE		DC	
		$g_{//}$	$A_{//}$ (10^{-4}cm^{-1})	λ (nm)	($\Delta \epsilon \text{ mole}^{-1} \text{l cm}^{-1}$)
0 1 1	7.59				
1 2 0	9.68	2.294	177	639	(+0.065) B+E
				248	(-0.6) N->M
1 2 -1	2.72				
1 2 -2	-3.66	2.240	196	602	(+0.129) B+E
				240	(-1.3) N->M
1 2 -3	-13.4				

Tableau VI - Résultats expérimentaux du système



basique, se forme à partir de l'espèce 1 2 -2 (figure 32 - tableau VI). $\text{Cu}(\text{MAN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ contient deux cycles (N, O). Les résultats spectroscopiques confirment assez bien l'existence de $\text{CuL}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les valeurs des paramètres spectroscopiques RPE changent pour atteindre $g_{//} = 2,240$ et $A_{//} = 196 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ (tableau VI). La participation du second site de coordination de la D - mannosamine (groupement OH) provoque des changements importants des spectres dichroïques (figures 33 et 34 - tableau VI).

Les complexes 1 2 -1 sont des espèces dominantes dans les systèmes Cu(II) - sucres méthoxylés, leurs concentrations élevées résultent principalement de la faible stabilité des espèces 1 2 0. Pour les sucres aminés non modifiés la formation des complexes 1 2 -1 n'est observée que pour GAL et MAN. La concentration de ce complexe pour GLU est trop faible pour être identifiée par potentiométrie.

Pour tous les systèmes Cu(II) - sucres, les

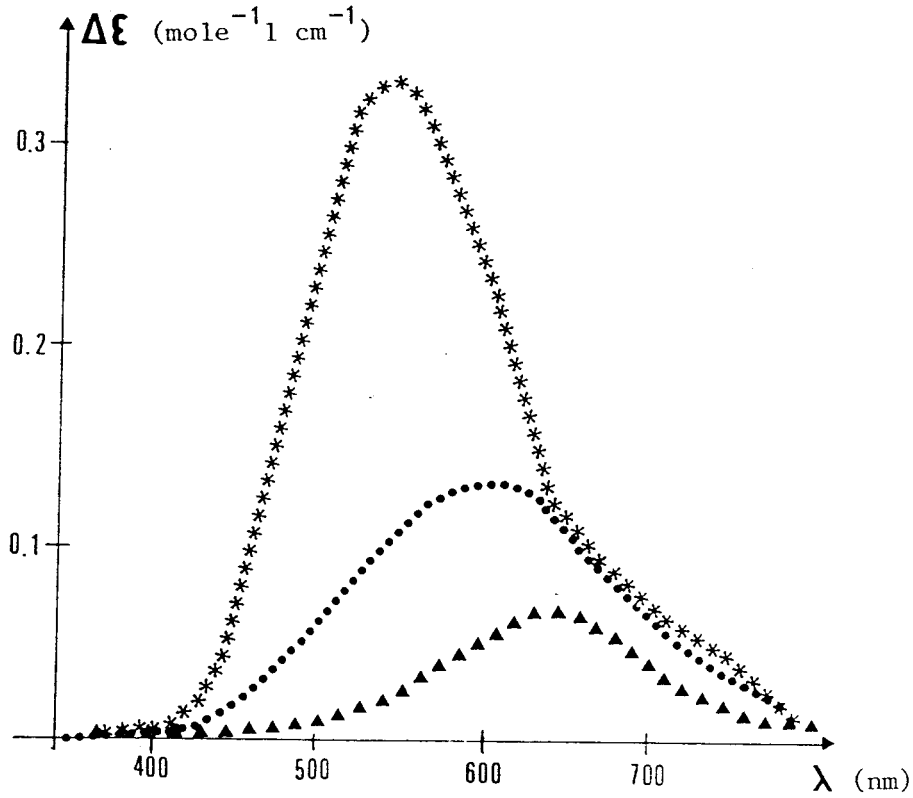


Figure 33 - Courbes dichroïques dans la région de la bande $d - d$ du cuivre pour le système $\text{Cu}^{2+} - \text{MAN}$ à $\text{pH} = 5,2$ (▲) - $\text{pH} = 6,1$ (●) - $\text{pH} = 8,9$ (*)

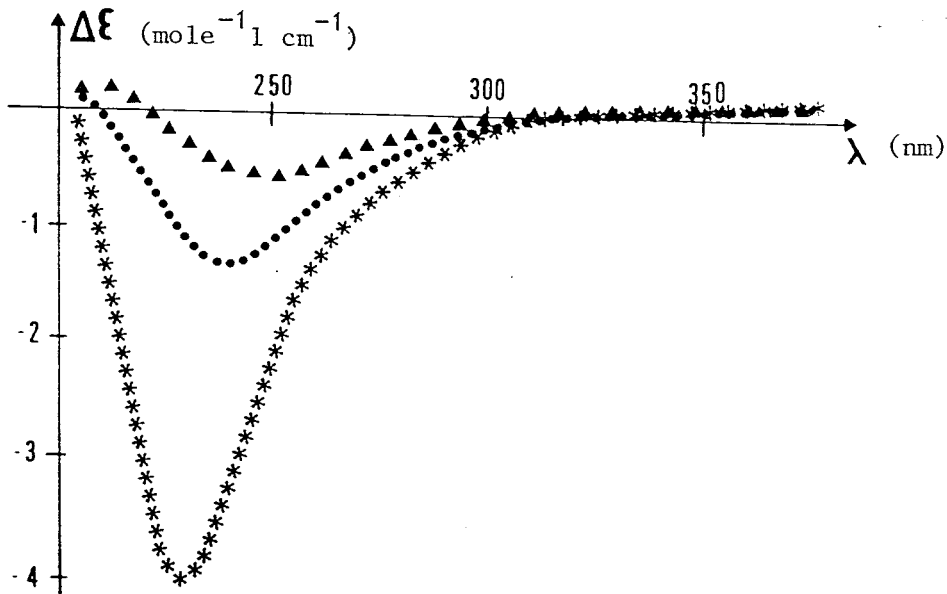


Figure 34 - Courbes dichroïques dans la région de transferts de charge pour le système $\text{Cu}^{2+} - \text{MAN}$ à $\text{pH} = 5,2$ (▲) - $\text{pH} = 6,1$ (●) - $\text{pH} = 8,9$ (*)

chelates les plus stables sont obtenus avec le ligand MAN. Le complexe $\text{Cu}(\text{MAN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possède une constante de stabilité ($\log \beta_{1,2-2} = -3,66$) de 1,5 unités plus élevées que celle des autres sucres non méthylés. Les stabilités identiques des complexes $1:2:2$ formés avec GAL et GLU résultent, comme nous l'avons vu précédemment, du même schéma de coordination c'est à dire avec participation du groupement OH(1). La différence importante entre la stabilité des complexes formés par MAN et les deux autres sucres GLU et GAL indique que le groupement hydroxyle déprotoné impliqué dans la coordination n'est certainement pas OH(1).

De par la configuration de la molécule, le deuxième site de coordination pour la D - mannosamine peut être O(3) et O(1) (figure 35). En effet, comme les solutions aqueuses de sucre libre sont constituées d'un mélange des

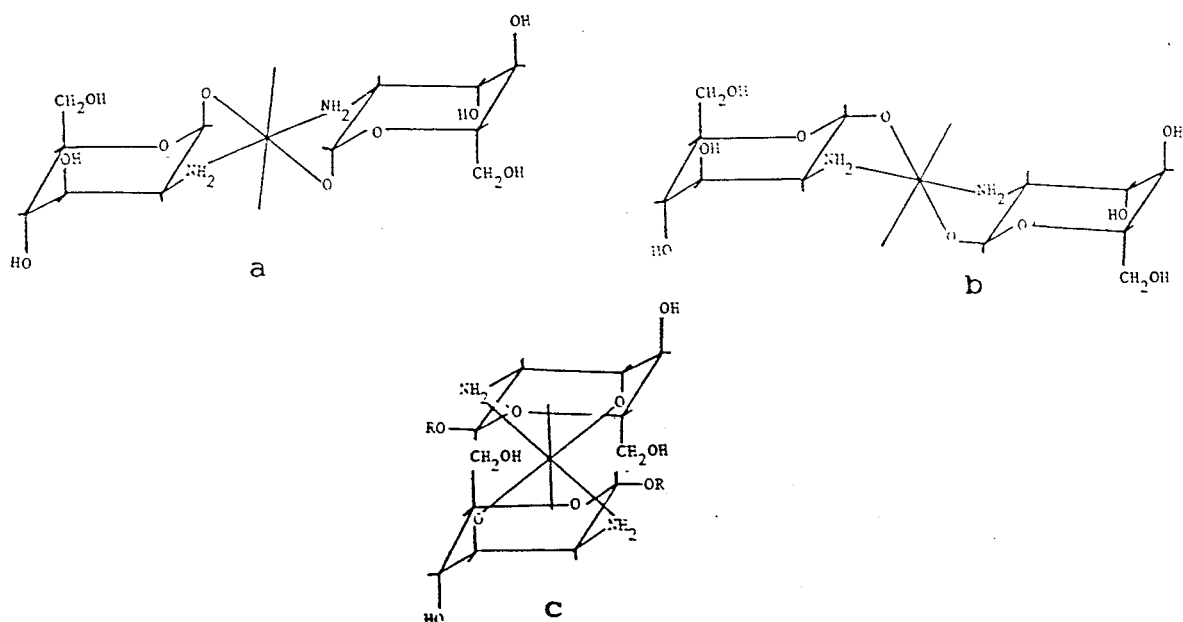


figure 35 - Schémas des différentes structures du complexe $\text{M}L_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour les systèmes $\text{Cu}^{2+} - \text{MAN}$ (a, b, c) et $\text{Cu}^{2+} - \text{Me MAN}$ (c)

monomères α et β et que seule la forme β , minoritaire dans l'équilibre, peut se complexer par l'atome O(1), la coordination par O(3) devient prépondérante. La position de cette fonction OH(3) est stériquement plus favorable que pour les deux autres sucres. En effet dans la molécule de D - mannosamine les atomes N(2) et O(3) sont en position cis, la formation du chelate $\text{Cu}(\text{MAN})_2\text{H}_2$ est donc favorisée. Les cycles formés (N, O(3)) sont à cinq chaînons, comme les cycles (N, O(1)) dans le cas de GLU et GAL.

En résumé, la D - mannosamine forme des complexes plus stables que la D - glucosamine et la D - galactosamine. Le deuxième site de complexation conduisant aux espèces CuL_2H_2 est probablement l'atome en position C(3).

III - 6 - Cu(II) - 1 -METHOXY - α -D -MANNOSAMINE

L'exploitation des résultats potentiométriques donne $\log \beta_{0111} = 7,47$ et indique la présence de cinq complexes pour le système Cu - Me MAN (figure 36 - tableau VII).

Le premier complexe formé 1 1 0 est une espèce majoritaire vers pH = 6 ($\approx 50\%$ du cuivre). Sa stabilité ($\log \beta_{110} = 4,81$) est nettement plus élevée que celle des complexes correspondants de Me GLU et Me GAL mais légèrement plus basse que celles de GAL et GLU. Ceci montre qu'en plus de la liaison Cu - N entre le métal et la fonction amine du sucre, il existe un effet stabilisant résultant de l'interaction secondaire avec un groupement hydroxyle non déprotoné (certainement OH(3)).

La stabilité du complexe 1 2 -1 de Me MAN dans

lequel un cycle (N, O⁻) est formé, est légèrement plus élevée que celle de l'homologue de MAN. Le second site de complexation est certainement le même pour Me MAN et MAN c'est à dire O(3). A pH = 6,8 le pourcentage de l'espèce 1 2 -1 est d'environ 60 %. Cette valeur est due à la faible stabilité des complexes 1 2 0 qui n'apparaissent pas sur la courbe de distribution.

A pH élevés, la deuxième molécule de ligand subit une déprotonation et deux cycles (N, O⁻(3)) se forment comme pour la D- mannosamine. La petite différence de stabilité de Cu(Me MAN)₂H₂ comparée à celle Cu(MAN)₂H₂ provient plus probablement d'interactions stériques plus fortes dues à la présence du groupement méthoxyle.

Les changements sur les enregistrements RPE (tableau VII) et dichroïques (figures 37 et 38 - tableau VII) marquent la spécificité de chacun des complexes. Les paramètres spectroscopiques RPE passent de $g_{//} = 2,334$,

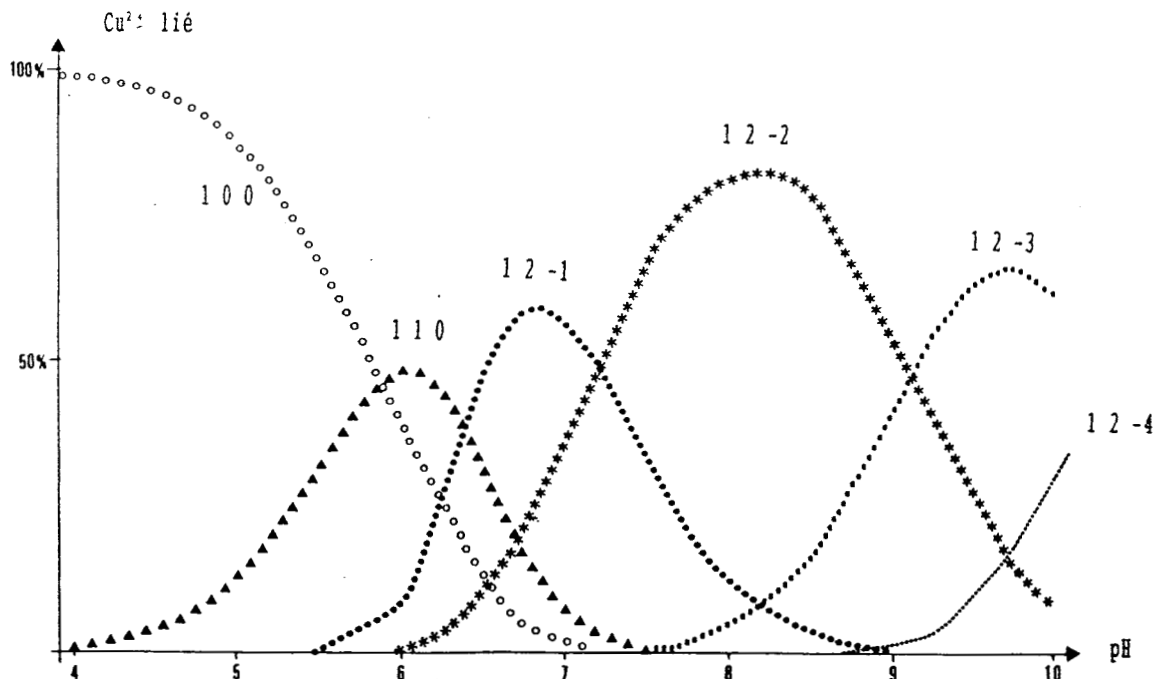


Figure 36 - Courbes de distribution des espèces pour le système Cu²⁺ - Me MAN

$A_{//} = 146 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ pour l'espèce 1 1 0 à $g_{//} = 2,247$, $A_{//} = 138 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (1 2 -1) à $g_{//} = 2,240$, $A_{//} = 176 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (1 2 -2). Dans la zone de transferts de charges, sur les spectres de dichroïsme on observe deux effets Cotton, l'un positif à 274 nm ($\Delta\varepsilon = + 2,45 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) dû au transfert N->Cu, l'autre négatif centré sur 228 nm ($\Delta\varepsilon = -0,79 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) ne peut être attribué à des effets inter-éléments. Ce dernier effet spécifique à Me MAN et MAN est certainement dû à la position des molécules de ligand placés

espèces M L H	potentio log β	RPE		DC	
		$g_{//}$	$A_{//} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	$\lambda (\text{nm})$	($\Delta\varepsilon \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$)
0 1 1	7.47				
1 1 0	4.81	2.334	146	698	(+0.03) B+E
				270	(+0.65) N->M
				210	(-0.2)
1 2 -1	-2.91	2.249	183	682	(+0.002) A
				552	(-0.11) B+E
				270	(+1.75) N->M
				216	(-0.85)
1 2 -2	-4.29	2.240	196	740	(-0.05) A
				558	(-0.3) B+E
				274	(+2.45) N->M
				228	(-0.79)
1 2 -3	-13.4				
1 2 -4	-23.7				

Tableau VII - Résultats expérimentaux du système

Cu^{2+} - Me MAN

"parallèlement" au plan carré de l'ion cuivrique. Les résultats dichroïques de Me MAN et MAN sont différents (pratiquement inversés) alors que l'on a admis précédemment le même type de complexation pour les deux sucres et en particulier l'intervention de $O^-(3)$ dans CuL_2H_{-2} . Le remplacement du groupement hydroxyle en position C(1) par un groupement méthoxyle modifie considérablement la configuration de Me MAN ainsi que les spectres dichroïques.

L'accroissement du pH au delà de 8 provoque des déprotonations supplémentaires qui conduisent aux espèces $1\ 2\ -3$ (70 % à pH = 9,7) et $1\ 2\ -4$ (≈ 30 % à pH = 10). La déprotonation du complexe $1\ 2\ -2$ pour former l'espèce $1\ 2\ -3$ a déjà été observée dans le cas des sucres non modifiés GLU, GAL et MAN. Cette déprotonation est alors certainement due à

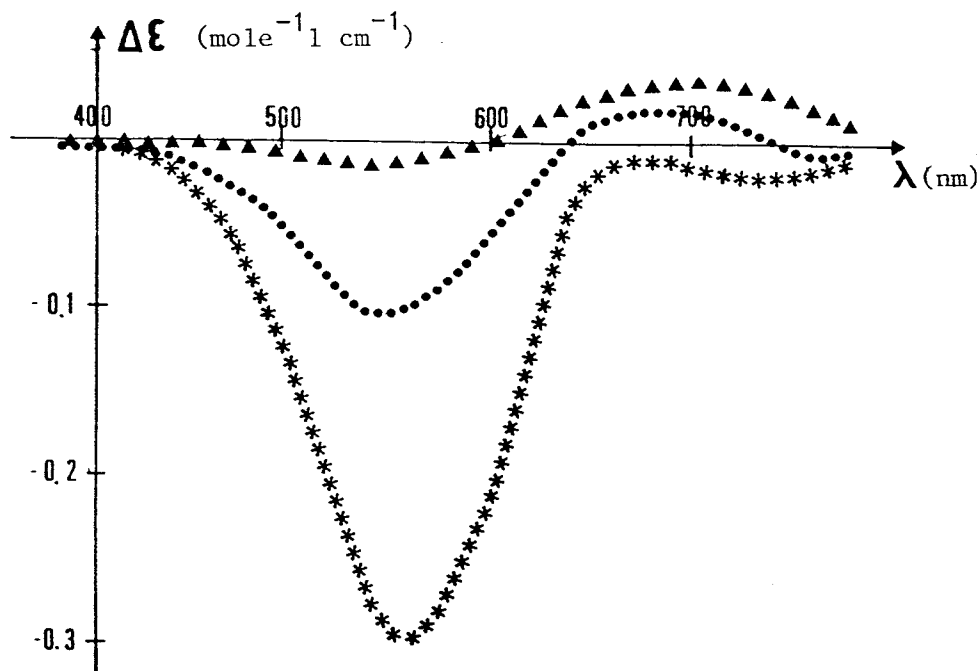


figure 37 - Courbes dichroïques dans la région de la bande $d - d$ du cuivre pour le système $Cu^{2+} - Me MAN$ à pH = 5,9 (▲) - pH = 6,8 (●) - pH = 7,8 (*)

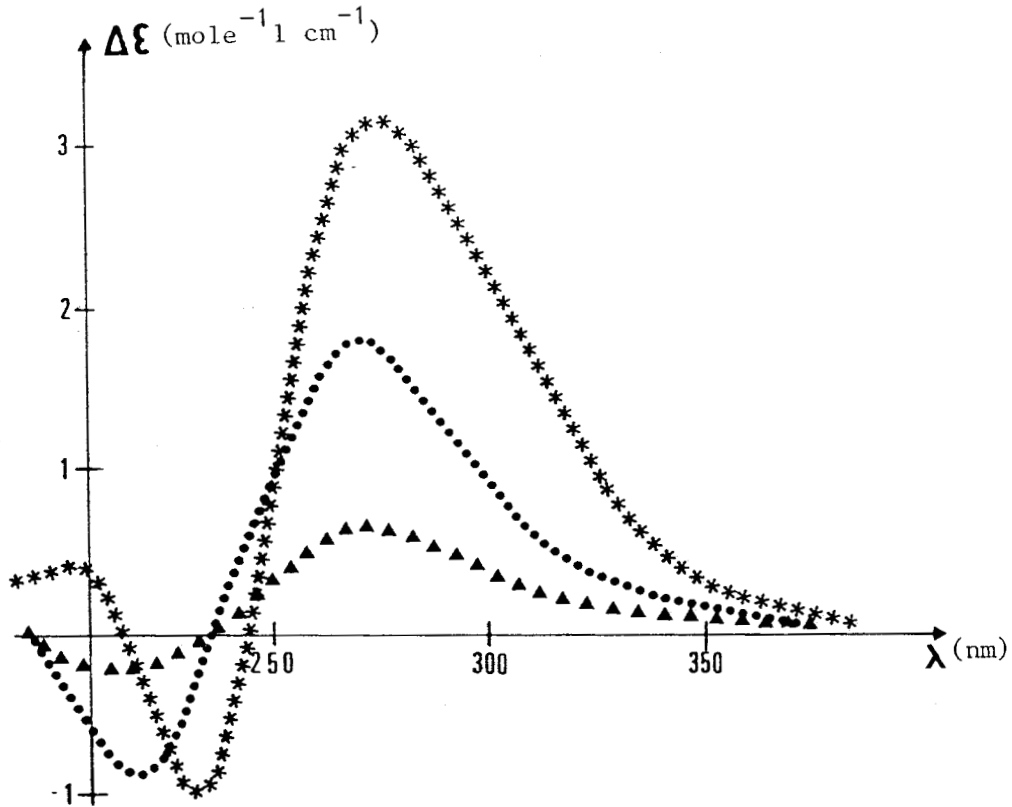


figure 38 - Courbes dichroïques dans la région de transferts de charge pour le système Cu^{2+} - Me MAN à pH = 5,9 (\blacktriangle) - pH = 6,8 (\bullet) - pH = 7,8 ($*$)

la dissociation d'un deuxième groupement OH d'une molécule de ligand par interaction avec une position apicale de l'ion cuivrique. La deuxième déprotonation n'est observée pour aucun des autres sucres aminés. Une hypothèse peut être émise : le groupement OH(6) se déprotone et l'atome O(6) est impliqué dans la coordination à condition que la molécule de Me MAN soit dans une configuration 1C_4 . L'existence de tels complexes 1 2 -3 et 1 2 -4 contenant la liaison Cu - N, Cu - O(3) et Cu - O(6) doit cependant être envisagée avec prudence.

