

**Université de Neuchâtel**

**Faculté des Sciences**

**Décembre 1997**

**Etude du mécanisme et de la  
stéréosélectivité du transfert d'ions  
métalliques entre des ligands pluridentés  
optiquement actifs.**

**Thèse présentée à la Faculté des Sciences par**

**Marie-Fabiola GILET**

**Chimiste diplômée de l'Université d'Etat de Liège  
pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences.**

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Etude du mécanisme de la stéréosélectivité du  
transfert d'ions métalliques entre des ligands  
pluridentés optiquement actifs**

de Mme Marie-Fabiola Gilet

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. K. Bernauer (directeur de thèse),  
F. Stoeckli et A. Williams (Université de Genève)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 4 février 1998

Le doyen:



F. Stoeckli

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé d'octobre 1993 à octobre 1997 dans les laboratoires de Chimie Inorganique de l'Université de Neuchâtel.*

*Je tiens particulièrement à remercier mon directeur de thèse, M. le Professeur Bernauer pour sa grande patience, sa disponibilité, l'intérêt dont il a fait preuve pour mon travail et les précieux conseils qu'il a su me prodiguer. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a témoigné en me donnant la responsabilité et l'organisation des travaux pratiques des étudiants de première année.*

*J'aimerais ici souligner toute l'énergie que M. Bernauer consacre à encadrer ses chercheurs et ainsi leur permettre de bénéficier de ses compétences et de son expérience.*

*Je remercie MM. les professeurs H. F. Stoeckli (Université de Neuchâtel) et A. F. Williams (Université de Genève) d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse. Je tiens également à remercier M. le professeur Süss-Fink pour m'avoir accueillie à l'institut de chimie.*

*J'aimerais également remercier Stéphane Masi et Christelle Maspoli, apprenti(e)s laborantin(e)s à l'Institut de Chimie, qui ont participé à ce travail dans le cadre de leur formation. Merci aussi à Michel Meyer dont les conseils me furent précieux lors de la rédaction de ce travail.*

*Je remercie l'Etat de Neuchâtel, qui m'a accordé un poste d'assistant, ainsi que le fonds National Suisse de la recherche scientifique pour leur soutien financier.*

*Enfin, je remercie mes collègues assistants pour les bons moments passés à l'intérieur ainsi qu'à l'extérieur du laboratoire, avec une mention spéciale pour Claudia Kressl, Luca Verardo et H.-J. Hilgers avec qui travailler fut toujours agréable.*

# Table des matières

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
1.1 Etat actuel de la recherche et but du travail	1
1.2 Ligands et complexes utilisés	4
1.2.1 Les ligands pentadentés	4
1.2.2 Les ligands hexadentés	6
1.3 Les réactions	8
1.3.1 Généralités	8
1.3.2 Mesure en fonction de la température	8
<b>2. PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>10</b>
2.1 Synthèses des ligands	10
2.1.1 Synthèse du bis(chlorométhyl)-2,6-pyridine	10
2.1.2 Synthèse de (S,S)- ou (R,R)-alamp	11
2.1.3 Synthèse de (S,S)- ou (R,R)- promp	12
2.1.4 Synthèse de (S)-pdta	12
2.1.5 Dédoublément optique du (±)-cdta	13
2.2 Détermination du pKa de $[\text{Cu}(\text{pdta})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	16
2.2.1 Introduction	16
2.2.2 Mode opératoire	17
2.2.3 Traitement du signal et résultats	18
2.3 Détermination du pKa de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^+$	20
2.3.1 Introduction	20
2.3.2 Mode opératoire	20
2.3.3 Traitement du signal et résultats	21
2.4 Détermination des constantes de formation des complexes $[\text{Ni}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Ni}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$	24
2.4.1 Introduction	24
2.4.2 Préparation des solutions	26
2.4.3 Traitement du signal	26
2.4.4 Résultats	27

<b>3. REACTIONS DE RACEMISATION</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Réaction de racémisation de <math>\{Cu(alamp)H_2O\}</math></b>	<b>29</b>
3.1.1 Mesures	29
3.1.1.1 Choix du système de mesure	29
3.1.1.2 Traitement du signal	31
3.1.2 Préparations des solutions	31
3.1.2.1 Préparation des solutions tampons	31
3.1.2.2 Préparation des solutions de complexes	32
3.1.2.3 Préparation des solutions de ligands	32
3.1.3 Résultats	33
3.1.3.1 Mesures en fonction du pH	33
3.1.3.2 Mesures en fonction de la concentration totale du système	34
3.1.3.3 Mesures en fonction de la température	35
3.1.4 Discussion	37
<b>3.2 Réaction de racémisation de <math>\{Cu(promp)H_2O\}</math></b>	<b>45</b>
3.2.1 Mesures	45
3.2.2 Résultats	46
3.2.2.1 Mesures en fonction du pH	46
3.2.2.2 Mesures en fonction de la concentration totale du système	47
3.2.2.3 Mesures en fonction de la température	48
3.2.3 Discussion	50
<b>3.3 Comparaison entre la réaction de racémisation de <math>\{Cu(alamp)H_2O\}</math> et celle de <math>\{Cu(promp)H_2O\}</math></b>	<b>54</b>
<b>4. STEREOSELECTIVITE DANS LES REACTIONS D'ECHANGE DE <math>M^{2+}</math> ENTRE DES LIGANDS PLURIDENTES</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Généralités sur les systèmes étudiés</b>	<b>55</b>
4.1.1 Choix des conditions de mesure	56
4.1.2 Conditions expérimentales	59
4.1.3 Traitement du signal	59
<b>4.2 Mesures en fonction du pH</b>	<b>61</b>
4.2.1 Caractérisation des systèmes	61
4.2.2 Résultats et interprétations	62
4.2.3 Catalyse	70
<b>4.3 Mesures en fonction de la concentration du <math>L'</math></b>	<b>75</b>