III - 7 - SYNTHESE DES RESULTATS

Les constantes d'acidité des six sucres aminés étudiés varient de $\log \beta_{Me\ MAN} = 7,47$ pour la plus faible à $\log \beta_{GAL} = 7,84$ pour la plus élevée. Les valeurs obtenues pour MAN et son composé méthoxylé Me MAN sont les plus faibles. MAN et Me MAN diffèrent des autres sucres par la position axiale de la fonction amine en position C(2). Les groupements en position axiale dans un sucre sont généralement plus protégés que ceux en position équatoriale. Le groupement NH_2 de MAN et Me MAN est ainsi moins accessible aux protons et de ce fait les constantes d'acidité sont plus élevées et leurs pKa plus faibles. Par ailleurs, les $pKa = \log \beta_{0,1,1}$ des sucres méthoxylés sont toujours plus faibles que ceux des sucres non modifiés. Le même type d'explication peut être donné, les groupements OCH_3 plus volumineux que OH gênent l'approche des protons vers le groupement NH_2 .

Malgré les quelques différences, les constantes d'acidité des six sucres restent du même ordre de grandeur. De ce fait l'aptitude à la coordination du groupement aminé est à peu près identique dans tous les cas. Elle conduit à la formation des espèces $1\ 1\ 0$ et $1\ 2\ 0$ dans lesquelles l'ion cuivrique est lié à une ou deux molécules de ligand par l'intermédiaire du groupement aminé. Le jeu d'espèces obtenu pour tous les systèmes présentent quelques différences. Les espèces CuL sont minoritaires et CuL_2 majoritaires pour les sucres non méthoxylés. Le phénomène inverse est observé pour les sucres méthoxylés. Dans ce dernier cas la plus forte proportion de CuL s'explique par la faible stabilité de CuL_2 . L'encombrement stérique du groupement OCH_3 est plus grand que celui du groupement OH.

D'ailleurs les constantes de formation $\log\beta_{1,1,0}$ et $\log\beta_{1,2,0}$ sont plus faibles pour Me GLU, Me GAL et Me MAN que pour GLU, GAL et MAN. Les différences de stabilité enregistrées entre les sucres d'une même famille sucres méthoxylés ou non, proviennent de l'intervention de groupements hydroxyles non déprotonés différents. Cette influence sur l'équilibre de coordination est importante.

Le complexe $1,2^{-1}$ résultant de la déprotonation de $1,2,0$ est une espèce dominante pour les systèmes Cu(II) - sucre modifié. Sa concentration élevée résulte principalement de la faible stabilité des espèces $1,2,0$. Les complexes $1,2^{-1}$ contiennent un cycle (N, O⁻) généralement à 5 chaînons.

L'espèce $1,2^{-2}$ est la seule commune à tous les systèmes. Elle est très stable et toujours dominante en milieu basique (pH = 8 à 9 suivant le sucre aminé). CuL_2H_2 contient deux cycles (N, O⁻). Le deuxième site de complexation, c'est à dire un groupement hydroxyle déprotoné, diffère suivant le sucre. Pour GLU et GAL le site stériquement favorisé est O⁻(1) sans toutefois exclure la participation de O⁻(3) pour GAL et de O⁻(3) et O⁻(4) pour GLU. La liaison Cu - O⁻(3) est prépondérante dans le cas de MAN, une faible participation des sites O⁻(1) sous forme β est possible. Pour tous les sucres méthoxylés O⁻(3) semble la fonction hydroxyle déprotonée la plus favorisée avec en plus uniquement pour Me GLU la possibilité O⁻(4). Deux sucres dont les atomes d'oxygène assurant la liaison Cu - O⁻ sont différents, ont des constantes de formation généralement différents, c'est le cas de MAN et de GLU ou GAL. Mais il arrive que pour un même site de coordination les $\log\beta$ différents, c'est le cas de Me MAN et Me GAL. Cette observation s'explique par l'interaction de groupements

hydroxyles non déprotonés avec une position apicale de l'ion cuivrique. Ces groupements ne sont pas toujours les mêmes en raison de la configuration spécifique à chacun des six sucres aminés.

L'exploitation des résultats potentiométriques des systèmes Cu(II) - sucre non modifié, met en évidence une espèce 1 2 -3. Son apparition n'apporte pas de changement notable dans les résultats spectroscopiques. Nous pensons que la déprotonation $\text{CuL}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CuL}_2\text{H}_3$ est celle d'un groupement hydroxyle, non impliqué dans les liaisons Cu-O, qui interagit avec une position apicale de l'ion cuivrique.

En solution très basique, Me MAN se singularise. Le complexe 1 2 -2 subit une double déprotonation conduisant aux espèces 1 2 -3 et 1 2 -4. Nous avons émis l'hypothèse que l'atome d'oxygène en position C(6) de chaque sucre peut se fixer à Cu(II) en position axiale.

III - 8 - CONCLUSIONS

Les résultats potentiométriques et spectroscopiques montrent que les sucres D - glucosamine, D - galactosamine, D - mannosamine et leurs dérivés méthoxylés 1 - méthoxy β - D - glucosamine, 1 - méthoxy - D - galactosamine et 1 - méthoxy α - D - mannosamine sont de bons agents complexants pour les ions cuivriques. Tous ces sucres aminés forment avec Cu(II) des complexes stables dans la zone de pH étudié de 4 à 10.

Pour tous les sucres, la fonction amine est le premier site de coordination. Dans les complexes 1 1 0 et 1 2 0 ainsi formés les groupements protonés en position C(1) ou C(3) peuvent stabiliser la coordination de la fonction

aminée du ligand. En solution basique, ces groupements OH subissent une déprotonation pour former des complexes très stables avec un ou deux cycles (N, O⁻) à cinq chaînons. L'atome d'oxygène impliqué dans la coordination avec Cu(II) peut être O⁻(1), O⁻(3) et même O⁻(4).

En aucun cas des espèces polymérisées n'ont été détectées.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA COMPLEXATION DES SUCRES URONIQUES AVEC LE CUIVRE (II) ET L'OXOVANADIUM (IV)

L'intérêt croissant des chercheurs pour les acides polyuroniques provient du rôle qu'ils jouent dans des domaines aussi divers que la physiologie des plantes (57), la pharmacie (58,59) ou la chimie analytique (60). Un aspect important de cette activité est lié à la grande sélectivité de ces composés avec les ions métalliques (61,62). L'étude de la complexation des métaux par les acides D - galacturonique et D - glucuronique devrait aider à une meilleure compréhension du comportement des polysaccharides vis à vis des ions métalliques. Notre choix s'est porté sur le cuivre (II), élément vital pour les plantes et sur l'oxovanadium (IV)(63) qui est produit, dans le milieu naturel, lors de la réduction du vanadium (V) par les sucres réducteurs (64).

Pour une meilleure compréhension des résultats nous rappelons la formule des deux sucres uroniques (figure 39). Nous désignerons les acides D - glucuronique et D - galacturonique respectivement par Ac GLU et Ac GAL ceci dans un but de simplification d'écriture.

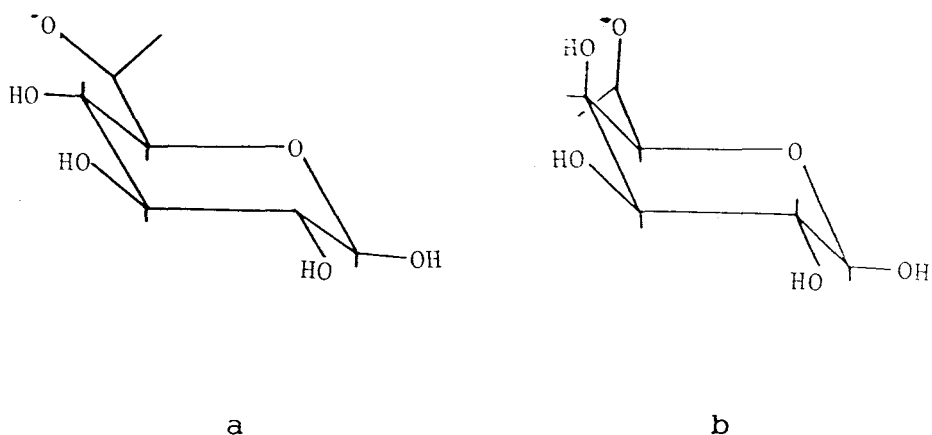


figure 39 - Représentation moléculaire des acides

D - glucuronique (a) et *D* - galacturonique (b)

Aucune donnée bibliographique ne mentionne l'existence de complexes avec le vanadium (IV). Par contre les systèmes Cu (II) - Acide *D* - galacturonique et Cu (II) - Acide *D* - glucuronique ont été étudiés dans des travaux récents (65 - 69) mais de façon relativement incomplète. De ces travaux, il ressort que si l'intervention du groupement carboxyle du sucre acide lors de la complexation avec Cu^{2+} est généralement admise, le second centre de complexation reste controversé. MAKRIDOU et Coll (65) proposent l'existence unique du monogalacturonate de cuivre CuL . ARUGA (69), en plus de la liaison avec la fonction acide du sucre, suppose l'existence d'une interaction électrostatique entre l'ion métallique et l'oxygène du cycle pyranique. KOHN et HIRSCH (66) concluent à l'intervention du groupement hydroxyle en C(4) de l'acide *D* - galacturonique en plus du groupe carboxylique lors de la coordination avec les ions cuivriques. TERNAI et Coll (67) concluent que la complexation de l'acide *D* - glucuronique est fonction du pH et qu'à $\text{pH} > 4,5$ les ions Cu(II) sont liés au sucre par la fonction acide et l'oxygène en C(3). Dans tous les cas, les

données sur les constantes de stabilité sont incomplètes.

Ce chapitre aborde successivement l'étude de la complexation des systèmes Cu(II) - acides uroniques et VO(IV) - acides uroniques. En fin de chapitre, nous comparerons les résultats obtenus pour les deux systèmes.

CHAPITRE IV - A

Cuivre (II) - acides uroniques

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les sucres aminés sont de bons complexants pour les ions cuivriques. Le premier site de complexation est la fonction aminée du sucre, les groupements hydroxyles n'interviennent qu'ultérieurement pour des pH supérieurs à 6-7.

De façon générale, il faut savoir que Cu(II) forme plus facilement des liaisons Cu - N que des liaisons Cu - O. Dans le cas des acides uroniques, l'absence de groupement NH₂ pouvait laisser craindre à l'absence de complexation, le cuivre précipitant sous forme d'hydroxyde Cu(OH)₂ avant de se lier au sucre.

Avant d'entreprendre l'étude potentiométrique des systèmes Cu(II) - acide D - glucuronique et Cu(II) - acide D - galacturonique, des essais préliminaires se sont avérés nécessaires. Ceci dans un double but : d'une part voir si le cuivre se complexe avec les acides uroniques et d'autre part déterminer, dans le cas où il y a complexation, les conditions expérimentales pour lesquelles le cuivre est totalement chélaté par le sucre. Pour ce faire, nous avons fait appel à la technique R.P.E qui, dans notre cas, permet de différencier les ions cuivriques liés et non liés.

IV A - 1 - ESSAIS PRELIMINAIRES

Pour les deux systèmes, les premiers essais ont été conduits pour des rapports ligand/Cu (II) légèrement supérieurs à 2 et pour des concentrations en cuivre de $5 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1} . Dans ces conditions, on observe une précipitation dès pH = 5,8.

Les spectrogrammes R.P.E du filtrat indiquent la présence de deux espèces dont les paramètres spectroscopiques ($A_{//} = 142 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{//} = 2,357$ et $A_{//} = 155 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{//} = 2,327$) différent de ceux du cuivre hexahydraté $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($A_{//} = 135 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{//} = 2,404$).

Les spectres R.P.E. des précipités mis en solution par action d'une solution d'acide perchlorique, contiennent uniquement les raies caractéristiques du cuivre libre hexahydraté.

Ces premiers résultats montrent que même si une partie du cuivre précipite sous forme d'hydroxyde, une autre partie se complexe avec le sucre et que le ou les complexes formés sont solubles dans l'eau puisque observés dans le filtrat.

Le pourcentage de cuivre lié dépend du rapport ligand/métal qui conditionne lui-même la validité des résultats potentiométriques. En effet l'utilisation de rapports trop élevés ne permet pas de calculer avec une grande précision les constantes de formation des complexes. Il faut donc trouver un rapport minimum utilisable tout en évitant la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. La technique conductimétrique s'est avérée efficace pour cette détermination.

IV A - 2 - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

L'ensemble conductimétrique utilisé est représenté sur la figure (40). Il est constitué d'un récipient thermostaté dans lequel plonge une électrode de conductimétrie TACUSSEL de constante $k = 0,77 \text{ cm}^{-1}$ (A) et une électrode double TACUSSEL verre - calomel de type TcBc/11/HS/Sm (B). La solution de sucre est placée dans le réacteur. La solution de perchlorate de cuivre est prélevée à l'aide d'une microseringue de précision (C) munie d'une aiguille de longueur convenable et introduite dans la cellule au travers de l'un des rodages fermé par un septum silicon. Une agitation magnétique permet d'avoir une homogénéisation efficace de la solution.

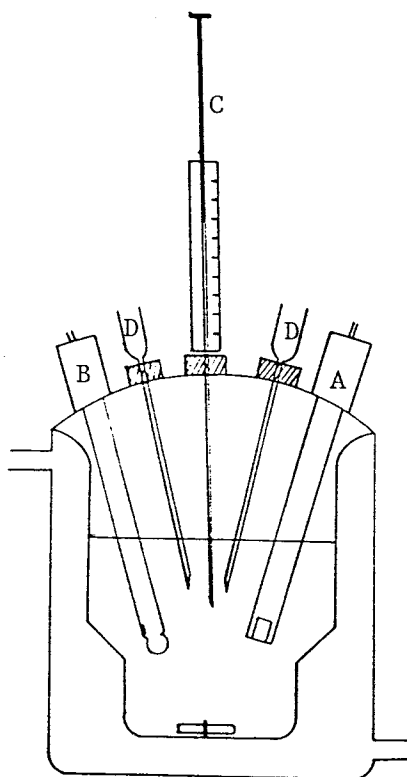


figure 40 - cellule conductimétrique

Les concentrations des sucres dans la cellule sont de $1,56 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1} pour l'acide D - glucuronique et de $1,48 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1} pour l'acide D - galacturonique. La solution d'ions cuivriques est de $0,2$ mole l^{-1} . Le mélange réactionnel contenu dans la cellule conductimétrique est maintenu à un pH constant de 5,3 par ajouts de base ou d'acide (D). Pour cette valeur de pH, le sel CuL_2 se forme comme nous le verrons ultérieurement et l'hydroxyde de cuivre ne précipite pas.

Les courbes de variation de la conductance de la solution en fonction de la concentration en $Cu(II)$ ajouté présentent une cassure pour $[Cu^{2+}] = 5,2 \cdot 10^{-5}$ mole l^{-1} soit $L/M = 30$ avec Ac GLU (figure 41) et pour $[Cu^{2+}] = 6,7 \cdot 10^{-5}$ mole l^{-1} soit $L/M = 22$ avec Ac GAL (figure 41).

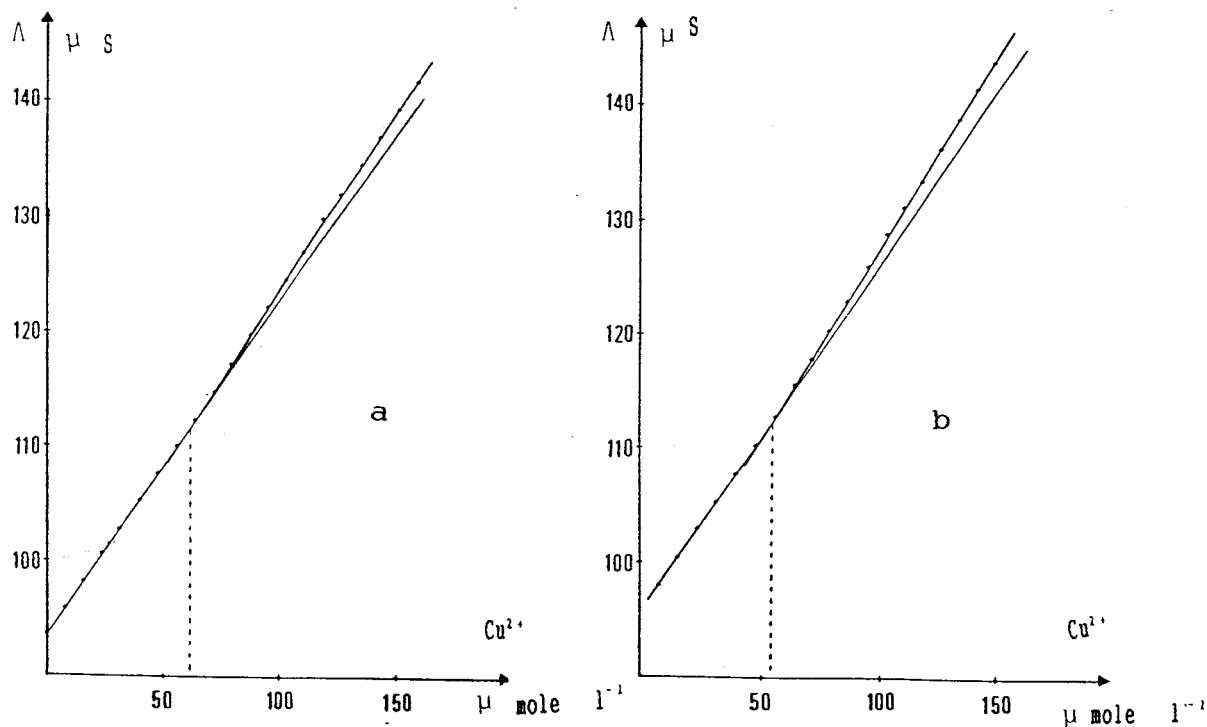


figure 41 - Variation de la conductance en fonction de la concentration en Cu^{2+} pour les mélanges Cu^{2+} - Ac GAL (a) et Cu^{2+} - Ac GLU (b)

Par ailleurs les conductivités molaires χ des sels $\text{Cu}(\text{Ac GLU})_2$ et $\text{Cu}(\text{Ac GAL})_2$ ont été calculées pour des rapports L/M élevés compris entre 50 et 100 de façon à considérer la conductance du sucre non lié comme constante. Elles sont respectivement de $230 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mole}^{-1}$ et $240 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mole}^{-1}$ pour Ac GLU et Ac GAL. La conductivité molaire du perchlorate de cuivre, déterminée dans les mêmes conditions est d'environ $270 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mole}^{-1}$. Elle est plus élevée que celles du glucuronate et du galacturonate de cuivre.

A partir des valeurs des conductivités molaires des différents sels il est possible de proposer une interprétation des courbes conductimétriques. Pour des rapports L/M supérieurs à 30 pour Ac GLU et 22 pour Ac GAL, le segment de droite correspond à l'augmentation de la conductance due à la formation du sel CuL_2 . Par contre lorsque L/M devient inférieur à ces valeurs, la totalité du cuivre ajouté ne forme plus uniquement CuL_2 et la conductance de la solution croît plus rapidement ($\chi \text{ Cu}(\text{ClO}_4)_2 > \chi \text{ CuL}_2$). Il est donc permis de penser que la rupture de pente observée sur les courbes conductimétriques correspond au rapport L/M à partir duquel la totalité du cuivre n'est plus lié à l'acide uronique. Pour éviter la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans toute la zone de pH étudiée, nous devons utiliser des rapports L/M supérieurs à 30 pour Ac GLU et 22 pour Ac GAL.

IV A - 3 - RESULTATS SPECTROSCOPIQUES

Pour les études spectroscopiques (R.P.E. et U.V.) le rapport ligand/Cu(II) utilisé est de 50 avec une concentration en cuivre voisine de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$.

IV A - 3 - 1 - SPECTROSCOPIE RPE

IV A - 3 - 1 - 1 - Acide D -galacturonique

Pour le système Cu(II) - Ac GAL l'évolution du spectre RPE de l'ion cuivrique en fonction du pH est donnée sur la figure 42. La courbe (a) obtenue pour pH = 2,02 représente le spectre de Cu(II) hexahydraté non complexé ($A_{//} = 135 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{//} = 2,404$). A pH = 2,97 (courbe b), il apparaît une espèce I de paramètres spectroscopiques $A_{//} = 142 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $g_{//} = 2,382$. La proximité des valeurs de $A_{//}$ des espèces I et $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ laisse supposer que pour chacune des deux espèces l'environnement de l'ion Cu(II) est à peu près le même. L'espèce I correspond au galacturonate de cuivre $\text{Cu}(\text{Ac GAL})_2$ qui présente un caractère ionique marqué ($\chi = 240 \cdot 10^{-4} \text{ S mole}^{-1} \text{ m}^{-2}$).

Quand le pH croît (courbe c) on observe toujours le spectre de l'espèce I ainsi que celui d'une seconde espèce II ($A_{//} = 155 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{//} = 2,323$). Sur la courbe (d), en plus de l'espèce II, il apparaît une troisième espèce III ($A_{//} = 178 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $g_{//} = 2,293$). Enfin sur la courbe (e) (pH = 9,52) seul le spectre de l'espèce III est présent.

VI A - 3 - 1 - 2 - Acide D -glucuronique

Pour des pH inférieurs à 6,5 les spectrogrammes RPE du mélange Cu(II) - Ac GLU (figure 43) sont identiques à ceux du système Cu(II) - Ac GAL. La courbe (a) correspond à Cu(II) non complexé et l'espèce I (courbe b) au glucuronate de cuivre $\text{Cu}(\text{Ac GLU})_2$ ($\chi = 230 \cdot 10^{-4} \text{ S mole}^{-1} \text{ m}^{-2}$).

Au delà de pH = 6,5, les spectrogrammes deviennent

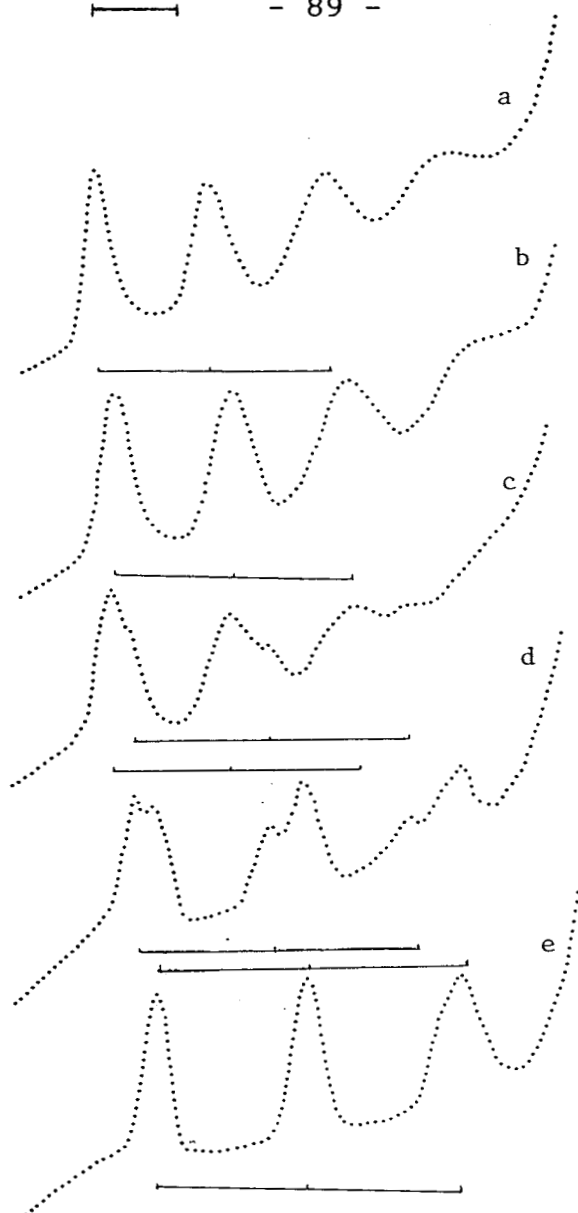


figure 42 - Spectrtogrammes R.P.E. pour le système
 Cu^{2+} - Ac GAL à pH = 2,02 (a) - pH = 2,97 (b) -
 pH = 5,66 (c) - pH = 7,22 (d) - pH = 9,52 (e)

plats et suggèrent la formation de polymères. Cependant, après concentration d'environ 10 fois de la solution à pH = 6,5, il apparaît sur le spectre R.P.E. une seconde espèce II (courbe c) de paramètres et d'intensités identiques à ceux de l'espèce II obtenue avec l'acide galacturonique.

Ces résultats montrent qu'une partie des ions métalliques, de l'ordre de 10 %, sont complexés par Ac GLU de la même façon qu'ils l'étaient par Ac GAL alors que 90 %

se retrouvent sous forme de polymères.

Les résultats R.P.E. des deux systèmes sont regroupés dans le tableau VIII.

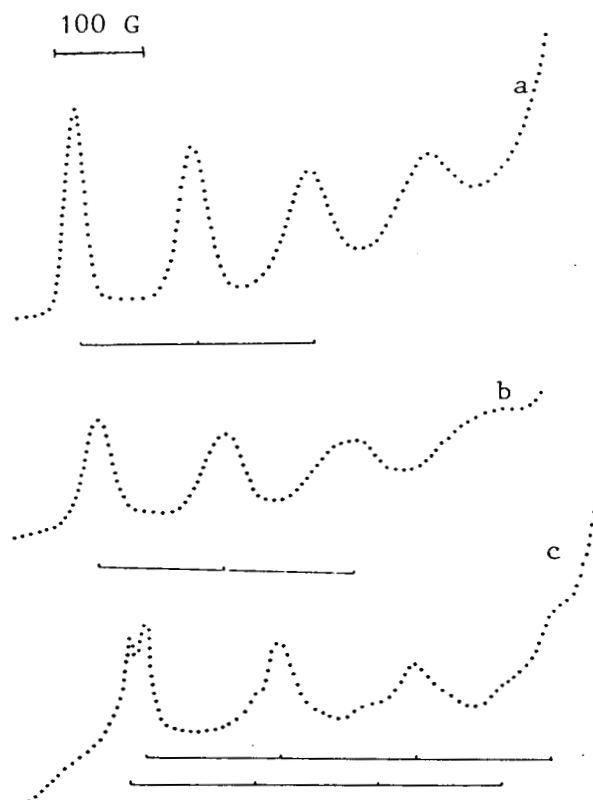


figure 43 - Spectrogrammes R.P.E. pour le système
 VO_2^+ - Ac GLU à pH = 2,0 (a) - pH = 3,5 (b)
 et après concentration pour pH = 6,5 (c)

	Ac GAL		Ac GLU	
	$g_{//}$	$A_{//}$ (10^{-4} cm^{-1})	$g_{//}$	$A_{//}$ (10^{-4} cm^{-1})
$Cu(H_2O)_6$	2,404	135	2.404	135
espèce I	2,383	142	2,383	142
espèce II	2,323	155	2,324	155
espèce III	2,293	178		

Tableau VIII - Paramètres R.P.E. des différents complexes
 pour les systèmes $Cu(II)$ - acide uronique.

IV A - 3 - 2 - SPECTROSCOPIE U.V.

La longueur d'onde du maximum d'absorption de la bande d-d de l'ion Cu(II) est fonction du pH de la solution (figure 44). Au delà de $\text{pH} \approx 5$ la longueur d'onde du maximum d'absorption diminue jusqu'à 670 nm pour l'acide galacturonique, et de façon plus rapide, jusqu'à 705 nm pour l'acide glucuronique.

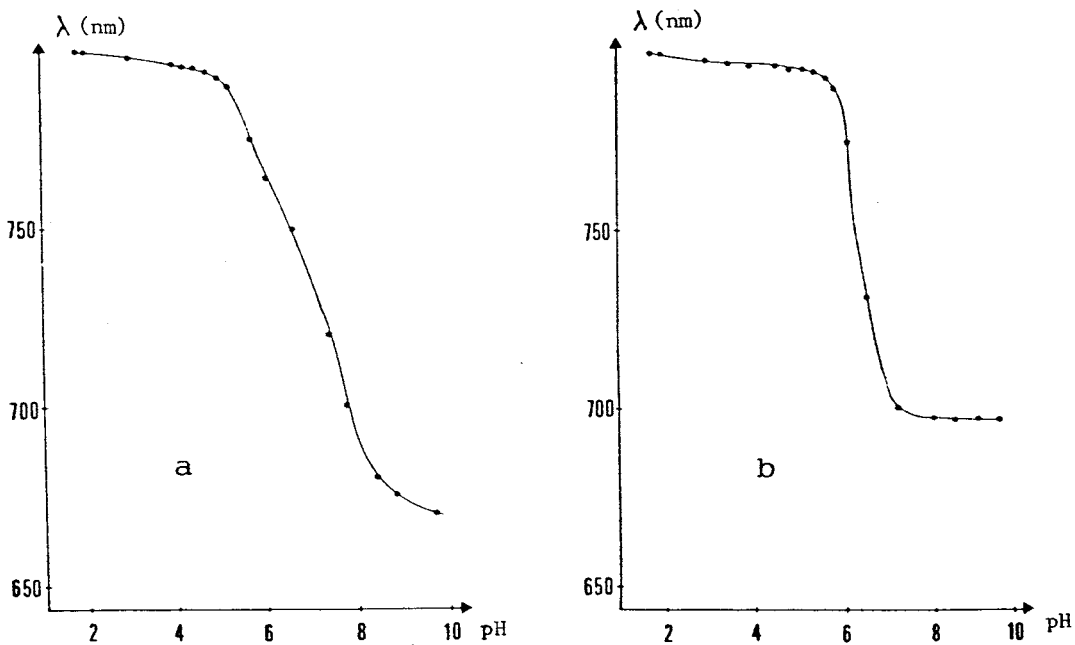


figure 44 - Variation de la longueur d'onde du maximum d'absorption de la bande d - d du cuivre pour les systèmes Cu^{2+} - Ac GLU (a) et Cu^{2+} - Ac GAL (b)

L'évolution des spectres concrétise la formation de liaisons Cu - O, certainement deux par atome de cuivre dans le cas de Ac GAL et entre une et deux pour Ac GLU, pour le dernier cas cela peut s'expliquer par le fait que dans le polymère formé le nombre de liaison métal - ligand n'est pas le même pour tous les ions métalliques complexés.

IV A - 4 - RESULTATS POTENTIOMETRIQUES

Dans la zone de pH inférieurs à 11, les deux sucres uroniques se déprotonent une seule fois et seront considérés comme des ligands HL. Les valeurs des pKa déterminées par la méthode SUPERQUAD (3,06 pour Ac GLU et 3,28 pour Ac GAL) sont proches de celles trouvées dans la littérature (8-12). Ces constantes d'acidité correspondent au groupe carboxylique. La constante de dissociation des groupements hydroxyles ($pK \approx 12,5$) ne peut être obtenue avec précision par potentiométrie en raison du manque de fiabilité de la réponse des électrodes de verre en milieu très basique ($pH > 11,5$).

On observe une différence de 0,22 entre les pKa des deux acides. Dans la molécule d'acide galacturonique la fonction hydroxyle portée par le C(4) est stériquement plus proche du groupement carboxyle que dans le cas de Ac GLU. La protonation de la fonction acide est favorisée pour Ac GAL et son pKa sera plus élevé.

Dans le cadre de ce travail, seuls les résultats potentiométriques du système Cu(II) - Ac GAL sont reportés. En effet l'apparition d'espèces polymères dans le cas de l'acide glucuronique ne permet pas une exploitation correcte des résultats expérimentaux.

En raison de la faible stabilité des complexes cuivriques avec l'acide galacturonique, les courbes potentiométriques $pH = f(V_{NaOH})$ ont été tracées pour des rapports ligand/métal supérieurs à 30. Dans ces conditions, l'influence de la concentration en Cu(II) est faible et on pourrait craindre que l'incertitude sur les constantes de formation ne soit importante.

Le pourcentage des différentes espèces formées

dans la zone de pH compris entre 2 et 10 indique la formation de cinq espèces distinctes (figure 45) : CuL (1 1 0), CuL_2 (1 2 0), $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$ (1 2 -1), $\text{CuL}_2\text{H}_{-2}$ (1 2 -2) et $\text{CuL}_2\text{H}_{-4}$ (1 2 -4). Les constantes de formation des complexes sont reportées dans le tableau IX.

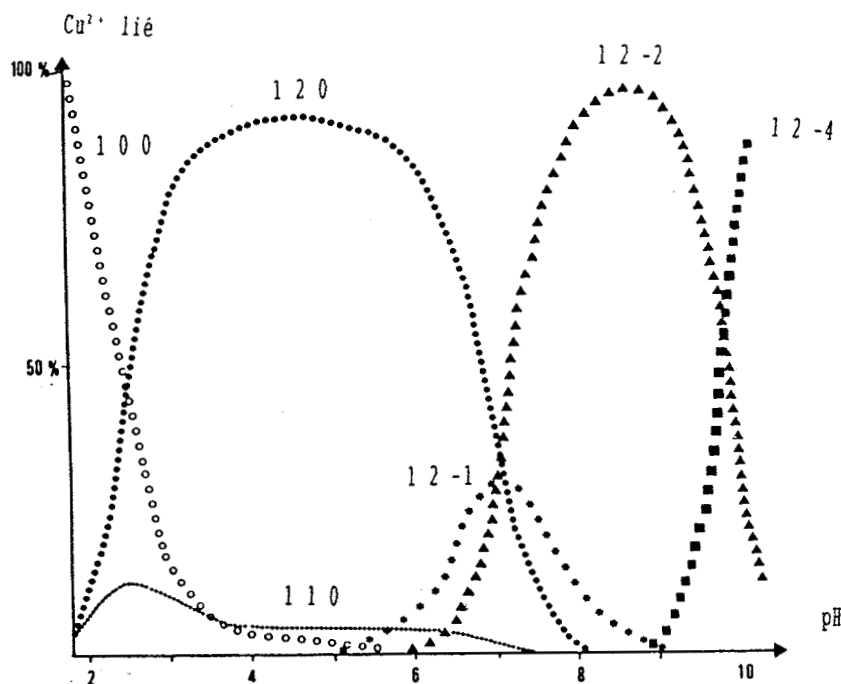


figure 45 - Courbes de distribution des espèces pour le système Cu^{2+} - Ac GAL

IV A - 5 - DISCUSSION

IV A - 5 - 1 - ACIDE D -GALACTURONIQUE

Le complexe $\text{Cu}(\text{Ac GAL})_2$ (1 2 0) est l'espèce majoritaire entre $\text{pH} = 2$ et 7 (environ 90 % à $\text{pH} = 5$). Son existence est confirmée par spectroscopie R.P.E.. Le digalacturonate de cuivre a un caractère ionique marqué. Dans la même zone de pH l'espèce $\text{Cu}(\text{Ac GAL})$ (1 1 0) apparaît mais ne dépasse jamais plus de 10 %. Une étude polarographique du système $\text{Cu}(\text{II})$ - Ac GAL effectuée à

pH < 5 (63), confirme la formation des deux sels (tableau IX). Les résultats polarographiques sont exploités par la méthode de DE FORD-HUME (70).

M.L.H	Log β
0 1 1	3,28
1 1 0	1,80 (*)
1 2 0	3,00
1 2 -1	- 3,02
1 2 -2	-10,06
1 2 -4	-29,69

Tableau IX - Constantes de formation des espèces



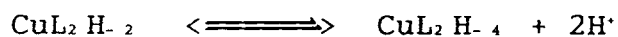
(* valeur déterminée par polarographie)

Les constantes de formation calculées par polarographie ($\log \beta = 3,10$) et par potentiométrie ($\log \beta = 3,00$) pour l'espèce 1 2 0 sont en bon accord. Cette concordance laisse penser que, contrairement à ce que l'on pouvait craindre, les résultats potentiométriques sont raisonnablement proches des valeurs réelles. La constante de formation de l'espèce 1 1 0 a été déterminée uniquement par polarographie. la faible concentration du complexe (inférieure à 10 %) n'a pas permis le calcul de $\log \beta$ par potentiométrie. La valeur $\log \beta_{1 1 0} = 1,80$ est proche de celle de Makridou et coll ($\log \beta_{1 1 0} = 1,81$).

La constante de formation de CuL ($\log \beta_{1 1 0} = 1,80$) est plus faible que celle de CuL_2 ($\log \beta_{1 2 0} = 3,10$). $Cu (Ac GAL)$ semble donc être l'étape intermédiaire conduisant à la formation de $Cu (Ac GAL)_2$.