<b>4.4 Mesures en fonction de la température</b>	<b>79</b>
<b>4.5 Schéma réactionnels</b>	<b>86</b>
<b>4.6 Discussions</b>	<b>89</b>
4.6.1 Comparaison des systèmes CAP et CPP	89
4.6.2 Comparaison entre les systèmes réactionnels CAP et CAC	93
4.6.3 Comparaison entre les systèmes réactionnels CAP et CPP d'une part et NAP et NPP d'autre part.	96
4.6.4 Discussion finale	97
<b>5. CONCLUSIONS GENERALES</b>	<b>98</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>100</b>
<b>Annexes</b>	<b>103</b>

## Abréviations

CD	dichroïsme circulaire
alamp	$N,N'-[(\text{pyridine-2,6-diyl})\text{bis}(\text{méthylène})]\text{bis}[\text{alanine}]$
promp	$N,N'-[(\text{pyridine-2,6-diyl})\text{bis}(\text{méthylène})]\text{bis}[\text{proline}]$
$H_4\text{pdta}$	1,2-diaminopropane $N,N,N',N'$ -tétraacétique acide
$H_4\text{cdta}$	trans-1,2-diaminocyclohexane $N,N,N',N'$ -tétraacétique acide
MES	2-morpholinoéthanesulfonique acide monohydrate
MOPSO	3-morpholino-2-hydroxypropanesulfonique acide
CAP	réaction entre le complexe $[\text{Cu}-(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ et le ligand pdta
CPP	réaction entre le complexe $[\text{Cu}-(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$ et le ligand pdta
CAC	réaction entre le complexe $[\text{Cu}-(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ et le ligand cdta
NAP	réaction entre le complexe $[\text{Ni}-(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ et le ligand pdta
NPP	réaction entre le complexe $[\text{Ni}-(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$ et le ligand pdta

# 1. Introduction

## 1.1 Etat actuel de la recherche et but du travail

La compréhension des mécanismes de transport et d'assimilation des ions métalliques par les êtres vivants revêt un intérêt scientifique et clinique d'importance.

Le passage à travers les membranes cellulaires d'ions métalliques labiles est particulièrement mal connu. En 1990 Templeton<sup>[1]</sup> mentionnait que pratiquement rien n'était connu à ce propos excepté le transport et stockage de  $\text{Fe}^{2+}$  <sup>[2]</sup> et les pompes à  $\text{Ca}^{2+}$  <sup>[2]</sup>. Les divers chercheurs qui ont travaillé sur l'acquisition du fer ont montré que chez les micro-organismes et les plantes monocotylédones le fer est capté et transporté (directement du milieu) par des chélatants forts, hydrosolubles et de faible poids moléculaire, appelés sidérophores. Ces ligands naturels de la classe des macrocycles portent le plus souvent des groupements catécholates et hydroxamates (figure 1.1.). Chez les êtres supérieurs et les plantes dicotylédones, l'apport du fer est exclusivement nutritionnel. C'est au niveau de l'intestin que celui-ci est complexé par la transferrine (une chaîne polypeptidique avec un seul site actif; figure 1.1.) qui l'achemine dans le sérum vers les sites de stockage que sont la ferritine et l'hémiosidérine localisés dans le foie, la rate, la moelle osseuse et les muscles.

Le transport de  $\text{Ca}^{2+}$  à travers les membranes cellulaires s'effectue par changement de conformation des protéines hélicoïdales qui forment le canal ionique spécifique. Le  $\text{Ca}^{2+}$  avance par des réactions de complexations/décomplexations successives par les ligands (acides aminés formant la protéine; figure 1.1.) orientés vers l'intérieur du canal.

Le système naturel est généralement d'une grande complexité et il n'est pas souvent possible d'en étudier une propriété isolée. Dès lors l'approche du phénomène est basée sur l'emploi de modèles copiés sur le naturel, dont l'étude spécifique sera plus aisée. Cette méthode a été appliquée par E. Neher et B. Sakman<sup>[2]</sup> qui ont isolé un seul canal ionique d'une membrane cellulaire et ont ainsi pu en étudier les diverses propriétés. Leurs travaux ont reçu le prix Nobel de médecine en 1991. Un autre exemple est l'étude de la stabilité du site actif de certaines protéines (plastocyanine<sup>[3]</sup>) ou d'autres



ligands naturels tels que les sidérophores<sup>[4]</sup>. Celle-ci a été étudiée en isolant ces biomolécules de leur milieu naturel et en les attaquant avec de petits ligands chélatants. Il existe trois types de biomolécule capable de fixer des ions métalliques. Ce sont les chaînes polypeptidiques (formation des protéines) (A), les nucléotides (patrimoine génétique) (B) et les macrocycles dont les tétrapyroles (C). Des exemples de leurs différentes structures sont donnés dans la figure 1.1.

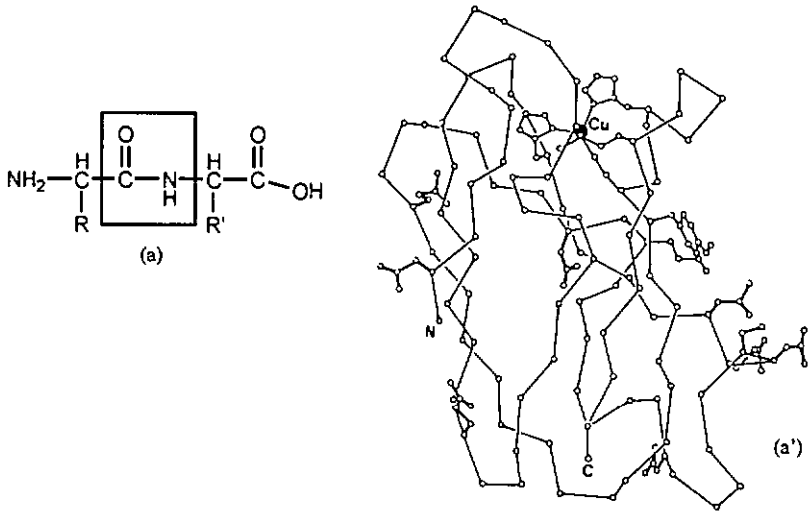


Figure 1.1.A): Exemples de ligands naturels de type chaîne polypeptidique: (a) liaison peptidique entre deux acides aminés, (a') plastocyanine<sup>[5]</sup> (protéine impliquée dans la photosynthèse).

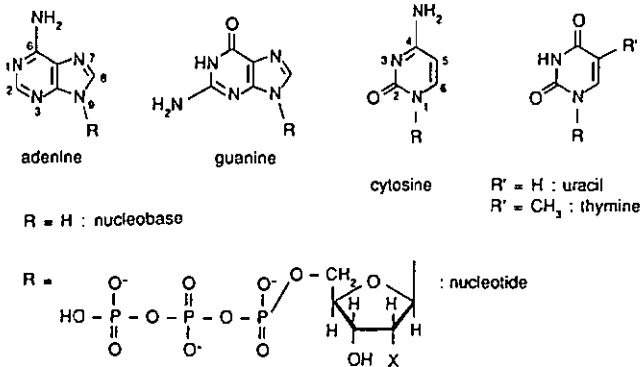


Figure 1.1.B): Exemples de ligands naturels du patrimoine génétique: (b) nucléobases et nucléotides

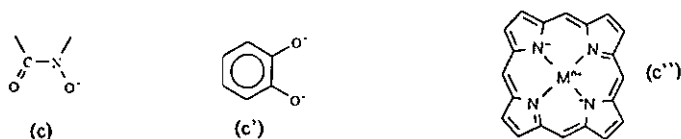


Figure 1.1.C): Exemples de ligands naturels de type macrocycle: (c) groupement hydroxamate (sidérophores), (c') groupement catécholate (sidérophores), (c'') métalloporphirine (tétrapyrrole)

L'échange d'ions métalliques entre ligands polydentés (formation de chélates) est une des plus importantes approches expérimentales dans l'étude du transport d'ions métalliques dans les liquides biologiques, les sols, etc...De nombreuses études ont été réalisées notamment par Margerum et ses collaborateurs<sup>[6, 7, 8, 9]</sup>, où sont étudiées des réactions en chaîne ( $ML + M'L' \rightarrow M'L + ML'$ ) d'échanges de ligands entre des complexes formés de cations bivalents et des ligands pluridentés (éthylènediaminététraacétique acide, tétraéthylènepentamine, éthylènediaminététraéthylène amine) tous de structures analogues au ligands naturels (figure 1.1.). Ils ont constaté que ces réactions sont catalysées par un excès de ligand (quelqu'il soit) et inhibées par un excès de cations.

Parallèlement, beaucoup des ligands naturels (figure 1.1.) possèdent des éléments chiraux, c'est pourquoi il est étonnant que la mesure de la stéréosélectivité ne soit pas plus utilisée dans l'étude d'échange de ligand car elle permet de distinguer aisément entre des mécanismes associatifs et des mécanismes dissociatifs. En fait la stéréosélectivité apparaît uniquement lors de la formation de diastéréoisomères dans l'état de transition lorsque le mécanisme de la réaction est de type associatif; elle donne donc aussi de nombreux détails sur la stéréochimie de l'état de transition.

Très peu d'études menées sur l'échange de ligands utilisent cette mesure de stéréosélectivité pour élucider le mécanisme réactionnel. Seulement deux exemples sont connus dans la littérature (tous deux dans des solvants non aqueux): l'échange de  $Cu^{2+}$  entre des diamines chirales dans du nitrobenzène<sup>[10]</sup> et l'échange de  $Ni^{2+}$  entre des bases de Schiff et des ligands tétradentés optiquement actifs dans l'acétone<sup>[11]</sup>.

Le but de ce travail est principalement de montrer l'intérêt de la mesure de la stéréosélectivité comme moyen d'investigation pour l'étude de mécanismes d'échange d'ions métalliques labiles entre des ligands optiquement actifs.

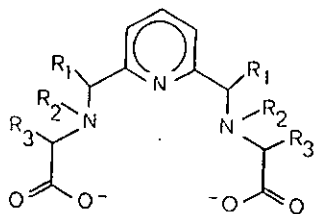
## 1.2 Ligands et complexes utilisés

Un travail basé sur des mesures de stéréosélectivité exige une connaissance parfaite de la structure des réactifs. Or, lors de l'élaboration de complexes à l'aide de ligands pluridentés, nous obtenons le plus souvent la formation de nombreux isomères géométriques. Un certain nombre de ligands dont les caractéristiques structurales spéciales favorisent ou imposent la formation d'un seul isomère ont été décrits dans la littérature, par exemple *pdta*<sup>[12]</sup>, les dioximes de tétramines linéaires<sup>[13, 14, 15, 16]</sup> ou chiragen<sup>[17]</sup> et les ligands linéaires pentadentés à base d'acide aminés<sup>[18]</sup>.