Pour des pH supérieurs à 6, deux autres complexes se forment à partir de CuL_2 par simple ou double déprotonation. Il s'agit de $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$ (1 2 -1) et $\text{CuL}_2\text{H}_{-2}$ (1 2 -2) dont les pourcentages maxima sont obtenus respectivement pour $\text{pH} = 7$ (30%) et 8,7 (95%). L'espèce mineure $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$ dominée par $\text{CuL}_2\text{H}_{-2}$ n'est observée par aucune des techniques spectroscopiques utilisées. Il est cependant raisonnable de penser que le processus de déprotonation fait intervenir un des groupements hydroxyles de l'acide galacturonique, probablement celui en position C(4). On forme ainsi un cycle à six chaînons par chélation de l'ion cuivrique avec la fonction acide du sucre et l'oxygène du groupement hydroxyle en C(4) (figure 46). Aussi l'espèce $\text{CuL}_2\text{H}_{-2}$, obtenue par déprotonation de $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$, apparaît être un complexe dans lequel deux cycles ($\text{COO}^- - \text{O}^-$) se forment à partir des groupes carboxylique en C(5) et hydroxyle en C(4). Les résultats spectroscopiques vérifient bien ce schéma. La longueur d'onde de la transition d-d décroît de 800 à 670 nm. Les valeurs $g_{//}$ et $A_{//}$ changent également pour atteindre $g_{//} = 2,323$ et $A_{//} = 155 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

A partir de $\text{pH} = 9$, les résultats potentiométriques mettent en évidence l'espèce 1 2 -4 (ML_2H_{-4}) qui devient prédominante à $\text{pH} = 9,8$. La double déprotonation de $\text{CuL}_2\text{H}_{-2}$ suivant l'équilibre :



ne peut pas s'expliquer par la déprotonation de deux molécules d'eau en position axiale de l'ion cuivrique. En effet les paramètres spectroscopiques $g_{//}$ et $A_{//}$ varient de façon importante pour $\text{pH} > 9$. Il faut donc admettre l'intervention d'un second groupement hydroxyle du sucre au dépend du groupement carboxyle. Deux cycles ($\text{O}^- - \text{O}^-$) se substituent aux deux cycles ($\text{COO}^- - \text{O}^-$). Dans le complexe

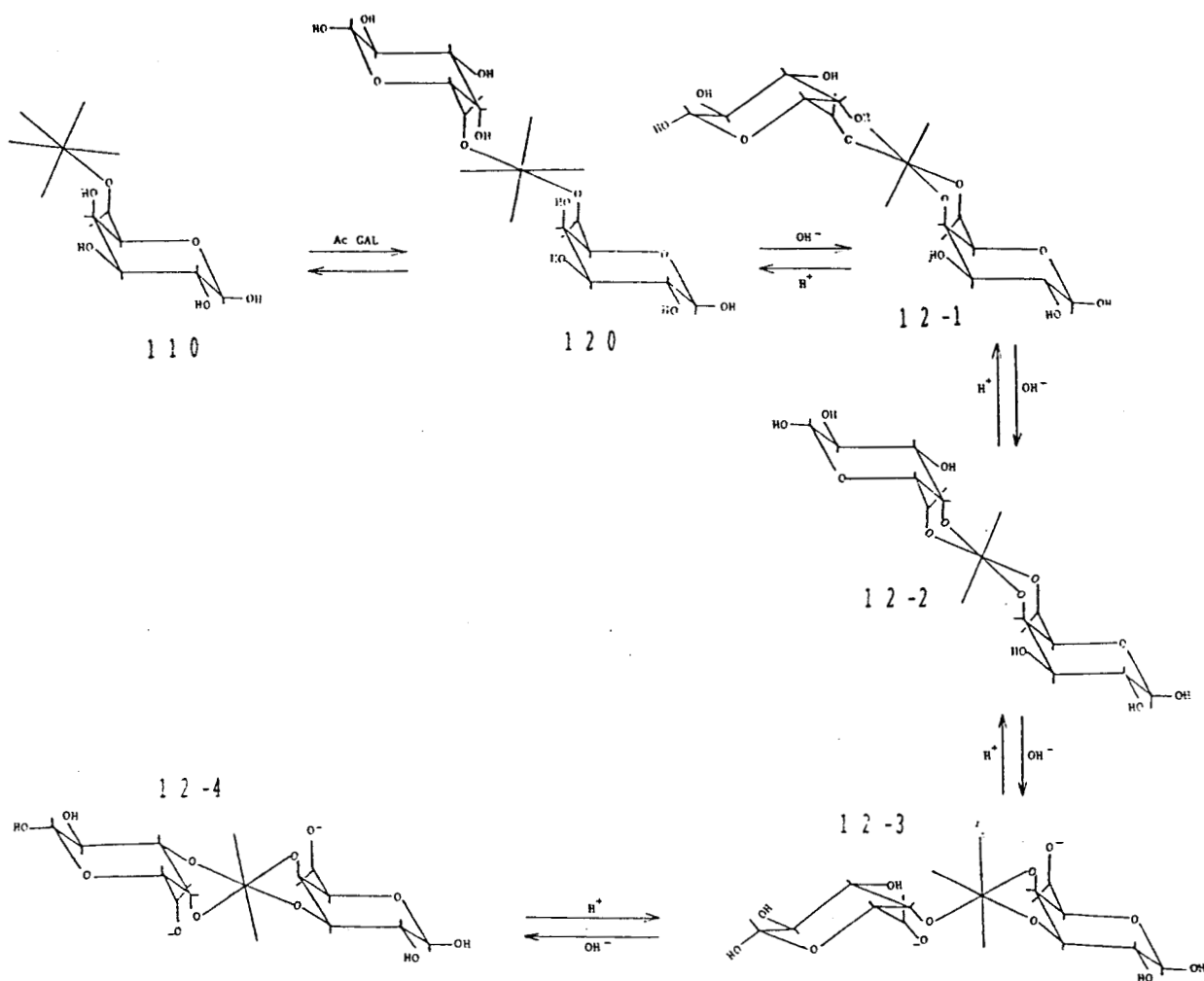


figure 46 - Processus de complexation pour le système
 $Cu^{2+} - Ac GAL$

$Cu(Ac GAL)_2 \cdot H_2O$, les deux ligands sont certainement liés à $Cu(II)$ par les hydroxyles déprotonés $O^-(3)$ et $O^-(4)$ (figure 39).

IV A - 5 - 2 - ACIDE D -GLUCURONIQUE

Aucun modèle satisfaisant n'a pu être obtenu à partir des résultats potentiométriques du système $Cu(II) - Ac GLU$. Les valeurs des constantes de formation des deux sels ont cependant été obtenues par polarographie pour $pH < 6$. Elles sont respectivement de $\log \beta_{1,1,0} = 1,44$ et

$\log \beta_{1,2,0} = 2,47$ pour le monoglucuronate et le diglucuronate de cuivre. L'évolution des spectres R.P.E. confirme l'existence de la seule espèce CuL_2 .

Pour $\text{pH} > 6$, même en l'absence de données potentiométriques, nous pouvons émettre quelques hypothèses sur l'évolution du système. Le comportement de l'acide glucuronique diffère de celui de l'acide galacturonique en raison de la position du groupement hydroxyle en C(4), équatoriale pour Ac GLU et axiale pour Ac GAL. Les spectres R.P.E. révèlent, en plus des polymères, l'existence (10 % environ) d'un complexe de paramètres identiques à $\text{Cu}(\text{Ac GAL})_2\text{H}_2$. La spectroscopie U.V. met en évidence l'intervention de la fonction hydroxyle mais à un degré moindre que pour Ac GAL. Ces résultats spectroscopiques peuvent s'expliquer par deux mécanismes conjugués. Le premier consiste en une intervention d'un groupement hydroxyle pour former l'espèce $\text{Cu}(\text{Ac GLU})_2\text{H}_2$ (deux cycles $\text{COO}^- - \text{O}^-$). Dans ce cas, comme la position en C(4) est à exclure, l'hydroxyle en position C(3) sera plus favorisé pour assurer la liaison. Mais alors le chélate formé contiendra sept chaînons. Il est peu stable, ce qui explique le faible pourcentage de CuL_2H_2 formé. Le deuxième mécanisme peut correspondre à l'intervention de OH(4). L'ion cuivrique doit alors être fixé à un ou plusieurs groupements carboxyles et hydroxyles n'appartenant pas à la même molécule de sucre. Ce phénomène conduit à la formation d'espèces polymères.

Pour des pH plus élevés, de l'ordre de 10, la seule espèce présente en solution est $\text{Cu}(\text{OH})_2^{2-}$. Elle est mise en évidence par spectroscopie RPE ($g_{//} = 2,287$ et $A_{//} = 185 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Ce résultat souligne la faible stabilité des complexes Cu - Ac GLU en milieu basique.



Vanadium(IV) - sucres uroniques

En raison de la similitude de structure des ions Cu(II) et VO(IV) , nous pouvions attendre une complexation semblable pour les systèmes Cu(II) - acides uroniques et VO(IV) - acides uroniques. Les premiers essais ont cependant mis en évidence la plus grande affinité de l'oxyde de vanadyle pour former les liaisons $\text{VO(IV)} - \text{O}$. En effet la complexation des sucres acides avec VO^{2+} conduit à la formation de complexes considérablement plus stables que dans le cas de l'ion cuivrique (63,70,71,72).

IV B - 1 - RESULTATS

IV B - 1 - 1 - SPECTROSCOPIE R.P.E.

En général, la variation des valeurs des paramètres spectroscopiques A et g met en évidence l'évolution de l'environnement de l'ion métallique mais ne renseigne pas sur la nature des liaisons et à fortiori des espèces. Dans le cas de l'ion VO(IV) , il est possible de déterminer de manière théorique A et g pour une espèce donnée connaissant la nature et le nombre de liaisons impliquées dans le complexe.

IV B - 1 - 1 - 1 - Calcul théorique des paramètres spectroscopiques

Les paramètres spectroscopiques A et g sont calculés à l'aide des équations suivantes (20) :

$$A_{o\ c\ a\ l} = \sum_i n_i A_{o\ i} / 4 \quad (32)$$

$$g_{o\ c\ a\ l} = \sum_i n_i g_{o\ i} / 4 \quad (33)$$

dans lesquelles n_i est le nombre de groupements de coordination et $A_{o\ i}$ et $g_{o\ i}$ leurs paramètres spectroscopiques.

groupement donneur (L)	g_o	A_o (10^{-4} cm^{-1})
H ₂ O	1,964	106,3
R - COO ⁻	1,967	97,7
R - O ⁻	1,979	68,7

Tableau X - Paramètres spectroscopiques R.P.E. théoriques de complexes VO₄

Lors du calcul, il faut considérer pour VO²⁺ une structure octaédrique. Les deux positions apicales sont réservées l'une à la double liaison avec l'atome d'oxygène, l'autre à une molécule d'eau. Les groupes de coordination des ligands occupent les quatre positions équatoriales (plan carré).

Dans le cas des acides D - galacturonique et

D - glucuronique les groupements pouvant assurer une liaison avec l'ion métallique sont les fonctions carboxyle et hydroxyle. Leurs valeurs théoriques de A_0 et g_0 sont reportées dans le tableau X.

Pour les systèmes VO(IV) - sucres uroniques, les complexes possibles sont VO_2 , VO_2H_2 et VO_2H_4 . Pour une molécule de sucre liée, ces espèces contiennent respectivement une liaison V - COO⁻, deux liaisons V - COO⁻ et V - O⁻ et deux liaisons V - O⁻. Les valeurs des paramètres spectroscopiques de ces espèces ont été calculées à partir des équations (32) et (33) et des valeurs du tableau XI.

	calculée		expérimentale	
	g_0	A_0 (10^{-4} cm^{-1})	g_0	A_0 (10^{-4} cm^{-1})
Ac GAL				
1 2 0	1,965	102	1,970	97
1 2 -2	1,973	83,2	1,975	82
1 2 -4	1,979	68,7	1,975	78
Ac GLU				
1 2 0	1,965	102	1,967	96
1 2 -4	1,979	68,7	1,976	77

Tableau XI - Paramètres R.P.E. des complexes $M_p L_q H_r$
pour les systèmes VO²⁺ - acide uronique

IV B - 1 - 1 - 2 - Résultats expérimentaux

Les complexes ont été identifiés par comparaisons de leurs paramètres spectroscopiques expérimentaux avec leurs valeurs théoriques calculées.

Les spectrogrammes R.P.E. des mélanges VO(IV) - Ac GAL (figure 47) et VO(IV) - Ac GLU (figure 48) ont été enregistrés pour des valeurs de pH entre 3,5 et 11, à température ambiante. La concentration en oxovanadium est de 10^{-2} mole l^{-1} et le rapport L/M de 2.

Pour des pH compris entre 3,5 et 5 on observe pour les deux systèmes VO(IV) - acide D galacturonique et VO(IV) - acide D glucuronique la superposition de deux spectres. Le premier est caractéristique de l'ion vanadyle libre ($A_0 = 106 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $g_0 = 1,567$) et le second de VO(IV) complexé par les sucres ($A_0 = 96 - 97 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $g_0 = 1,967 - 1,970$). Ce complexe est attribuable à l'espèce 1 2 0, il

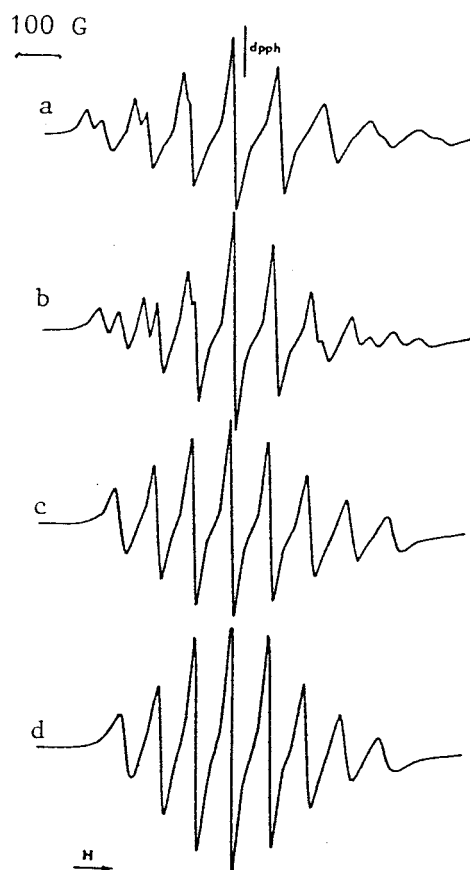


figure 47 - Spectrogrammes R.P.E. pour le système

VO²⁺ - Ac GAL à pH = 4,1 (a) -
pH = 5,0 (b) - pH = 6,3 (c) - pH = 11,6 (d)

s'agit du diglucuronate ou du digalacturonate de vanadium VO_2 .

Entre $pH = 5$ et $9,5$ les spectrogrammes des deux mélanges deviennent très différents. Dans le cas du système $VO(IV)$ - acide D - galacturonique les spectres montrent clairement l'apparition d'un deuxième complexe ($A_0 = 82 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $g_0 = 1,975$). Cette espèce $1 \ 2 \ -2$ ($VO(Ac \ GAL)_2 \cdot H_2$) apparaît accompagnée de la première espèce $1 \ 2 \ 0$ dans l'enregistrement à $pH = 5$ et seule dans celui à $pH = 7$

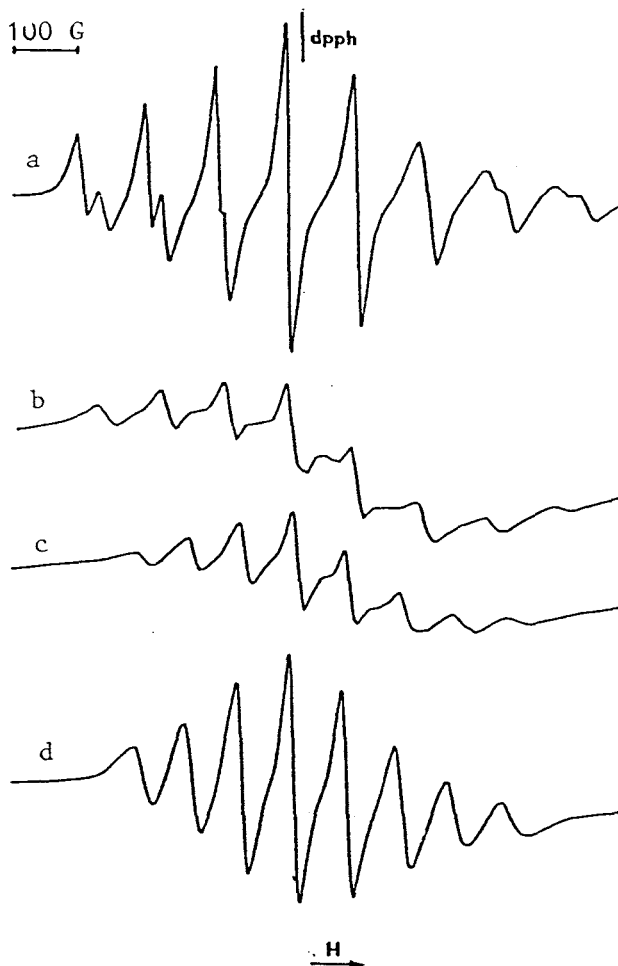


figure 48 - Spectrogrammes R.P.E. pour le système

VO_2^+ - Ac GLU à $pH = 3,8$ (a) -
 $pH = 5,0$ (b) - $pH = 9,2$ (c) - $pH = 10,5$ (d)

(figure 47). Pour le système VO(IV) - acide D - glucuronique, dans la même zone de pH, on observe la formation d'espèces polynucléaires caractérisées par l'élargissement des raies et la disparition du signal R.P.E..

Enfin pour des solutions plus basiques (pH > 9,5) les enregistrements des deux systèmes sont de nouveau similaires. Une troisième espèce se forme ($A_0 = 77 - 78 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_0 = 1,975 - 1,976$), il s'agit de CuL_2H_4 (1 2 -4). Avec l'acide glucuronique une espèce mononucléaire réapparaît aux dépens des espèces polymères.

L'ensemble des paramètres spectroscopiques expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau (XI) pour les deux sucres uroniques.

IV B - 1 - 2 - SPECTROSCOPIE U.V. ET DICHROISME CIRCULAIRE

Les études par spectroscopie électronique et dichroïsme circulaire ont été conduites avec une concentration de $10^{-2} \text{ mole l}^{-1}$ en vanadium et des rapports ligand/métal de l'ordre de 4.

IV B - 1 - 2 - 1 - Spectroscopie U.V.

L'énergie des bandes de transition du vanadium varie en fonction du pH (figures 49 et 50). En milieu acide (pH < 5), les spectres d'absorption U.V. des deux systèmes se caractérisent par deux bandes, l'une à 770 nm et l'autre à 570 nm, cette dernière apparaissant sous forme d'un épaulement (figures 49 et 50 courbe a). Ces bandes sont assez proches des bandes de transition de $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. La similitude de l'environnement métallique dans ces cas permet

d'attribuer les spectres observés aux uronates de vanadium $VO (Ac GAL)_2$ et $VO(Ac GLU)_2$.

Pour des pH plus élevés, les résultats spectroscopiques sont différents pour les deux sucres. Ce phénomène a déjà été observé en spectrométrie R.P.E..

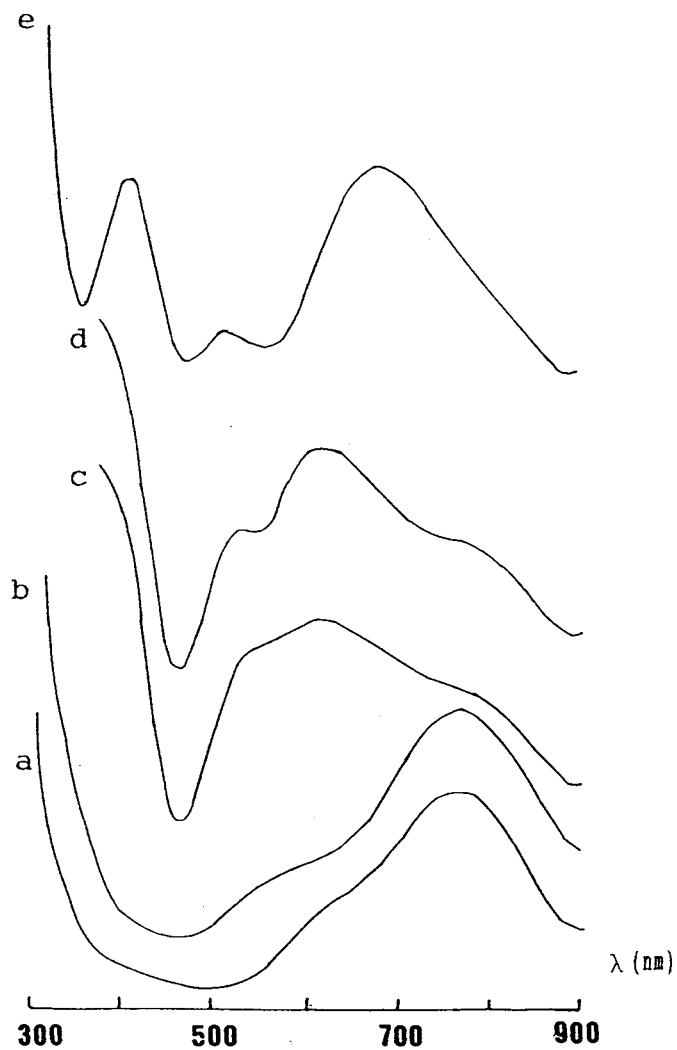


figure 49 - Spectres U.V. pour le système $VO^{2+} - Ac GAL$
à pH = 2,5 (a) - pH = 3,5 (b) -
pH = 7 (c) - pH = 9,5 (d) - pH = 11 (e)

Avec l'acide D - galacturonique, deux nouvelles bandes apparaissent sur l'enregistrement à 530 et 610 nm alors que la bande à 770 nm reste présente sous forme cette fois d'un épaulement (figure 49 courbes b,c et d). Dans le cas de l'acide D - glucuronique, la formation d'espèces polymères se concrétise par la disparition des bandes de transition (figure 50 courbes c et d).

A pH basique (pH \approx 11) les spectrogrammes (figures 49 et 50 courbe e) redeviennent à peu près identiques pour

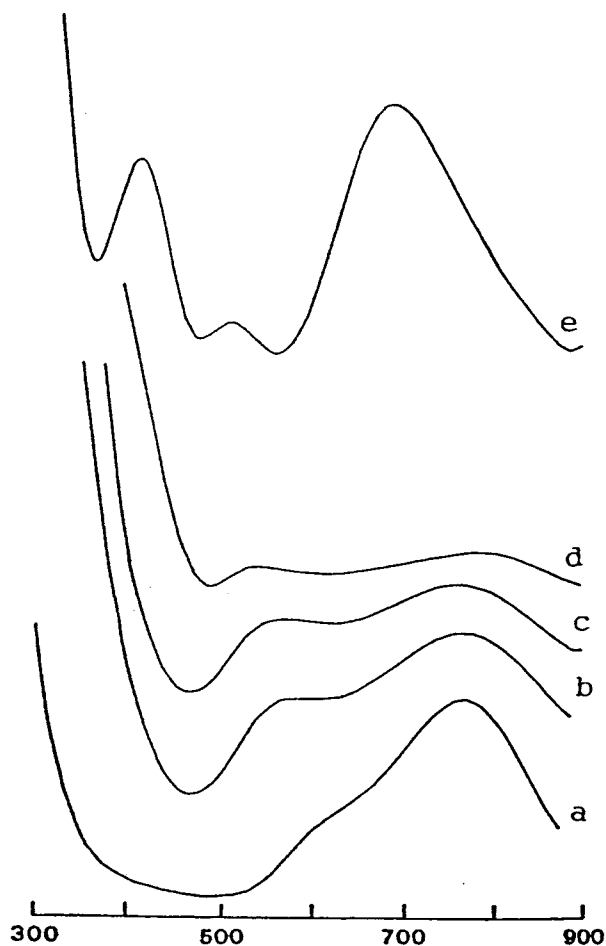


figure 50 - Spectres U.V. pour le système VO_2^+ - Ac GLU
à pH = 2,5 (a) - pH = 4,3 (b) -
pH = 5,0 (c) - pH = 9,3 (d) - pH = 12,0 (e)

les deux systèmes VO - Ac GAL et VO - Ac GLU. On observe la présence de trois nouvelles raies à 680, 520 et 415 nm.

Les longueurs d'onde des maxima d'absorption et les coefficients d'absorption molaire sont donnés dans le tableau (XI) pour les trois espèces présentes en solution. Il est à noter que le nombre des bandes d'absorption augmente lorsque l'on passe de $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ et VOL_2 à VOL_2H_2 et VOL_2H_4 donc la symétrie de l'ion VO^{2+} diminue. Les complexes $1\ 2\ -3$, $1\ 2\ -4$ appartiennent au groupe de symétrie C_2 .

IV B - 1 - 2 - 2 - Dichroïsme circulaire

Les résultats dichroïques, longueur d'onde et absorption différentielle dichroïque $\Delta\epsilon$ (figures 44 et 45), sont reportés dans le tableau V. Au vu des résultats nous ferons deux remarques :

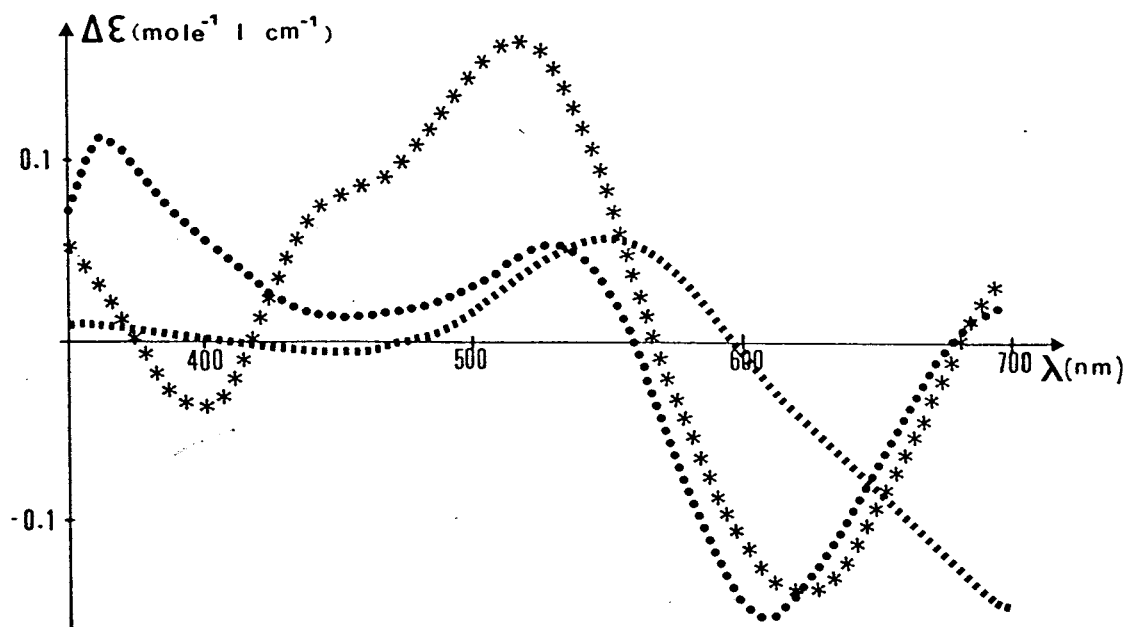


figure 51 - Spectres dichroïques dans le domaine du visible
pour le système VO^{2+} - Ac GAL
à pH = 4,0 (■) - pH = 7,9 (●) - pH = 11,3 (*)

	U.V.		C.D.	
	λ (nm)	ϵ (mole ⁻¹ l cm ⁻¹)	λ (nm)	$\Delta\epsilon$ (mole ⁻¹ l cm ⁻¹)
Ac GAL				
1 2 0	570	9	550	+ 0,063
	770	18	> 700	- 1,15
1 2 -2	550	9	607	- 0,153
	610	30		
	760	23		
1 2-4	415	26	403	- 0,383
	520	12	518	+ 0,285
	680	27	618	- 0,848
Ac GLU				
1 2 0	570	12		
	760	18		
especes	550	16	418	+ 0,02
polymères	790	18	520	- 0,029
			650	+ 0,061
1 2 -4	420	25	418	+ 0,183
	510	11	525	- 0,117
	690	29	623	+ 0,03

Tableau XII - Paramètres d'absorption électronique et dichroïques des complexes $M_p L_q H_r$ pour les systèmes VO^{2+} - Acide uronique

- Quoique d'intensités moindres, les effets Cotton des transitions d-d des espèces polymères pour le système VO(IV) - Ac GLU sont centrés sur des longueurs d'onde similaires à celles des complexes $VO(Ac GAL)_2 H_{-2}$.

- Les espèces $\text{VO}(\text{Ac GAL})_2\text{H}_4$ et $\text{VO}(\text{Ac GLU})_2\text{H}_4$ présentent chacune trois effets Cotton importants centrés sur des longueurs d'onde à peu près identiques mais d'intensités et de signes différents.

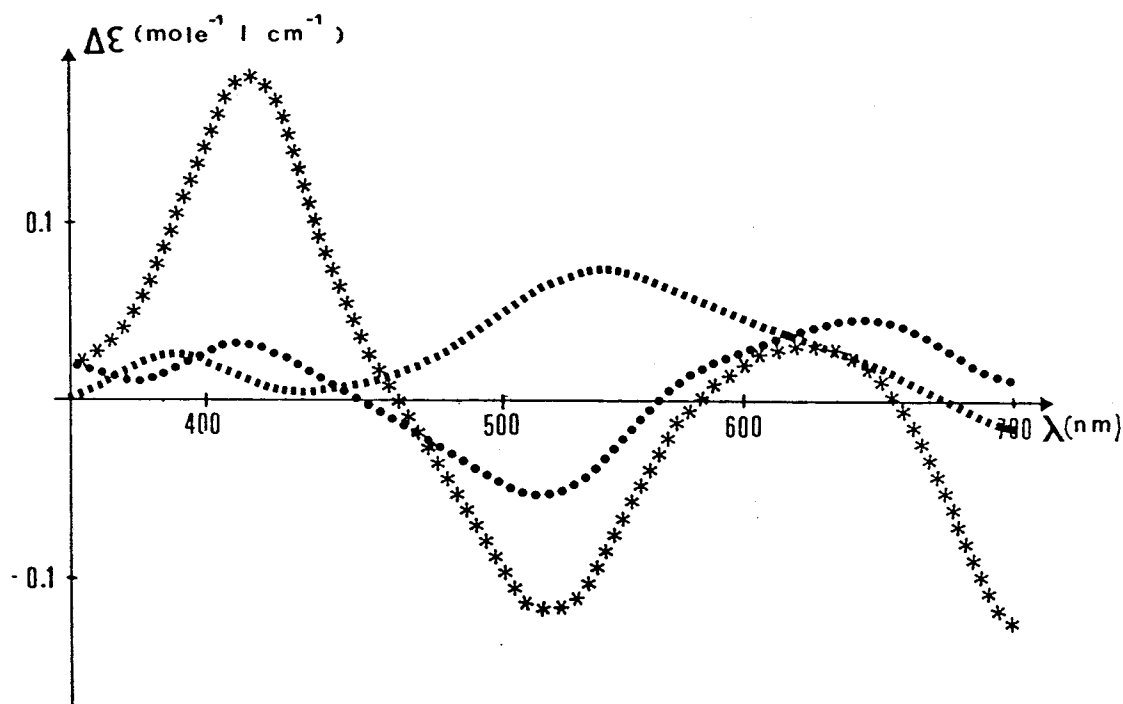


figure 52 - Spectres dichroïques dans le domaine du visible
pour le système VO^{2+} - Ac GLU
à pH = 4,0 (■) - pH = 7,15 (●) - pH = 11,0 (*)

IV - B - 1 - 3 - POTENTIOMETRIE

Les figures 53 et 54 illustrent respectivement pour l'acide D - glucuronique et l'acide D - galacturonique les variations de pH en fonction du volume de titrant versé pour différents rapports sucre/métal. Seuls les résultats potentiométriques du système $\text{VO}(\text{IV})$ - Ac GAL ont été exploités. En effet l'apparition dès pH = 5 d'espèces polymères pour le mélange $\text{VO}(\text{IV})$ - Ac GLU ne permet pas de proposer un modèle cohérent.

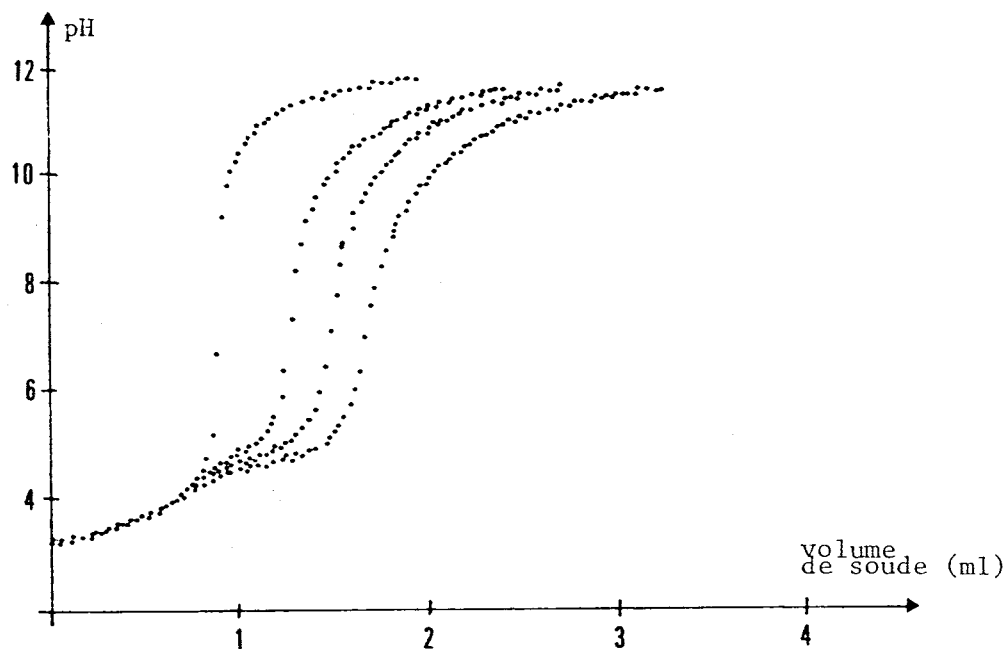


figure 53 - Courbes de neutralisation de Ac GLU en présence de VO_2^+ à différentes concentrations

La répartition des espèces pour l'acide D - galacturonique (figure 55) dans la zone de pH compris entre 3 et 11 montre l'existence de trois espèces majoritaires $1\ 2\ -2$ ($VO_2\ H_2$), $1\ 2\ -3$ ($VO_2\ H_3$) et $1\ 2\ -4$ ($VO_2\ H_4$) et

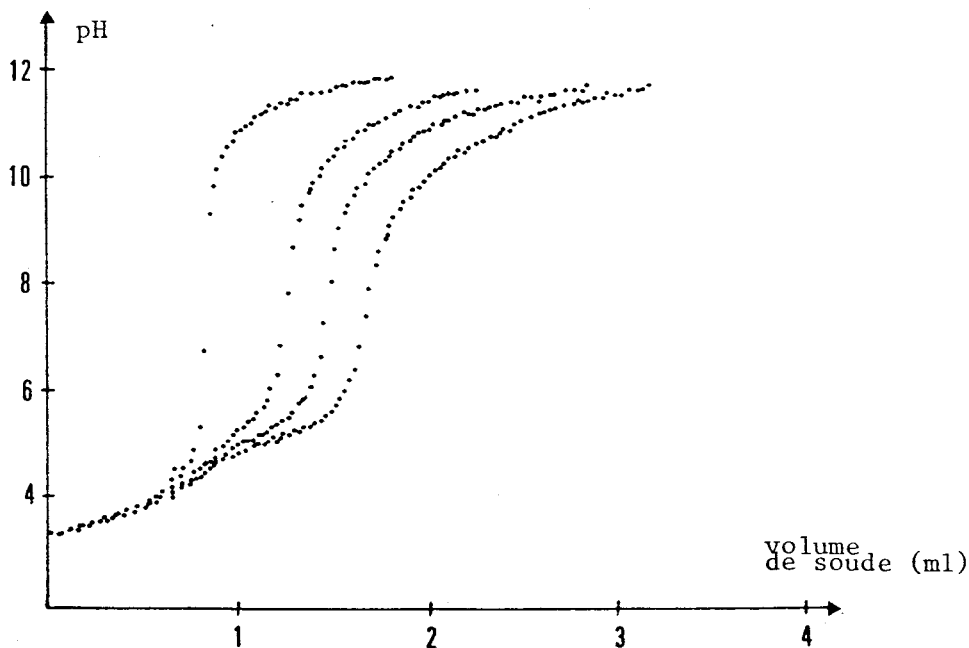


figure 54 - Courbes de neutralisation de Ac GAL en présence de VO_2^+ à différentes concentrations

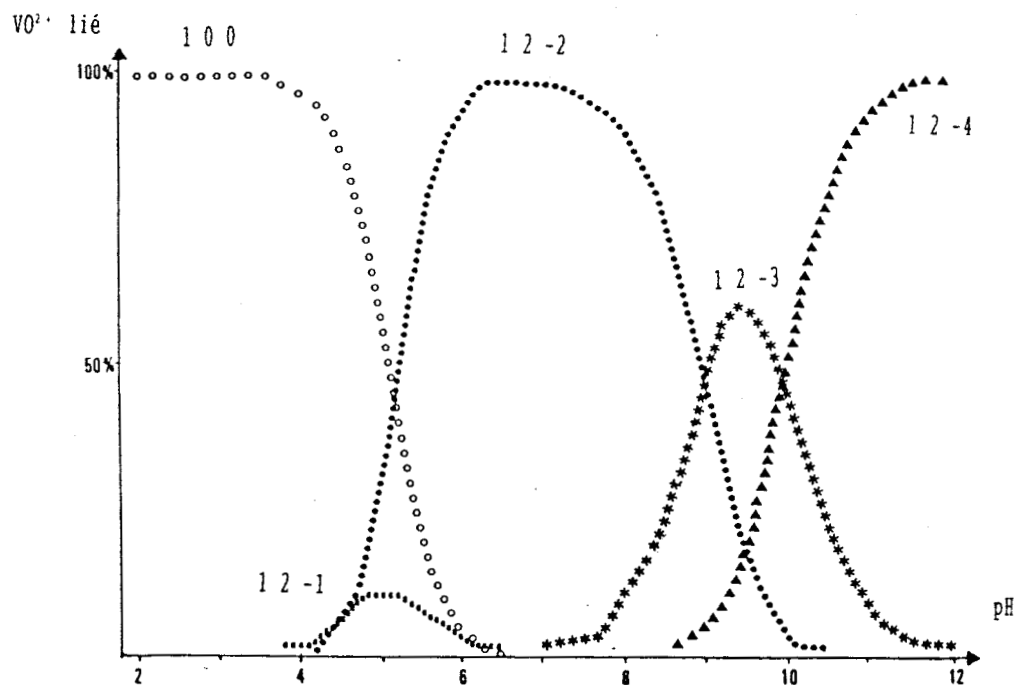


figure 55 - Courbes de distribution des espèces
pour le système VO^{2+} - Ac GAL

d'une espèce minoritaire 12-1 (VOLH₁). Les constantes de formation des différents complexes sont calculées à l'aide du programme SUPERQUAD (tableau XIII).

IV B - 2 - DISCUSSION

Tous les résultats expérimentaux mettent en évidence à partir de pH = 5 un mode de complexation différent selon le sucre uronique considéré. Pour cette raison, nous envisageons successivement le cas de l'acide D - galacturonique puis celui de l'acide D - glucuronique.

IV B - 2 - 1 - ACIDE D - GALACTURONIQUE

Les résultats spectroscopiques U.V., R.P.E. et dichroïques du système VO(IV) - Ac GAL indiquent l'existence de l'espèce VOL₂ dans la zone de pH compris entre 3,5 et 5.

complexes	Ac GAL
p q r	log $\beta_{p q r}$
0 1 1	3,28
1 2 -1	0,47
1 2 -2	-4,01
1 2 -3	-12,98
1 2 -4	-22,91

Tableau XIII - Constantes de formation des complexes



Il s'agit du D - galacturonate de vanadium $VO(Ac GAL)_2$ dans lequel le métal est lié à deux molécules de sucre par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique uniquement. La faible valeur de la constante d'acidité pKa du sucre n'a pas permis de calculer la constante de formation $\log\beta$ de l'espèce CuL_2 .