Notre choix s'est porté sur des ligands pentadentés et hexadentés de type amino-polycarboxylate.

### 1.2.1 Les ligands pentadentés

Les ligands pentadentés utilisés dérivent tous deux du *N,N'*-[(pyridine-2,6-diyl)bis(méthylène)]bis[aminoacide]. Leurs structures (d'après les travaux de Pousaz<sup>[19]</sup> et Sauvain<sup>[20]</sup>) sont données dans la figure 1.2.



alamp:  $R_1 = R_2 = H$   
 $R_3 = CH_3$

promp:  $R_1 = H$   
 $R_2 \text{---} R_3 = \text{---} CH_2 - CH_2 - CH_2 \text{---}$

Figure 1.2.: Ligands pentadentés de type *N,N'*-[(pyridine-2,6-diyl)bis(méthylène)]bis[aminoacide].

Pour pouvoir travailler avec des centres métalliques labiles ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ), il est nécessaire que ces ligands pentadentés soient diastéréospécifiques. Cette spécificité est obtenue par la symétrie  $\text{C}_2$  des ligands qui impose une coordination de type fpf (facial-périphérique-facial) pour l'arrangement des trois paires de cycles condensés (figure 1.3.).

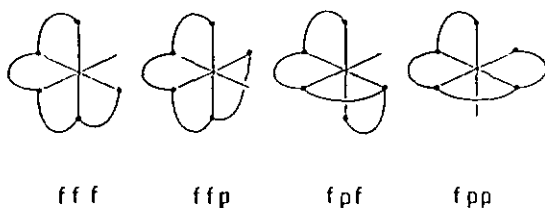


Figure 1.3.: Isomères géométriques des complexes octaédriques formés avec un ligand linéaire pentadenté (f = facial; p = périphérique).

La diastéréosélectivité est très importante, elle nous permet d'attribuer une configuration absolue uniquement à partir de la chiralité du ligand. Ainsi les structures déterminées par Pousaz<sup>[19]</sup> et Sauvain<sup>[20]</sup> montrent que le résidu porté par le carbone  $\alpha$  de l'unité amino-carboxylate est toujours orienté en position exo, c'est-à-dire en direction de la sixième position de coordination. La fixation de la configuration de base ainsi que celle de la position des substituants permettent d'admettre que l'emploi de ce type de ligand optiquement actif conduit à un seul diastéréoisomère de complexes, qu'ils soient labiles ou inettes. Pour nos ligands, la structure (S,S) donne des complexes de configuration  $\Lambda$  et la structure (R,R), des complexes de configuration  $\Delta$  (figure 1.4.).

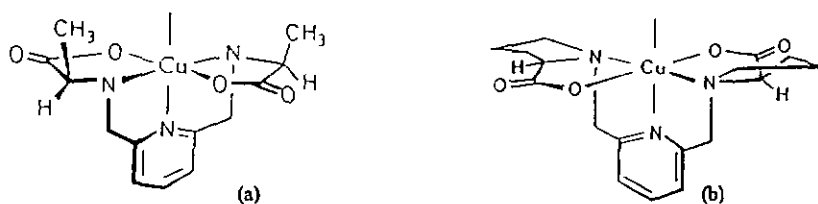


Figure 1.4.: Structures des complexes  $\Lambda$ -[Cu((S,S)-alamp)] (a) et  $\Delta$ -[Cu((R,R)-promp)] (b).

### 1.2.2 Les ligands hexadentés

Les deux ligands choisis (le (R,R)-cdta et le (S)-pdta) font partie de la famille des acides aminopolycarboxyliques. Ce type de ligand forme des complexes octaédriques très stables avec la plupart des métaux<sup>[21]</sup>.

Concernant la stéréochimie des complexes formés avec le (R,R)-trans-cdta, Dwyer et Garvan<sup>[12]</sup> ont montré que la réaction de formation du complexe avec du  $\text{Co}^{\text{III}}$  est totalement stéréospécifique. Cette stéréospécificité est due à l'encombrement stérique des groupes méthylènes du cyclohexane avec les groupes acétates (figure 1.4.). Par analogie nous admettons que la formation des complexes labiles avec le  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  conduit aux seuls isomères  $\Delta\text{-}[\text{Cu}((\text{R,R})\text{-cdta})]^{2-}$  et  $\Delta\text{-}[\text{Ni}((\text{R,R})\text{-cdta})]^{2-}$ .