Dès $pH = 4$, on observe la formation de deux nouveaux complexes 1 2 -1 et 1 2 -2. Le premier $VO(Ac GAL)_2H_{-1}$ est mis en évidence uniquement lors de l'exploitation mathématique des résultats potentiométriques. Les méthodes spectroscopiques ne détectent pas son existence en raison de sa trop faible concentration (moins de 10 %)(figure 55). Par contre les résultats spectroscopiques indiquent clairement la formation de la première espèce majoritaire 1 2 -2 soit $VO(Ac GAL)_2H_{-2}$ (= 100 % à $pH = 7$). La formation des deux complexes 1 2 -1 et 1 2 -2 implique l'intervention d'un ou de deux groupements hydroxyles (figure 56) et la formation d'un ou de deux cycles ($COO^- - O^-$) à six chaînons. L'observation de la structure de la molécule de sucre montre que le groupe OH

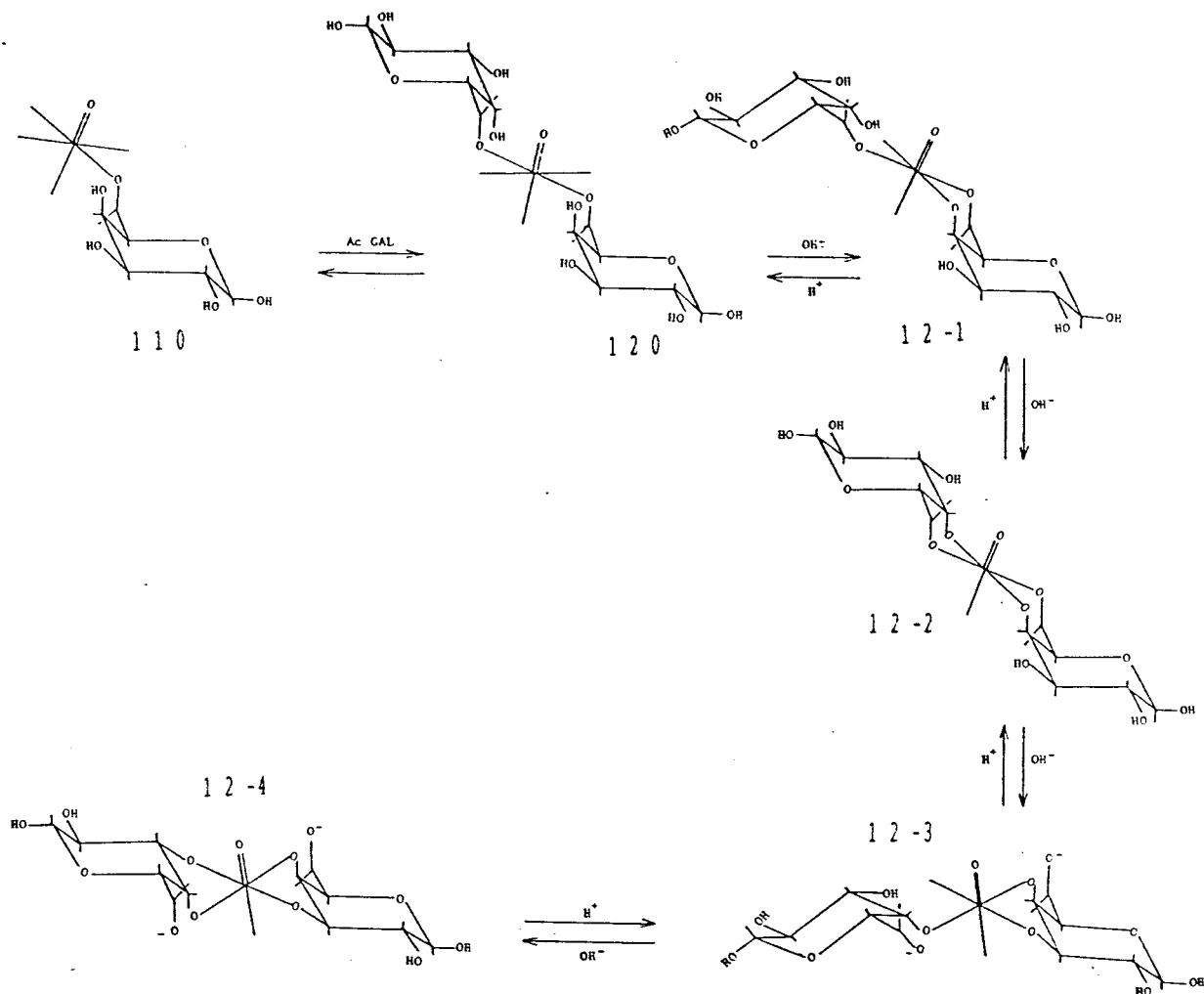


figure 56 - Processus de complexation pour le système

$VO_2^+ - Ac GAL$

placé en C(4) est stériquement favorisé. L'espèce 12 -1 est un intermédiaire dans la formation du complexe 12 -2.

Pour des pH plus élevés, on observe la déprotonation d'un ou de deux autres groupements hydroxyles des molécules de sucre et la formation des espèces 12 -3 et 12 -4 soit respectivement VOL_2H_3 et VOL_2H_4 . Bien que les paramètres spectroscopiques ne permettent pas de discerner l'espèce 12 -3 de l'espèce 12 -4 en milieu basique, ils indiquent très clairement qu'un complexe différent de 12 -2 se forme à $pH > 9$. Les variations importantes des données spectroscopiques lorsque le complexe 12 -2 est transformé en 12 -4 par l'intermédiaire de 12 -3 (tableau XII)

montrent un changement considérable dans le mode de coordination entre VO(IV) et les molécules de sucre. La déprotonation du complexe $1\ 2\ -2$ s'explique par une dissociation suivie d'une coordination d'un groupement hydroxyle au dépend des liaisons COO^- . Il s'en suit la formation de deux cycles (O^- , O^-) avec participation de quatre OH déprotonés.

Dans le complexe $\text{VO}(\text{Ac GAL})_2\text{H}_4$, les deux molécules de sucre acide sont liées au métal par des groupements hydroxyles positionnés en C(3) et C(4) (figure 56). Les deux cycles (O^- , O^-) ainsi formés possèdent cinq chaînons. Ils sont plus stables que ceux à six chaînons observés dans l'espèce $1\ 2\ -2$ (31,32,34,36,37).

IV B - 2 - 2 - ACIDE D - GLUCURONIQUE

La complexation de VO(IV) avec l'acide D - glucuronique débute à $\text{pH} = 3 - 4$ avec la formation du diglucuronate de vanadyle. A $\text{pH} > 5$ toutes les techniques spectroscopiques concluent à la formation d'espèces polymérisées. En postulant uniquement l'existence du dimère $(\text{VOL}_2\text{H}_2)_2$, l'exploitation informatique des résultats potentiométriques conduit à un modèle chimiquement peu vraisemblable. Aussi la constante de formation de l'espèce VOL_2 a été évalué ($\log\beta = 3,90$) dans une zone de pH acide.

En accord avec les spectres R.P.E., une espèce monomère réapparaît à $\text{pH} > 9$ (figure 57). Ses paramètres spectroscopiques sont très proches de ceux de l'espèces $1\ 2\ -4$ avec l'acide D - galacturonique (tableau XI). Le type de coordination est donc identique pour les deux espèces $\text{VO}(\text{Ac GAL})_2\text{H}_4$ et $\text{VO}(\text{Ac GLU})_2\text{H}_4$, c'est à dire qu'il implique la formation de deux cycles à cinq chaînons (O^- , O^-). Les

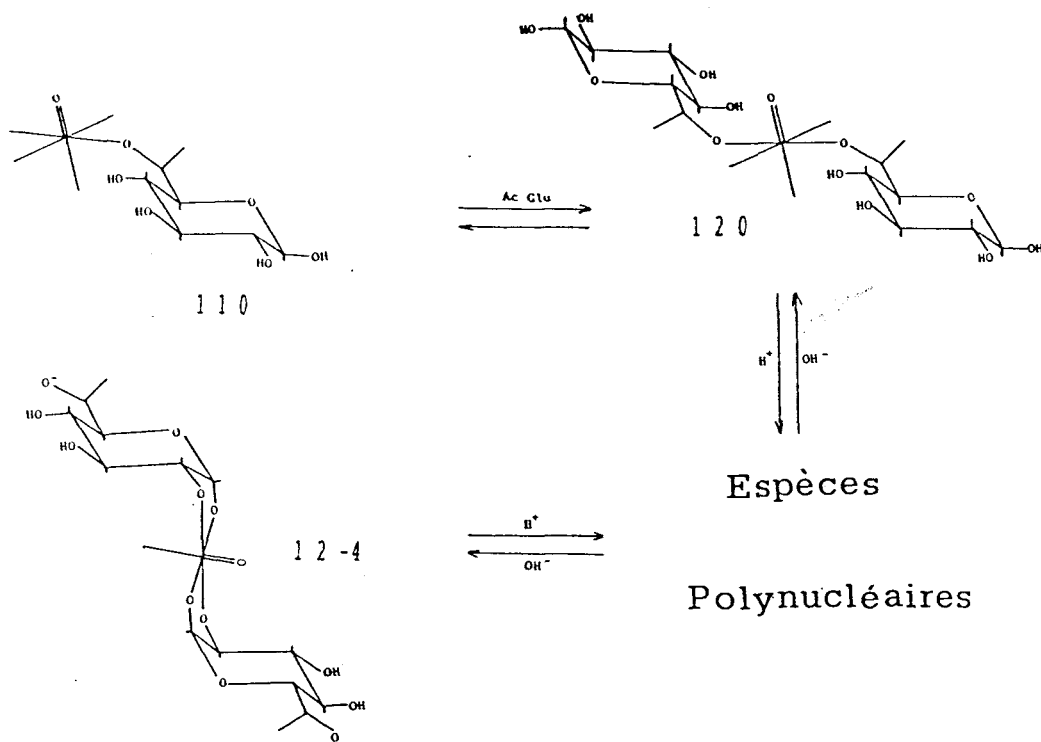


figure 57 - Processus de complexation pour le système $VO^{2+} - Ac\ GLU$

spectres électroniques et dichroïques confirment cette hypothèse.

IV B - 2 - 3 - COMPARAISON DES DEUX SUCRES

Les deux molécules de sucre se différencient par la position du groupement hydroxyle en position C(4). Cette différence explique leurs comportements particuliers vis à vis de l'ion VO^{2+} .

La première étape de la coordination est identique pour les deux sucres uroniques : formation des uronates de vanadium VO_2 . Dans ces complexes les deux molécules de ligand sont fixées une fois au métal par la fonction COO^- .

La principale différence apparaît lorsque un premier groupement OH intervient dans la complexation. Ceci confirme que pour Ac GAL les groupes hydroxyles déprotonés

impliqués dans les cycles (COO^- , O^-) sont en position C(4). Ce type de coordination est stériquement défavorisé avec l'acide D - glucuronique. Les cycles (COO^- , O^-) ne se forment pas. Un accroissement du pH entraîne la formation d'espèces polynucléaires. Une molécule de Ac GLU pourra se fixer à deux ions métalliques distincts grâce à un groupement hydroxyle placé indifféremment en C(1), C(2) ou C(3).

A pH basique la déprotonation d'un second OH par molécule de Ac GLU restitue un mode de coordination identique à celui de l'acide D - galacturonique. Les complexes $\text{VO}(\text{Ac GAL})_2\text{H}_4$ et $\text{VO}(\text{Ac GUL})_2\text{H}_4$ contiennent deux cycles (O^- , O^-) à cinq chaînons. Dans le cas de Ac GAL les deux atomes d'oxygène concernés sont O(3) et O(4). Pour Ac GLU seuls les atomes d'oxygène O(1) forme β et O(2) placés en cis peuvent assurer les liaisons pour former $\text{VO}(\text{GLU})_2\text{H}_4$.

CHAPITRE IV - C

CONCLUSION

En solution aqueuse les complexes de cuivre (II) avec les acides D - galacturonique et D - glucuronique sont considérablement plus faibles que ceux de VO(IV).

En pH acide, pour les quatre systèmes Cu(II) - Ac GAL, Cu(II) - Ac GLU, VO(IV) - Ac GAL et VO(IV) - Ac GLU, on observe la formation des uronates de cuivre ou de vanadium $ML_2 \cdot (1 \cdot 2 \cdot 0)$. Chaque molécule de sucre est alors liée au métal par son groupement carboxyle.

Lorsque le pH croit ($pH > 5$) les comportements des deux sucres uroniques deviennent alors très différents. Pour le système métal - acide D galacturonique deux espèces majoritaires $M(Ac \text{ GAL})_2 \cdot H_{-2}$ et $M(Ac \text{ GAL})_2 \cdot H_{-4}$ se forment par déprotonation du complexe $M(Ac \text{ GAL})_2$. Dans les complexes $1 \cdot 2 \cdot -2$ les sites de complexation sont les groupes carboxyles en C(5) et hydroxyles en C(4). Le complexe contient deux cycles à six chaînons (COO^- , O^-). l'intervention d'un groupement OH supplémentaire par sucre conduit à la formation de deux chelates (O^- , O^-) à 5 chaînons. Dans $ML_2 \cdot H_{-4}$ chaque ion métallique est lié à deux molécules de sucre par l'intermédiaire des atomes d'oxygène placés en C(3) et C(4).

Pour le système métal - acide D - glucuronique, lorsque le pH est supérieur à 5, le groupement hydroxyle en C(4), stériquement défavorisé, n'assure pas de liaison avec

l'ion métallique. Chaque sucre ne peut alors se lier une deuxième fois qu'avec des atomes de métal différents. Ce phénomène conduit à la formation d'espèces polynucléaires. En pH basique les observations sont différentes suivant la nature du métal. Avec VO(IV) on retrouve un complexe VO(Ac GLU)₂H₄ du même type que pour Ac GAL. Il contient deux cycles (O⁻, O⁻). Dans ce complexe la coordination est assurée par les atomes d'oxygène en position C(1) (forme β) et C(2). Avec Cu(II) le complexe 1 2 -4 ne se forme pas à partir du polymère comme pour VO(II). On observe à pH basique la présence de Cu(OH)₂²⁺. Cette différence de comportement entre le cuivre et le vanadium est à relier à la plus faible affinité du cuivre pour les liaisons Cu - O.

CHAPITRE V

ETUDE DU SYSTEME

OXOVANADIUM (IV) - ACIDE

SALICYLIQUE

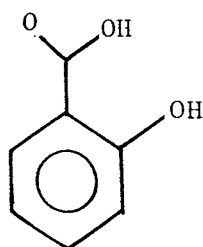
Les articles relevés dans la littérature sur la coordination de l'ion cuivrique avec l'acide salicylique (SAL) concernent uniquement des mélanges ternaires Cu(II) - SAL - L' (L' = pyridine, éthylène diamine, triéthylamine, ...)(73-78). Aucun des auteurs n'étudie le système binaire Cu(II) - SAL. Dans les systèmes ternaires le ligand SAL intervient dans les phénomènes de complexation à des pH > 6. Ces observations s'expliquent par la faible tendance à la coordination de Cu(II) et SAL.

Les travaux relatifs au mélange VO(IV) - SAL sont au nombre de deux. Le plus ancien, de MARTELL et coll (79) met en évidence par potentiométrie l'existence d'une espèce VO(SAL) dans laquelle le métal est lié à une seule molécule de ligand par les groupements carboxylique et hydroxyle déprotonés. Les auteurs excluent la présence de VOL₂. Une hydrolyse irréversible très lente de VOL leur rend impossible le calcul des constantes de formation des espèces

hydrolysées formées. Un travail plus récent de SIMOENS, GONCALVES et MOTA (72) montre que l'espèce $VO(OH)$ est l'espèce majoritaire. Le pourcentage du complexe VO ne dépasse jamais 5% du métal complexé. Les résultats sont obtenus uniquement à partir des données potentiométriques. Aucune autre technique n'étaye leurs conclusions qui sont par ailleurs incomplètes.

Dans la suite de notre travail nous nous intéresserons uniquement au cas du vanadium. L'ion $VO(IV)$ a tendance à former des complexes hydrolysés dans le milieu naturel. L'absence de sites de coordination facilement accessibles à bas pH dans la molécule d'acide salicylique pouvait favoriser l'hydrolyse de l'oxovanadium (IV) aux dépens de la formation de complexes avec SAL. Les équilibres de complexation du système $VO(IV)$ - SAL ne sont pas simples, ce qui s'est traduit par des difficultés pour obtenir un modèle mathématique correct à partir des seuls résultats potentiométriques.

Pour rappel, la molécule d'acide salicylique est schématisée sur la figure 52.



*figure 52 - représentation de la molécule
d'acide salicylique (SAL)*

V - 1 - SPECTROSCOPIE R.P.E.

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau. Les spectrogrammes R.P.E. du système VO(IV) - SAL ont été enregistrés avec des solutions préparées dans le solvant mixte eau - méthanol (90 - 10 en volume). Les enregistrements des courbes R.P.E. pour des solutions contenant $3,6 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1} d'acide et $7,2 \cdot 10^{-4}$ mole l^{-1} de VO(IV) ($L/M = 5$) à différents pH sont représentés figure 59.

Pour $pH < 2$, le spectre R.P.E. (figure 59 courbe a) est caractéristique de l'ion pentahydraté ($A_{//} = 200 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} , $g_{//} = 1,929$, $A_{\perp} = 77 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} et $g_{\perp} = 1,98$). A mesure que le pH augmente le spectre de $VO(H_2O)_5^{2+}$ reste visible et il apparaît celui d'une première espèce I (figure 59 courbe b) de paramètres spectroscopiques $A_{//} = 190 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} , $g_{//} = 1,95$, $A_{\perp} = 70 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} et $g_{\perp} = 1,99$. La diminution des valeurs des paramètres $A_{//}$ et A_{\perp} suggère que le ligand SAL se lie au cation métallique pour former l'espèce I. A $pH = 4,8$ en plus de l'espèce I toujours visible, on note l'apparition d'une seconde espèce II (figure 59 courbe c) caractérisée par $A_{//} = 180 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} , $g_{//} = 1,95$, $A_{\perp} = 60 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} et $g_{\perp} = 1,99$. A ce pH le spectre de $VO(H_2O)_5^{2+}$ a disparu. La comparaison des paramètres spectroscopiques des espèces I et II indique que l'interaction VO(IV) - SAL devient importante. Pour des solutions basiques (jusque $pH \approx 10$) seule l'espèce II reste apparente (figure 59 courbe d).

A pH très élevés l'espèce présente est différente des espèces I et II et ses paramètres $A_{//} = 170 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} , $g_{//} = 1,97$, $A_{\perp} = 45 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} et $g_{\perp} = 1,98$ sont proches de ceux du tétrahydroxyde de vanadium $VO(OH)_4^{2-}$ (figure 59

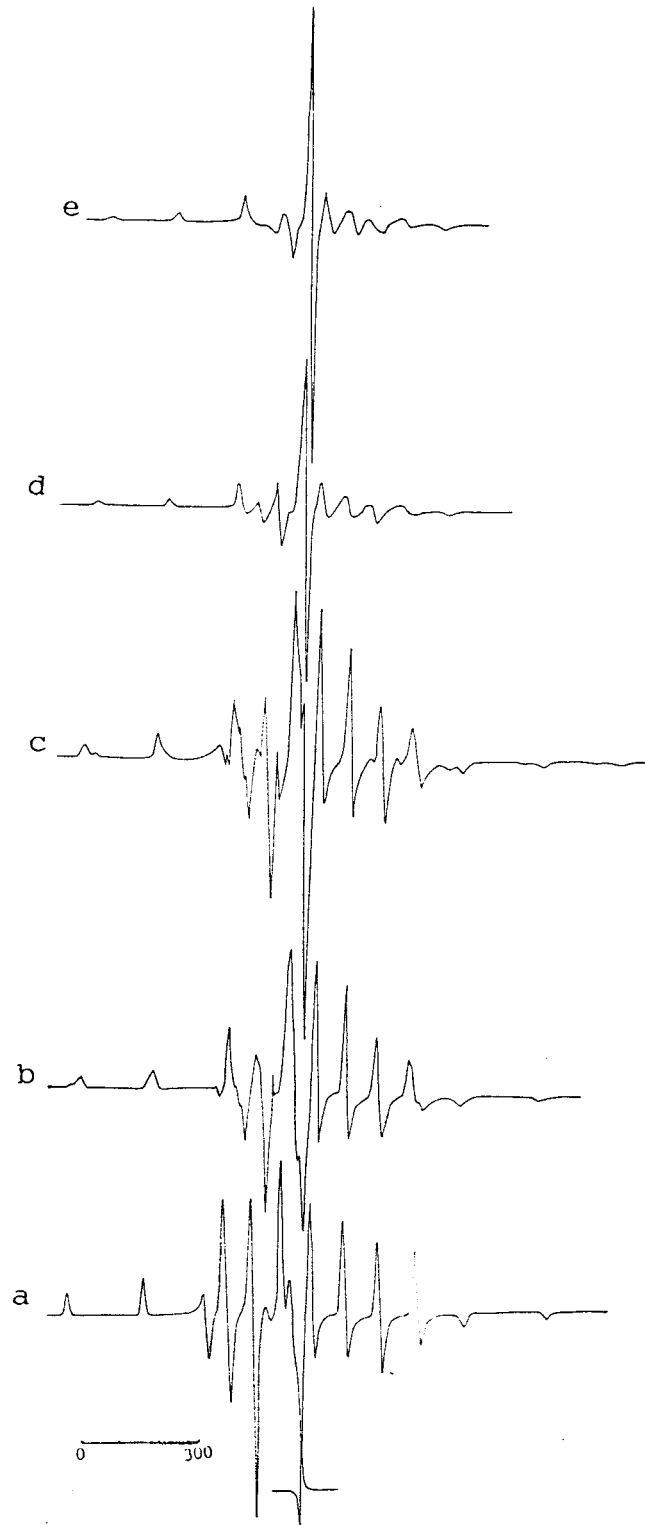


figure 59 - Spectrogrammes R.P.E. pour le système
 $VO^2 \cdot$ - SAL à pH = 1,2 (a) - pH = 3,0 (b) -
pH = 4,8 (c) - pH = 10,0 (d) - pH = 11,1 (e)

courbe e). Les paramètres spectroscopiques des espèces mises en évidence sont regroupés dans dans le tableau XIV.

	$g_{//}$	$A_{//} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	g_{\perp}	$A_{\perp} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$
$\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	1,929	200	1,98	77
$\text{VO}(\text{OH})_4^{2-}$	1,96	170	1,974	48
milieu acide	1,929	200	1,98	77
espèce I	1,95	190	1,99	70
espèce II	1,95	180	1,99	60
milieu basique	1,97	170	1,98	45

tableau XIV - Paramètres R.P.E. des différents complexes pour le système VO^{2+} - SAL.

V - 2 - SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Deux régions spectrales ont été étudiées par spectroscopie ultraviolette. La première, de 200 à 400 nm, correspond aux transitions énergétiques de la molécule d'acide salicylique et la seconde, de 400 à 800 nm, à celles du métal $\text{VO}(\text{IV})$.

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse d'acide salicylique à 10^{-4} mole l^{-1} se caractérise par deux bandes centrées à 235 nm, la plus intense, ($\epsilon = 7,54 \cdot 10^3$ mole $^{-1}$ l cm^{-1}) et à 300 nm ($\epsilon = 3,37 \cdot 10^3$ mole $^{-1}$ l cm^{-1}). La dernière peut être attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des électrons du cycle aromatique. La variation en fonction du pH des transitions de SAL montre un déplacement de quelques nanomètres de la bande située à 300 nm. Ce faible

déplacement résulte de l'influence de la déprotonation de la molécule SAL sur les électrons du cycle benzénique.

Pour les mélanges VO(IV) - SAL, les bandes de transferts de charge n'ont pas pu être étudiées. En effet la présence, dans le domaine 200 à 400 nm, d'une bande très intense due à la double liaison V = O masque le spectre de l'acide salicylique.

Dans la zone de 400 à 800 nm, pour un mélange VO(IV) - SAL le spectre d'absorption électronique du métal est fonction du pH (figure 60). L'étude est conduite pour des concentrations en SAL et VO(IV) respectivement de 10^{-3} mole l^{-1} et $2 \cdot 10^{-4}$ mole l^{-1} (L/M = 5). Pour des pH inférieurs à 2,4, le spectre enregistré correspond à celui

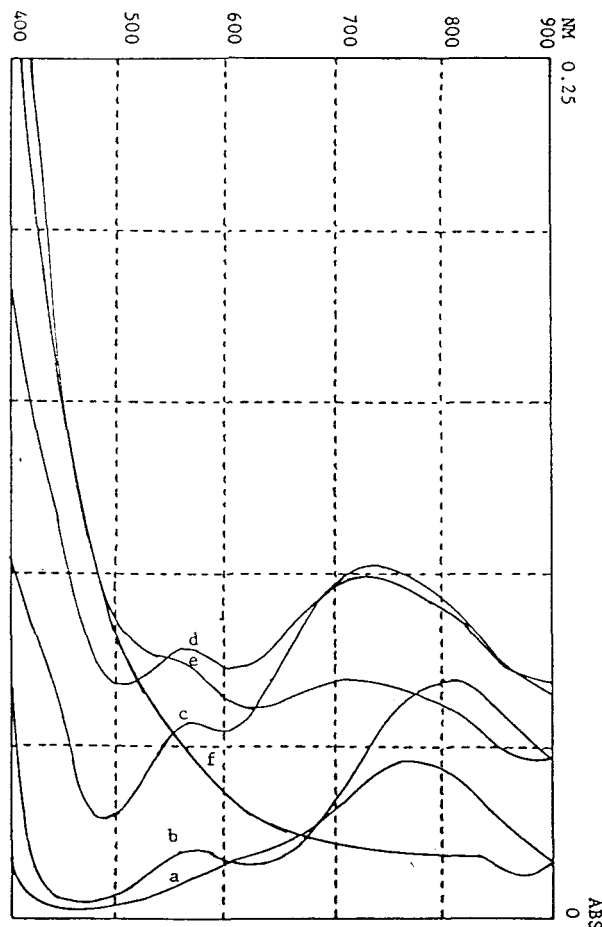


figure 60 - Spectres U.V. pour le système VO^{2+} - SAL
à pH = 2,4 (a) - pH = 3,6 (b) - pH = 7,3 (c) -
pH = 9,0 (d) - pH = 10,2 (e) - pH = 11,5 (f)

de $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5$ ($\lambda = 780 \text{ nm}$ et un épaulement à 640 nm) (figure 60 courbe a). Lorsque le pH croît, vers $\text{pH} = 3$, le déplacement de la bande de 780 à 811 nm concrétise la complexation de $\text{VO}(\text{IV})$ par SAL (figure 60 courbe b). L'apparition d'une nouvelle bande de transition à 570 nm laisse supposer un changement de symétrie de l'environnement du cation, phénomène déjà observé dans le cas des sucres uroniques (chap IV B). Pour des pH supérieurs, une deuxième intervention du ligand explique le déplacement de la bande de transition de 811 à 744 nm alors que ϵ croît de $0,07$ à $0,102 \text{ mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ (figure 60 courbe c). Au delà de $\text{pH} = 7$, le spectre ne subit plus de changements en longueur d'onde alors que l'intensité des raies diminue pour disparaître complètement vers $\text{pH} = 11$ (figure 60 courbes d, e, f)

pH	λ (nm)	ϵ ($\text{mole}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$)
2,4	776	0,045
	640	épaulement
3,6	811	0,070
	570	0,020
7	744	0,102
	570	0,060
9	727	0,099
	570	0,080
10,2	725	0,070
	570	épaulement
11,5	<400	

tableau XV - Paramètres de spectroscopie U.V. en fonction du pH pour le système $\text{VO}(\text{IV})$ - SAL

L'étude spectroscopique ultraviolette (tableau XV) confirme donc les résultats R.P.E. c'est à dire l'existence de deux espèces.

V - 3 - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Dans la zone de $\text{pH} < 11$ l'acide salicylique se déprotone une seule fois. La valeur calculée de $\text{pK}_a = 2,8$ est en accord avec les données bibliographiques (72). Elle correspond à la fonction acide. La déprotonation du groupement hydroxyle de SAL n'a lieu qu'à des pH très élevés et la seconde constante d'acidité ($\text{pK}_a > 13$) n'a pu être déterminée par potentiométrie. Nous considérons dans la suite de notre travail SAL comme un ligand LH.

Le système $\text{VO(IV)} - \text{SAL}$ a été étudié pour des concentrations en acide de $2,5 \cdot 10^{-3}$ et $3,9 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1} et des rapports $\text{L/M} = 1, 3$ et 5 . Les courbes de neutralisation

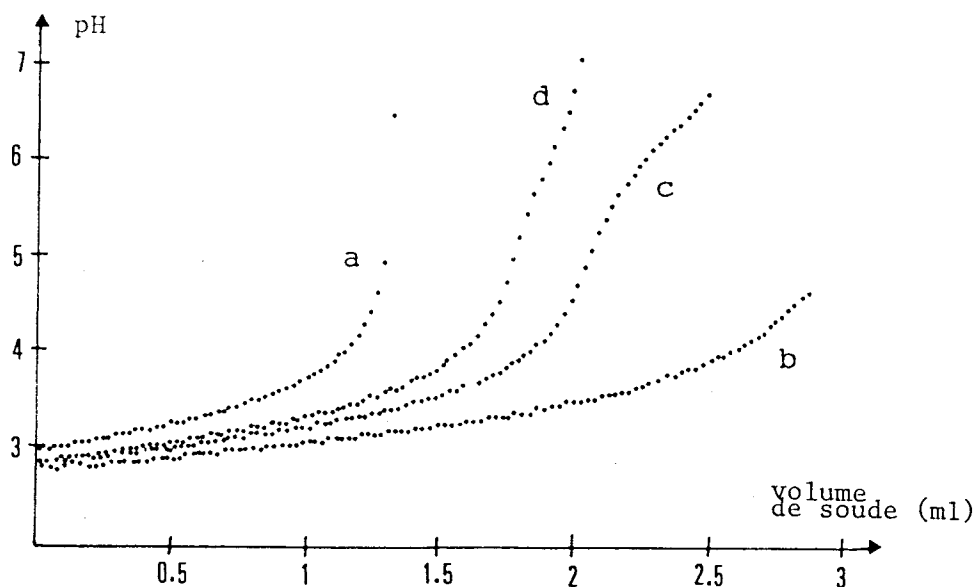


figure 61 - Courbes de neutralisation de SAL seul (a) et en présence de VO(IV) pour $\text{L/M} = 1$ (b), 3 (c) et 5 (d)

$\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ (figure 61) ont été limitées à $\text{pH} = 4,5, 6,5$ et $7,5$ pour des rapports respectifs de 1, 3 et 5. En effet pour des pH supérieurs, on observe pour chaque rapport une instabilité des mesures due à la formation d'hydroxydes. La solution se colore en jaune, couleur caractéristique de $\text{VO}(\text{OH})_3^-$.

Lors de l'exploitation mathématique des résultats potentiométriques, d'importantes difficultés sont apparues. De nombreux systèmes ont été retenus. A titre d'exemple signalons l'espèce VO_3^- retenue alors qu'elle est chimiquement inconcevable.

Parmi tous les systèmes proposés, nous avons conservé le plus correct chimiquement qui soit en accord avec les résultats spectroscopiques. La courbe de

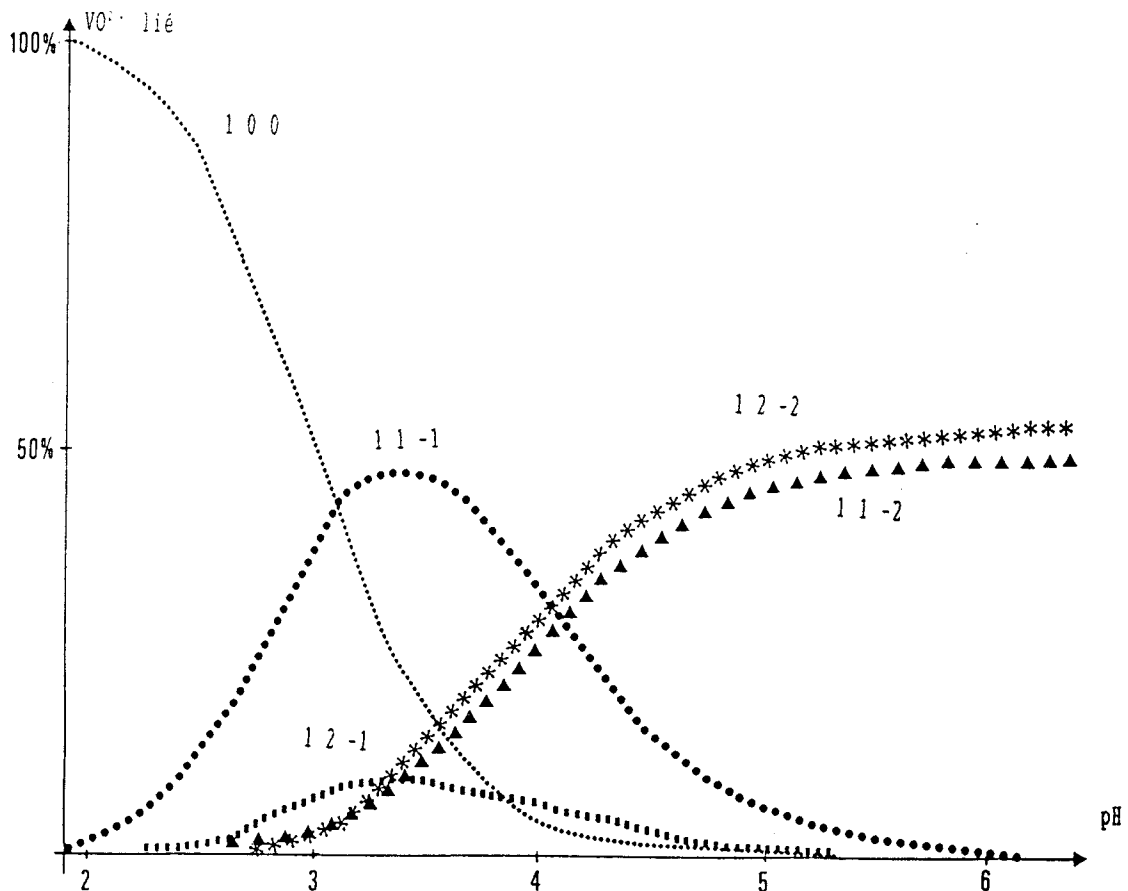


figure 62 - Courbes de distribution des espèces pour le système VO_2^+ - SAL

espèces	log β
0 1 1	2,81
1 1 -1	0,19
1 1 -2	- 3,98
1 2 -1	2,72
1 2 -2	- 0,59

tableau XVI - Constantes de formation des complexes $M_p L_q H_r$
pour le système VO(IV) - SAL

distribution des espèces correspondantes est reportée sur la figure 62. Elle indique la formation de trois espèces majoritaires 1 1 -1, 1 1 -2, 1 2 -1 et d'une espèce minoritaire 1 2 -2 dont le pourcentage est toujours inférieur à 10 % du métal total. Les constantes de stabilité (tableau XVI) ont été calculées en tenant compte de l'existence possible des hydroxydes VO(OH)⁺ (log β = - 5,66), [VO(OH)]₂²⁺ (log β = -6,67) et VO(OH)₂ (log β = -10) (80).

Entre pH = 2 et 4 l'espèce 1 1 -1 est majoritaire (\approx 50 %). Elle correspond à un atome de métal lié à une molécule d'acide par ses groupements carboxyle et hydroxyle déprotonés (figure 63). Dans la même zone de pH, le complexe 1 2 -1 apparaît mais ne dépasse jamais 15 % du métal total. Pour ce complexe le mode de coordination fait intervenir deux molécules SAL dont l'une est uniquement fixée au métal par sa fonction acide. Au delà de pH = 4 deux autres complexes se forment par déprotonation des espèces précédentes. Il s'agit respectivement des espèces 1 1 -2 et 1 2 -2. Le pourcentage maximum de 50 % des deux espèces VO(SAL)H₂ et VO(SAL)₂H₂ est obtenu pour la même valeur de

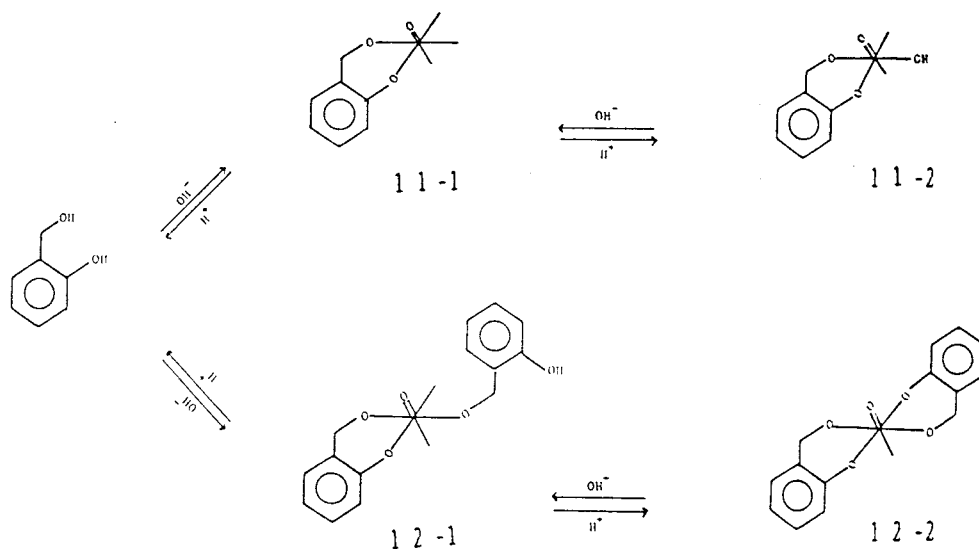


figure 63 - Processus de complexation du système
 VO^{2+} - SAL

pH = 5,2. Le complexe 1 2 -2 pourrait contenir deux cycles à chelate (COO^- , O^-), formés à partir des groupes carboxyle et hydroxyle déprotonés des molécules d'acide salicylique. La déprotonation de $VOLH_1$ pour former $VOLH_2$ est attribuable à la déprotonation d'une molécule d'eau liée au métal ou à la substitution d'une molécule d'eau par un groupement hydroxyle provenant de la base.

Les résultats spectroscopiques vérifient assez bien les résultats potentiométriques. En effet deux espèces sont mis en évidence par spectroscopie U.V. et R.P.E., l'une à $pH \approx 3,1$ et l'autre à $pH \approx 4,8$. A $pH = 3,1$ il pourrait s'agir de l'espèce 1 1 -1, la faible concentration de 1 2 -1 ne permettant pas de l'identifier. A $pH \approx 4,8$ les concentrations des espèces 1 2 - 2 et 1 1 -2 sont équivalentes. Cependant la similitude des structures de ces espèces ne permet pas de les différencier par les techniques R.P.E et U.V., d'où la mise en évidence d'une seule forme complexée.

Les résultats potentiométriques nous amènent à

faire deux remarques qui peuvent expliquer les difficultés rencontrées lors de l'exploitation du système VO - SAL. La première concerne la compétition entre les espèces $L/M = 1/1$ ($1\ 1\ -1$ et $1\ 1\ -2$) et $L/M = 2/1$ ($1\ 2\ -1$ et $1\ 2\ -2$) qui coexistent dans une même zone de pH avec des maxima de concentrations obtenus pour des pH identiques. La deuxième observation est à propos de la formation d'hydroxydes tel que $VO(SAL)OH$ ($1\ 1\ -2$). Il y aurait aussi compétition entre les ligands SAL et OH^- , les groupements hydroxyles étant de bons ligands vis à vis de $VO(IV)$.

V - 4 - CONCLUSION

En milieu aqueux, l'acide salicylique forme avec $VO(IV)$ des complexes relativement stables. A $pH = 3,5$ l'espèce majoritaire $1\ 1\ -1$ ($\log \beta = 0,17$) est constituée d'un ion $VO(IV)$ lié à une molécule d'acide salicylique par l'intermédiaire des groupements carboxyle et hydroxyle déprotonés. Au delà de $pH = 3,5$ deux autres complexes $VOLH_2$ ($\log \beta = -3,93$) et VOL_2H_2 ($\log \beta = -0,61$) se forment par déprotonation respectivement de $VOLH_1$ et VOL_2H_1 . La déprotonation conduisant à l'espèce $1\ 1\ -2$ peut être attribuée à une molécule d'eau liée au métal ou à son remplacement par un groupement OH^- . L'espèce $1\ 2\ -2$ est constituée de deux cycles chelatés (COO^- , O^-).

Ce système est caractérisé par une double compétition entre les espèces VOL et VOL_2 d'une part et entre les ligands SAL et OH^- d'autre part. Ces observations peuvent expliquer les difficultés d'exploitation rencontrées pour l'interprétation d'un tel système.

CONCLUSION

Ce travail aborde l'étude de la coordination de sucres aminés, d'acides uroniques et de l'acide salicylique avec les ions cuivriques Cu(II) et oxovanadates VO(IV). Ces ligands sont des modèles représentatifs des sites de complexation des acides fulviques, partie soluble des acides humiques. Cette étude vise à la compréhension des mécanismes d'assimilation par les plantes des éléments nutritifs contenus dans les sols.