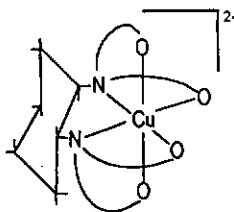


Figure 1.4.: Structure du complexe  $\Delta\text{-}[\text{Cu}((\text{R,R})\text{-cdta})]^{2-}$

D'autre part, les mêmes auteurs<sup>[12]</sup> ont montré que lors de la formation de complexes de  $\text{Co}^{\text{III}}$  avec le (S)-pdta la stéréospécificité est incomplète. Deux diastéréoisomères sont présents le  $\Delta\text{-}[\text{Co}((\text{S})\text{-pdta})]$  et le  $\Lambda\text{-}[\text{Co}((\text{S})\text{-pdta})]$  (figure 1.5.). Cependant, l'effet stérique dû au groupe acétate porté par l'azote coordonné et au groupe  $\text{CH}_3$  du carbone asymétrique dans l'isomère optique  $\Delta\text{-}[\text{Co}((\text{S})\text{-pdta})]$  donne une contrainte stérique telle qu'il y a moins de 1% de cet isomère dans le mélange. Dans le cas de nos complexes labiles, nous admettons les mêmes proportions mais considérerons pour la détermination de la stéréosélectivité que seul  $\Lambda\text{-}[\text{Co}((\text{S})\text{-pdta})]$  est formé.

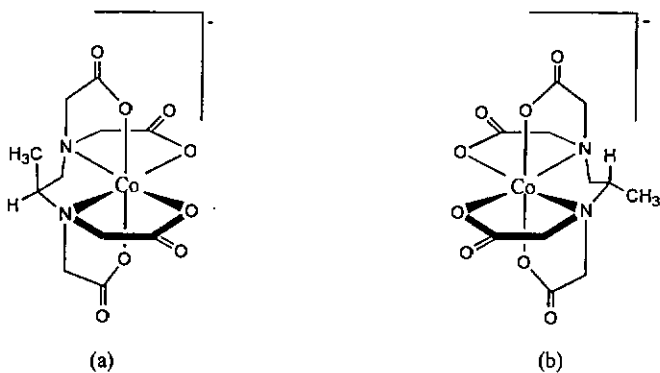


Figure 1.5 : structures des complexes diastéréoisomères  $\Delta$ -[Co((S)-pdta)]<sup>+</sup> (a) et  $\Lambda$ -[Co((S)-pdta)]<sup>+</sup> (b).

## 1.3 Les réactions

### 1.3.1 Généralités

Pour mesurer des vitesses de réaction, on observe habituellement la variation des concentrations des réactifs et/ou des produits au cours du temps. Une autre possibilité est de suivre la variation d'une propriété physique en fonction du temps (de préférence en relation linéaire avec la concentration). Ces mesures ne permettent pas à elles seules de déterminer un mécanisme exact (notamment la structure de l'état de transition) «décrit» par une loi de vitesse:  $v = k [A]^n [B]^m \dots$  où  $k$  est la constante de vitesse, valeur indépendante des concentrations.

Pour obtenir une étude complète du mécanisme d'une réaction, il faut faire varier un des paramètres intervenant dans l'équation de vitesse et garder les autres constants et/ou faire varier un des paramètres extérieurs tel que la température ou la force ionique (principalement dans les systèmes où les charges varient). La collection de tous ces résultats permet généralement de déduire le(s) mécanisme(s) intrinsèque(s) de la réaction.

### 1.3.2 Mesure en fonction de la température

Selon la théorie du complexe activé, la constante de vitesse d'une réaction varie avec la température. L'étude de cette variation permet la détermination de l'entropie d'activation  $\Delta S^\ddagger$  et de l'enthalpie d'activation  $\Delta H^\ddagger$ . L'entropie d'activation reflète la variation de désordre lorsque le système passe de l'état initial à l'état de transition, c'est pourquoi elle est souvent utilisée pour la détermination des mécanismes.

L'équation d'Eyring <sup>[22, 23]</sup>, établie pour les réactions en phase gazeuse à pression constante, permet de relier la vitesse d'une réaction à ses paramètres énergétiques:

$$k(T) = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}\right)$$

où  $k(T)$  = la constante de vitesse de la réaction à la température T

R = la constante des gaz parfaits,  $k_B$  la constante de Boltzmann

h = la constante de Planck

$\Delta G^\ddagger$  = la différence d'énergie libre entre les réactifs et l'état de transition.

Pour obtenir une relation où k est exprimée en fonction de l'enthalpie et de l'entropie, il faut introduire dans la relation d'Eyring l'équation  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$ , nous obtenons:

$$k(T) = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

Après linéarisation de cette équation, la représentation de  $\ln(k/T) = f(1/T)$  nommée représentation d'Eyring, donne une droite dont la pente vaut  $-\Delta H^\ddagger/R$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R$ .

Lorsque nous mesurons des vitesses de réaction en fonction de la température, nous ne pouvons travailler que sur un très petit domaine de température, en général de 5° C à 50° C (cette restriction est due à notre matériel de laboratoire). Cette limitation entraîne que la détermination du  $\Delta S^\ddagger$  -nécessitant une extrapolation en  $1/T$  tendant vers 0- est entachée d'une grande imprécision (jusqu'à 20 %).

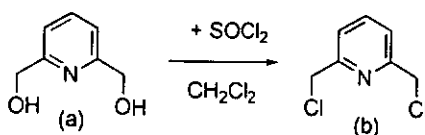


## 2. Partie expérimentale

### 2.1 Synthèses des ligands

#### 2.1.1 Synthèse du bis(chlorométhyl)-2,6-pyridine

La synthèse originelle est décrite par P. Pousaz dans sa thèse <sup>[19]</sup> et a été modifiée petit à petit par les divers doctorants qui lui ont succédés pour obtenir une amélioration de rendement et utiliser des produits moins toxiques. Voici la dernière version:



50g (0,36 mol) de bis-(hydroxyméthyl)-2,6-pyridine (a) et 500 ml de dichlorométhane fraîchement distillé sont introduits dans un ballon tricol de 1 litre surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à introduction. Le mélange est agité et refroidi dans un bain de glace. Sous vive agitation, 171g (1,44 mol) de chlorure de thionyle fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte.