La potentiométrie est le principal moyen d'investigation pour nos travaux de complexation. Une technique expérimentale et des moyens de calcul ont été développés et testés par l'étude du système de référence Ni(II) - glycine. La spectroscopie électronique, le dichroïsme circulaire et la résonance paramagnétique électronique interviennent pour caractériser l'environnement chimique de l'ion métallique complexé.

La première partie est consacrée à l'étude des systèmes cuivre (II) - sucres aminés en solution aqueuse à 25 °C. Les ligands étudiés sont la D -glucosamine, la D -galactosamine, la D -mannosamine et leurs dérivés méthoxylés 1 - méthoxy - β - D -glucosamine, 1 - méthoxy - D -galactosamine et 1 - méthoxy - α - D -mannosamine. Tous sont de bons agents complexants pour les ions cuivriques avec lesquels ils forment des complexes stables dans la zone de pH comprise entre 4 et 10.

Dès pH = 4, pour les six sucres considérés, le groupement aminé est le premier site de coordination. Dans les complexes 1 1 0 (ML) et 1 2 0 (ML₂) ainsi formés, chaque ion cuivrique est lié à une ou deux molécules de sucre par l'intermédiaire de la fonction aminée. Les groupements hydroxyles non déprotonés en position C(1) et C(3) stabilisent la coordination du métal dans le complexe ML₂. En solution basique, ces groupements hydroxyles subissent une déprotonation pour former des complexes très stables ML₂H₋₁ et ML₂H₋₂ contenant un ou deux cycles (N - O⁻) à cinq chaînons. Le groupement hydroxyle déprotoné impliqué dans la coordination avec l'ion métallique est soit O⁻(1), O⁻(3) ou même O⁻(4). Pour certains sucres, l'exploitation des résultats potentiométriques met en évidence l'espèce 1 2 -3. La déprotonation du complexe ML₂H₋₂ pour former ML₂H₋₃ a été attribuée à un groupement hydroxyle non impliqué dans les liaisons Cu - O, celui-ci interagit avec une fonction apicale de l'ion cuivrique.

La seconde partie de notre travail porte sur les systèmes Cu(II) - acides uroniques et VO(IV) - acides uroniques. En solution aqueuse, à 25 °C, les complexes cuivriques avec l'acide glucuronique et l'acide

galacturonique sont considérablement plus faibles que leurs homologues de l'oxovanadium.

En solution acide, pour tous les systèmes métal - sucre uronique, on observe la formation des uronates métalliques ML_2 (1 2 0). Chacune des deux molécules de sucre est liée à l'ion métallique par son groupement carboxyle déprotoné. Les complexes ML_2 possèdent un caractère ionique marqué.

Pour les pH supérieurs à 5, les sucres uroniques se comportent différemment. Dans les mélanges métal - acide D -galacturonique, la déprotonation de ML_2 conduit successivement aux complexes ML_2H_{-2} et ML_2H_{-4} . Les sites de complexation dans l'espèce 1 2 -2 sont les groupements déprotonés carboxyle COO^- (5) et hydroxyle O^- (4). $M(Ac GAL)_2H_{-2}$ contient deux cycles (COO^- , O^-) à cinq chaînons. L'intervention des groupements $OH(3)$ pour chaque molécule de sucre conduit à l'espèce $M(Ac GAL)_2H_{-4}$ avec formation de deux cycles (O^- , O^-) au détriment des cycles (COO^- , O^-).

Pour le système métal - acide D -glucuronique, lorsque le pH est supérieur à 5, le groupement hydroxyle en position C(4), stériquement défavorisé, n'intervient plus dans le schéma de coordination. La formation d'espèces polymérisées devient alors prépondérante. A pH basique, uniquement dans le cas de $VO(IV)$, la déprotonation d'un second groupement OH restitue un mode de coordination identique à celui obtenu pour $Ac GAL$. On observe la formation de $VO(Ac GLU)_2H_{-2}$ et celle de $VO(Ac GLU)_2H_{-4}$.

La dernière partie concerne l'étude du système oxovanadium (IV) - acide salicylique. L'exploitation des résultats potentiométriques s'est avérée délicate en raison d'une double compétition entre les espèces $L/M = 1/1$

et L/M = 2/1 d'une part et les ligands SAL et OH⁻ d'autre part. Nous proposons pour ce système un processus de complexation représentatif des résultats expérimentaux.

Jusqu'à pH = 3,5 l'espèce majoritaire 1 1⁻¹ est constituée d'un ion VO(IV) lié à une seule molécule d'acide par l'intermédiaire des groupements carboxyle et hydroxyle déprotonés. Entre pH = 3,5 et 5 les deux espèces VO(SAL)H₂ et VO(SAL)₂H₂ se forment en concentrations équivalentes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - F. J. STEVENSON
J. of environ qual., 1972, 1 (4), 333
- 2 - J. M. BREMMER
Soil Biochemistry Edts M. DEKKER, New - York, 1967
- 3 - N. D. CHASTEEN
Biol. Magnet. Res., 1981, 3, 53
- 4 - F. CARIATI, L. ERRE, G. MICERA et A. PANZANELLI
Inorg. Chem. Acta 1983, 80, 57
- 5 - R. A. A. MUZZARELLI
Natural chelating Polymers,
Pergamon Press, Oxford 1973
- 6 - I. G. SAYCE
Talanta, 1968, 15, 1397
- 7 - A. SABATINI, A. VACCA et P. GANS
Talanta, 1974, 21, 53
- 8 - M. WOZNIAK et G. NOWOGROCKI
Talanta, 1978, 25, 643
- 9 - R. J. MOTEKAITIS et A. E. MARTELL
Can. j. chem., 1982, 60, 2403
- 10 - A. D. ZUBERBUHLER et T. A. KADEN
Talanta, 1982, 29, 201
- 11 - C. RIGANO A. DEROBERTIS et S. SAMMARTANO
Transition Met. chem., 1985, 10, 1
- 12 - A. LAOUENAN et E. SUET
Talanta, 1985, 32, 245
- 13 - P. GANS, A. SABATINI et A. VACCA
J. chem. Soc. Dalton trans, 1985, 1195
- 14 - M. WOZNIAK, L. CANONNE, G. NOWOGROCKI
J. chem. soc. Dalton trans, 1981, 2419

- 15 - B. SARKAR et T. P. A. KRUCK
Can. j. chem., 1973, 51 (21), 3451
- 16 - G. GRAN
Acta chim. Scand., 1950, 4, 559
- 17 - G. GRAN
Analyst, 1952, 77, 661
- 18 - S. N. DEMING et S. L. MORGAN
Anal. chem., 1973, 278 A, 45
- 19 - A. B. P. LEVER
Inorgorganic électronic Spectroscopy.
Elsevier publishing compagny, 1968
- 20 - F. A. COTTON et G. WILKINSON
Advanced Inorganic chemistry,
4th edition wiley interscience, New York
- 21 - N. D. CHASTEEN, in L. J. BERLINER and J. REUBEN (Eds),
Biological Magnetic Resonance, vol 3,
plenum Press, New York, 1981, PP. 53 - 119
- 22 - P. F. KNOWLES, D. MARSH et H. W. E. RATTLE
Magnetic Resonance of Biomolecules
John Wiley Sons Ed, 1976
- 23 - G. FORMICKA - KOZLOWSKA, H. KOZLOWSKI et B. JEROWSKA -
TRZEBIATOWSKA
Inorg. chem. acta, 1977, 25, 1
- 24 - P. CRABBE
Application de la dispersion rotatoire optique et du
dichroïsme circulaire optique en chimie organique,
Gauthier - Villars, Paris, 1968
- 25 - H. SIEGEL et R. B. MARTIN
Chem. rev., 1982, 82, 385
- 26 - C. G. HAWKINS et C. L. WONG
Aust. j. chem., 1970, 23, 2237

- 27 - H. KOZLOWSKI, J. P. AUBERT, M. GUSSE, P. CHEVALLIER
et M. H. LOUCHEUX - LEFEBVRE
Biopolymers, 1984, 23, 1241
- 28 - G. FORMICKA - KOZLOWSKA , H. KOZLOWSKI et
G.KUPRYSZEWSKI
Inorg. chim. Acta, 1980, 46, 29
- 29 - Y. LACROIX
Analyse chimique, Interpretation des résultats par le
calcul statistique
- 30 - E. BOTTARI, A. BRAIBANTI, L. CIAVATTA, A. M. CORRIE,
P. G. DANIELE, F. DALLAVALLE, M. GRIMALDI,
A. MASTROIANNI, G. MORI, G. OSTACOLI, P. PAOLETTI,
E. RIZZARELLI, S. SAMMARTANO, C. SEVERINI, A. VACCA et
D. R. WILLIAMS
Ann. chim. (Rome), 1978, 68, 813
- 31 - G. MICERA, S. DEIANA, A. DESSI, P. DECOCK, B. DUBOIS
et H. KOZLOWSKI
Inorg. chem. Acta, 1985, 107, 45
- 32 - J. LERIVREY, B. DUBOIS, P. DECOCK, G. MICERA,
J. URBANSKA et H. KOZLOWSKI
Inorg. chem. Acta, 1986, 125, 187 90
- 33 - E. B. V. APPELMAN - LIPPENS, M. W. G. DE BOLSTER,
D. N. TIEMERSMA et G. VISSER - LUIRINK
Inorg. chem. Acta, 1985, 108, 209
- 34 - A. PUSINO, D. DROMA, P. DECOCK, B. DUBOIS et
H. KOZLOWSKI
Inorg. chem. Acta, 1987, 138, 5
- 35 - Y. INAKI, M. OTSURA et K. TAKEMOTO
J. Macromol. Sci. chem, 1978, A 12, 953
- 36 - B. RADOMSKA, H. KOZLOWSKI, P. DECOCK, B. DUBOIS et
G. MICERA
J. Inorg. biochem, 1988, 33, 153

- 37 - H. KOZLOWSKI, P. DECOCK, I. OLIVIER, G. MICERA,
A. PUSINO et L. D. PETTIT
carb. res., 1989, accepté
- 38 - H. KOZLOWSKI, B. RADOMSKA, J. URBANSKA, G. MICERA,
A. PUSINO, P. DECOCK, B. DUBOIS et I. OLIVIER
IIInd symposium on inorganic biochemistry and molecular
biophysics. Wroclaw - Karpacz, 1989
- 39 - R. A. A. MUZZARELLI et L. SISOPS
Talanta, 1971, 18, 853
- 40 - L. BENZING - PURDIE
Soil. Sci. Soc. Amer. J., 1984, 48, 219
- 41 - J. W. PARSONS
Soil Biochemistry Edts M. DEKKER, New - York, 1981
- 42 - F. J. STEVENSON
Nitrogen in Agricultural Soils Agronomy, 1982, 20, 67
- 43 - M. VISCONTINI et J. MEIER
Helv. chim. Acta, 1952, 35, 807
- 44 - Z. TAMURA et M. MIYAZAKI
Chem. Pharm. Bull., 1965, 13, 345
- 45 - Z. TAMURA et M. MIYAZAKI
Chem. Pharm. Bull., 1965, 13, 353
- 46 - Y. INAKI, M. OTSURU et K. TAKEMOTO
J. Macromol. Sci. chem., 1978, A 12, 953
- 47 - J. W. PARK, M. O. PARK et K. K. PARK
Bull. Kar. chem. Soc., 1974, 5 (3), 108
- 48 - M. GENCHEV, S. MANOLOV et S. ZHEKOV
KOORD KHIM, 1984, 10 (2), 168
- 49 - G. FORMICA - KOZLOWSKA, H. KOZLOWSKI et B. JEZOWSKA -
TRZEBIATOWSKA
Inorg. chem. Acta, 1977, 25, 1
- 50 - H. SIEGEL et R. B. MARTIN
Chem. Res., 1982, 82, 385

- 51 - L. D. PETIT, I. STEEL, G. FORMICKA - KOZLOWSKA,
T. TATAROWSKI et M. BATAILLE
J. chem. Soc. Dalton trans., 1985, 3, 535
- 52 - G. FORMICKA - KOZLOWSKA, H. HOZLOWSKI, J. Z. SIEMION,
K. SOBCZYK et E. NEWROCKA
J. Inorg. Biochem., 1981, 15, 201
- 53 - P. COCETTA, S. DEIANA, L. ERRE, G. MICERA et P. PIU
J. Coord. chem., 1983, 12, 213
- 54 - R. C. MERCIER, M. BONNET et M. R; PARIS
Bull. Soc. chim. Fr, 1965, 2926
- 55 - Ya. D. FRIDMAN, M. G. LEVINA et R. I. SOROCHAN
Zh. Neorg. Khim, 1966, 11, 1641
- 56 - J. URBANSKA, H. KOZLOWSKI, A. DELANNOY et J. HENNION
Anal. Chem, 1989, sous presse
- 57 - S. RAMAMOORTHY et G. G. LEPPARD
J. Theor. Biol, 1977, 66, 527
- 58 - Z. I. KERTESZ
The pectic substances,
Interscience, New - York 640 PP, 1951
- 59 - T. NICOLESCU, E. RAFAILA, R. EREMIA et E. BALASSA
Igiera, 1968, 17, 421
- 60 - H. H. G. JELLINEK et S. C. SANGAL
Water Res., 1972, 6, 305
- 61 - H. H. G. JELLINER et P. Y. A. CHEN
J. Polym. Sci., 1972, A 1, 10, 287
- 62 - A. MALIVIKOVA et R. KOHN
Coll. Czech. chem. Commun, 1979, 44, 2915
- 63 - G. MICERA, S. DEIANA, A. DESSI, A. PUSINO et C. GESSA
Inorg. chim Acta, 1987, 49, 100
- 64 - G. MICERA, A. DESSI, H. KOZLOWSKI, B. RADOMSKA,
J. URBANSKA, P. DECOCK, B. DUBOIS et I. OLIVIER
Carb. res., 1989, 188, 25

- 65 - C. MAKRIDOU, M. CROMER - MORIN et J. P. SCHARFF
Bull. Soc. chim. Fr., 1977, 59
- 66 - R. KOHN et J. HIRSCH
Coll. Czech. chem. Commun, 1986, 51, 1150
- 67 - J. B. COOK, R. J. MAGEE, R. PAYNE Et B. TERNAI
Aust. J. chem, 1986, 39, 1307
- 68 - E. B. V. APPELMAN - LIPPENS, M. W. G. DE BOLSTER,
D. N. TIEMERSMA et G. VISSER - LUIRINK
Inorg. chim. Acta, 1985, 108, 209
- 69 - R. ARUGA
Bull. chem. Soc. Jpn., 1981, 54, 1233
- 70 - L. D. PETIT and J. L. M. SWASH
J. chem. Soc. Dalton trans, 1978, 286,
- 71 - M. BRANCA, G. MICERA, A. DESSI and H. KOZLOWSKI
J. chem. Soc. dalton trans, 1989 sous presse
- 72 - M. L. SIMOENS GONCALVES and A. M. MOTA
Talanta, 1987, 34 (10), 839
- 73 - E. CASASSAS et R. TAULER
J. de Chim. Phys., 1986, 83 (6), 409
- 74 - E. CASASSAS et R. TAULER
J. de Chim. Phys., 1985, 82 (11/12), 1068
- 75 - E. CASASSAS et R. TAULER
J. de Chim. Phys., 1984, 81 (4), 233
- 76 - E. CASASSAS et R. TAULER
J. de Chim. Phys., 1984, 81 (9), 557
- 77 - E. CASASSAS E. MARTINEZ C. DELVALLE J. C. ORTE et
Y. J. THOMAS
An. Real. Acad. Farm., 1986, 52, 697
- 78 - R. J. BARRIO DIEZ CABALLERO, J. F. ARRANZ VALENTIN,
A. ARRANZ GARCIA, P. SANCHEZ BATANERO
Bull. Soc. chim. de Fr., 1986, 3, 375

79 - R. M. SMITH and A. E. MARTELL

Critical Stability Constants, Vol 4,

Plenum Press, New York, 1976

80 - R. P. HENRY, P. C. H. MITCHELL et J. E. PRUE

J. chem. Soc. Dalton trans., 1973, 1156

Résumé

Ce travail aborde l'étude de la coordination de sucres aminés, d'acides uroniques et de l'acide salicylique avec les ions Cu(II) et VO(IV). Il constitue une approche des mécanismes chimiques de l'assimilation par les plantes des éléments nutritifs contenus dans les sols.

La spectroscopie électronique, le dichroïsme circulaire et la résonance paramagnétique électronique interviennent pour caractériser l'environnement chimique de l'ion complexe, la potentiométrie, outil principal de l'investigation, permet de déterminer la stabilité des complexes formés.

Seul Cu(II) se complexe avec les sucres aminés, le groupement aminé apparaissant comme premier site de complexation. Les groupements hydroxyles déprotonés en position C(1) et C(3) interviennent directement dans la formation des complexes $ML_2 \cdot H_2$ et sous forme protonés ont un rôle stabilisateur dans celle de ML_2 .

Des différences de stabilité sont relevées avec les acides uroniques, en relation avec la nature de l'ion, cuivre (II) ou oxovanadium (IV). A $pH < 5$, dans tous les cas on observe la formation des uronates. Au delà de ce pH les espèces $M(Ac GAL)_2 \cdot H_2$ et $M(Ac GAL)_2 \cdot H_1$ apparaissent pour les systèmes où intervient l'acide D - galacturonique. Par contre avec l'acide D -glucuronique, l'hydroxyde en C(4) n'intervient pas dans la coordination, ce qui entraîne la formation d'espèces polymérisées.

Avec l'acide salicylique, le processus de complexation proposé met en évidence une double compétition entre ligands différents (SAL et OH^-) et les espèces à 1 ou 2 molécules d'acide salicylique.

Mots - clés



Complexation	Acide uronique
Stabilité	Acide D -glucuronique
Structure	Acide D -galacturonique
Sucre aminé	Acide salicylique
D -glucosamine	Cuivre (II)
D -galactosamine	Vanadium (II)
D -mannosamine	Potentiométrie
1 -méthoxy D -glucosamine	Spectroscopie U.V. visible
1 -méthoxy D -galactosamine	Dichroïsme circulaire
1 -méthoxy D -mannosamine	Résonance paramagnétique électronique

Résumé

Ce travail aborde l'étude de la coordination de sucres aminés, d'acides uroniques et de l'acide salicylique avec les ions Cu(II) et VO(IV). Il constitue une approche des mécanismes chimiques de l'assimilation par les plantes des éléments nutritifs contenus dans les sols.

La spectroscopie électronique, le dichroïsme circulaire et la résonance paramagnétique électronique interviennent pour caractériser l'environnement chimique de l'ion complexe, la potentiométrie, outil principal de l'investigation, permet de déterminer la stabilité des complexes formés.

Seul Cu(II) se complexe avec les sucres aminés, le groupement aminé apparaissant comme premier site de complexation. Les groupements hydroxyles déprotonés en position C(1) et C(3) interviennent directement dans la formation des complexes $ML_2 \cdot H_2$ et sous forme protonés ont un rôle stabilisateur dans celle de ML_2 .

Des différences de stabilité sont relevées avec les acides uroniques, en relation avec la nature de l'ion, cuivre (II) ou oxovanadium (IV). A pH < 5, dans tous les cas on observe la formation des uronates. Au delà de ce pH les espèces $M(Ac GAL)_2 \cdot H_2$ et $M(Ac GAL)_2 \cdot H$ apparaissent pour les systèmes où intervient l'acide D - galacturonique. Par contre avec l'acide D - glucuronique, l'hydroxyde en C(4) n'intervient pas dans la coordination, ce qui entraîne la formation d'espèces polymérisées.

Avec l'acide salicylique, le processus de complexation proposé met en évidence une double compétition entre ligands différents (SAL et OH^-) et les espèces à 1 ou 2 molécules d'acide salicylique.

Mots - clés

Complexation	Acide uronique
Stabilité	Acide D -glucuronique
Structure	Acide D -galacturonique
Sucre aminé	Acide salicylique
D -glucosamine	Cuivre (II)
D -galactosamine	Vanadium (II)
D -mannosamine	Potentiométrie
1 -méthoxy D -glucosamine	Spectroscopie U.V. visible
1 -méthoxy D -galactosamine	Dichroïsme circulaire
1 -méthoxy D -mannosamine	Résonance paramagnétique électronique