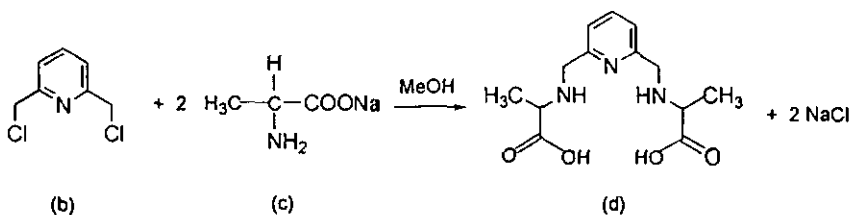
Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 8 heures, avant d'être chauffé à reflux pendant 24 heures.

Après refroidissement, l'excès de chlorure de thionyle est hydrolysé en versant le mélange dans de la glace sous la hotte. Les deux phases sont séparées à l'aide d'une ampoule à décanter et la phase organique est relavée par de l'eau. Les deux solutions aqueuses sont réunies et neutralisées par du carbonate de sodium solide. Le bis(chlorométhyl)-2,6-pyridine (b) précipité est filtré, séché au dessiccateur et purifié par sublimation à P = 12 mmHg et T = 90°C.

La phase organique est évaporée sous la hotte, et le résidu de bis(chlorométhyl)-2,6-pyridine est également purifié par sublimation.

3,2 g de produit sont récupérés à partir de la phase organique et 55,1 g à partir de la phase aqueuse, soit un rendement de 92 %.

## 2.1.2 Synthèse de (S,S)- ou (R,R)-alamp



Une masse de 10,2 g (0,092 mol soit 2,5 éq.) de (S)- ou (R)-alaninate de sodium (c) (obtenue par neutralisation de l'alanine par une quantité stoechiométrique de  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  et ensuite évaporée à sec) sont dissous dans 100 ml de méthanol distillé et introduits dans un ballon tricol de 500 ml surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition. La solution est rendue basique par  $\text{NaOH}$  4M dans le méthanol. Deux gouttes de phénolphaléine permettent de contrôler la basicité du milieu réactionnel. 6,47g (0,0368 mol) de bis(chlorométhyl)-2,6-pyridine (b) dans 80 ml de méthanol distillé sont ajoutés goutte à goutte sous vive agitation. Le milieu réactionnel est maintenu basique par adjonction de  $\text{NaOH}$  4M méthanolique. Le mélange est porté à reflux et celui-ci est maintenu pendant 24 heures. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, la solution est neutralisée par  $\text{HCl}$  1:1. On filtre le précipité de  $\text{NaCl}$  et le filtrat est évaporé à sec.

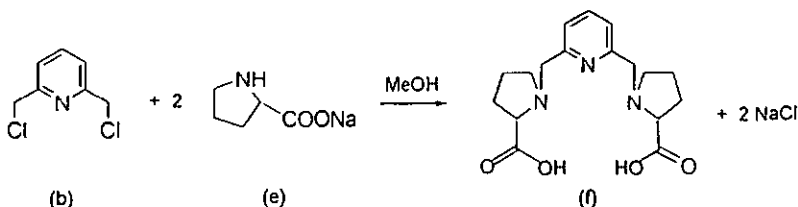
L'acide aminé en excès est séparé du ligand (d) par chromatographie sur résine échangeuse d'ions DOWEX 50Wx8, 200-400 mesh,  $\text{H}^+$ . Le déplacement avec une solution de  $\text{NaOH}$  0,05M permet de séparer l'acide aminé qui n'a pas réagi du ligand.

Les différentes fractions récoltées sont analysées sur gel de silice (phase mobile: butanol/acide acétique/eau 2:1:1). Les fractions contenant l'acide aminé sont écartées (test à la ninhydrine) et celles contenant le ligand seul sont réunies et concentrées.

Alamp est ensuite cristallisé dans un mélange eau/éthanol/acétone. Après deux recristallisations, nous obtenons un produit pur avec 65 % de rendement.

Les tests de pureté réellement réalisés sont les mesures des déterminations des  $[\alpha]$  spécifiques par polarimétrie et la titration spectropolarimétrique du complexe de cuivre. Cette dernière a été utilisée afin de déterminer la masse molaire des ligands.

## 2.1.3 Synthèse de (S,S)- ou (R,R)- promp

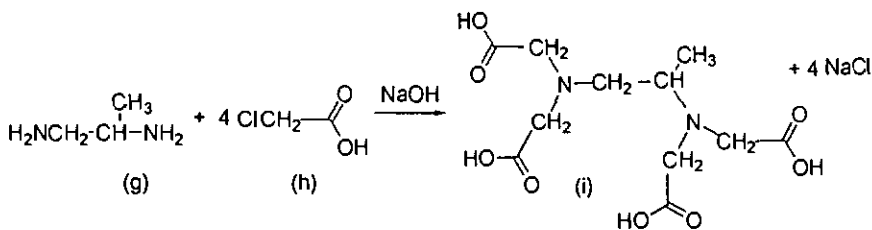


Ce ligand est obtenu de manière analogue à la synthèse d'alamp, par la condensation du bis(chlorométhyl)-2,6-pyridine (b) avec deux équivalents de (S)- ou (R)- prolinat de sodium (e). Promp (f) est cristallisé sous forme de dichlorhydrate (promp.2HCl) dans un mélange HCl 5M/éthanol/acétone (le volume de HCl ajouté est calculé sur la base d'un rendement théorique de 100 %).

Après deux recristallisations, nous obtenons un produit pur (62 % de rendement).

Les mêmes tests de pureté que pour le ligand alamp ont été effectués.

## 2.1.4 Synthèse de (S)-pdta



Une masse de 28 g (0,3 mol) d'acide chloroacétique (h) dans 15 ml d'eau sont refroidis à une température de 10 °C. Une solution froide de NaOH (24 g / 250 ml H<sub>2</sub>O) est additionnée sous vive agitation en veillant à ce que le milieu réactionnel ne dépasse pas 20 °C. 18,5 g (0,25 mol) de (S)-propylènediamine sont encore ajoutés et la solution est laissée à 20 °C sous vive agitation pendant 6 jours.

Cette première partie de la synthèse du (S)-pdta est décrite dans la littérature<sup>[24]</sup>, la suite a été amplement modifiée.

Après 6 jours le pH de la solution est ajusté à 3,5 à l'aide de HCl concentré. Un quart de la solution est évaporé. Le NaCl qui a précipité est enlevé par filtration. Le filtrat est ensuite mis sur une colonne Dowex 50W-X8 préalablement chargée en H<sup>+</sup>. La colonne est rincée avec plusieurs litres d'eau pour éliminer tous les réactifs excédentaires. Ensuite le ligand est poussé à l'aide de NaOH 0,02 M. Toutes les fractions acides qui donnent un signal négatif à l' $\alpha_D$  du polarimètre sont récupérées et évaporées à sec. L'acide est redissout dans le minimum d'eau possible et on le laisse cristalliser à température ambiante. Les fractions neutres et basiques optiquement actives sont récupérées et remises sur la colonne lors des synthèses suivantes.

Le rendement est en moyenne de 69 %.

La pureté est déterminée par un spectre RMN et la rotation optique spécifique. La masse molaire de l'acide est déterminée par titration acidimétrique.

### 2.1.5 Dédoublément optique du ( $\pm$ )-cdta

Le dédoublément optique du ( $\pm$ )-cdta s'effectue en plusieurs étapes. Premièrement, formation d'un mélange racémique du complexe ( $\pm$ )-K[Co(cdta)], suivi de son dédoublément optique par formation de diastéréoisomère de solubilités différentes. Ensuite, le complexe optiquement actif est récupéré par l'intermédiaire d'une colonne échangeuse d'ion et détruit par une réaction d'oxydoréduction où d'un complexe inerte de cobalt<sup>III</sup> on obtient un complexe labile de cobalt<sup>II</sup>. Ce dernier est décomposé sur une colonne cationique et le ligand (R,R)-cdta optiquement pur est obtenu. Voici les modes opératoires de chaque étape.

( $\pm$ )-K[Co(cdta)]. Le complexe ( $\pm$ )-K[Co(cdta)] a été synthétisé selon le mode opératoire décrit par Dwyer et Garvan <sup>[25]</sup> soit: 36 g (0,099 mol) d'acide 1,2-diaminocyclohexane N,N,N',N'-tétraacétique monohydraté sont dissous dans 600 ml d'eau contenant 50 g (0,509 mol) d'acétate de potassium. Puis, 25 g (0,1mol) d'acétate de cobalt tétrahydraté contenu dans 200 ml, sont ajoutés. 10 g de charbon actif et 21,5

ml d'eau oxygénée à 35 % sont encore ajoutés. Après barbotage de la solution par flux d'air pendant 36 heures, le charbon actif est éliminé par filtration. Le volume du filtrat et des eaux de lavages (250 ml) est réduit à 100 ml et la solution est refroidie à 5 °C. Les cristaux violets sont collectés par filtration, lavés avec 300 ml d'éthanol, un peu d'acétone puis séchés à l'air libre.

Rendement: 76 % soit 32,98 g (rendement de la littérature<sup>[25]</sup> = 80 %).

U.V. – vis (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\max,1} = 382 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max,1} = 187,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\max,2} = 540,5 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max,2} = 275,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

(+)-[Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-(-)-[Co(cdta)]. Le mélange racémique est dédoublé stoechiométriquement à l'aide d'une résine cationique échangeuse d'ion (7 g de résine sèche sephadex SP-25) saturée en (+)-[Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br (≈ 8 g de produit optiquement pur<sup>[26]</sup>). Une solution diluée du racémate de (±)-K[Co(cdta)] (≈ 10 g) est introduite sur la résine (formation des diastéréoisomères) jusqu'à échange presque complet des cations. L'éluat contenant les deux sels diastéréoisomères (+)-[Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-(+)-[Co(cdta)] est évaporé sous vide à une température inférieure à 50 °C jusqu'à un volume correspondant à 20 ml par gramme de K[Co(cdta)]. La solution concentrée est refroidie à 5 °C et 5 ml d'éthanol sont ajoutés.

Après trois heures, des cristaux bordeaux apparaissent, ceux-ci sont filtrés et lavés avec un peu d'éthanol. 1 g de mélange racémique des diastéréoisomères est obtenu, caractérisé par une rotation nulle quelque soit la longueur d'onde choisie.

Après élimination par filtration du mélange racémique, 3 g du diastéréoisomère le moins soluble c'est-à-dire (+)-[Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-(-)-[Co(cdta)] a cristallisé soit un rendement ≈ 60 %. Ce diastéréoisomère est caractérisé par un  $[\alpha]_{578} = -537,0^\circ$ .

Le filtrat qui contient à peu près 6 g de diastéréoisomère est enrichi en (+)-[Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-(+)-[Co(cdta)] caractérisé par  $[\alpha]_{578} = +336,9^\circ$ .

(-)-K[Co((R,R)-cdta)]. Une solution contenant 3 g de diastéréoisomère est introduite sur une colonne contenant un échangeur d'ions cationique (sephadex SP-25 préalablement chargée en  $K^+$ ,  $\varnothing = 2,5$  cm,  $L = 25$  cm). La résine est lavée à l'eau et 2 g du complexe (-)-K[Co((R,R)-cdta)] sont ainsi récupérés [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = -996,2° soit un excès énantiomérique de 90,3 % ([ $\alpha$ ]<sub>546</sub> =  $\pm 1100^{\circ[25]}$ ). Le cation (+)-[Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> est ensuite élué à l'aide d'une solution de NaCl 0,2 M.

L'agent de dédoublement est régénéré par précipitation et recristallisation sous forme de bromure (NH<sub>4</sub>Br).

(R,R)-H<sub>4</sub>cdta. Le complexe (-)-K[Co((R,R)-cdta)] est ensuite réduit par adjonction de 0,1 éq. de sel de Mohr et 5 éq. d'acide ascorbique et chauffage entre 40 et 50 °C pendant 12 heures sous azote. A la fin de la réaction la solution devient orange. Le mélange réactionnel, dont le pH est ajusté si nécessaire autour de 2, est introduit sur une colonne contenant une résine échangeuse d'ions cationique (Dowex 50-X8,  $\varnothing = 2,5$  cm,  $L = 18$  cm), chargée en  $H^+$ . L'aquacomplexe de cobalt<sup>II</sup> est fixé en haut de la colonne, suivi par le ligand cdta. Le complexe anionique [Fe(cdta)]<sup>-</sup> ainsi que l'excès d'acide ascorbique ne sont pas retenus et sont éliminés par rinçage à l'eau jusqu'à disparition de l'activité optique de l'éluat. Après un rinçage prolongé à l'eau, le ligand optiquement actif est élué. Les fractions acides ayant une rotation négative à 365 nm sont récupérées et évaporées à sec. Le (R,R)-H<sub>4</sub>cdta est recristallisé dans un mélange eau/éthanol.

Rendement: 58,2 % soit 0,96 g. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = + 48,4 (H<sub>2</sub>O, c = 0,5 %) soit un ee% de 90,6 % ([ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>[25]</sup> = + 53°).

La masse molaire du ligand est déterminée par titration potentiométrique, soit 356,6 g.mol<sup>-1</sup>.

## 2.2 Détermination du pKa de $[\text{Cu}(\text{pdta})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$

### 2.2.1 Introduction

Ayant observé fortuitement qu'en milieu acide et basique les spectres CD du complexe  $\Lambda\text{-}[\text{Cu}(\text{S-pdta})]^{2-}$  n'étaient pas identiques (figur 2.2.1.), nous avons caractérisé et quantifié ce phénomène.

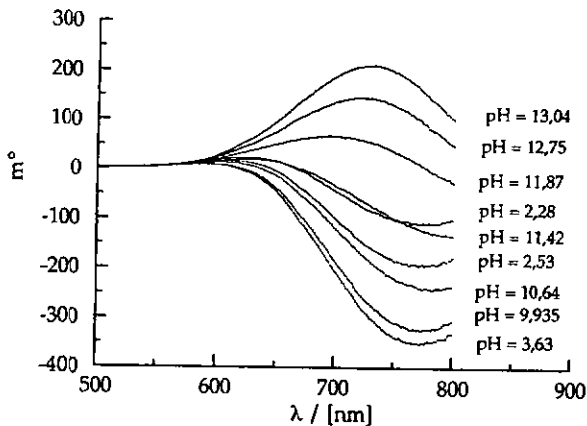


Figure 2.2.1.: Variation des spectres CD du complexe  $\Lambda\text{-}[\text{Cu}(\text{S-pdta})]^{2-}$  en fonction du pH.  $[\text{Cu}(\text{S-pdta})]^{2-} = 4,006 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$ ;  $T = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

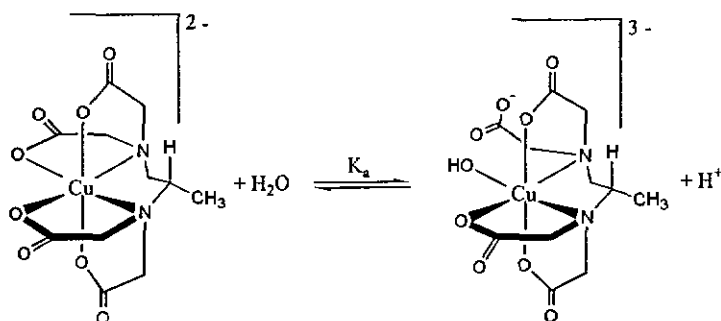
Trois zones de pH sont à distinguer:

- de pH 2,05 à pH 3,63: le maximum de l'intensité CD augmente en fonction du pH mais la longueur d'onde de celui-ci ne change pas. Cette observation correspond à la formation toujours plus importante du complexe  $\Lambda\text{-}[\text{Cu}(\text{S-pdta})]^{2-}$ .

Lorsque le pH augmente, la concentration des formes basiques et donc de  $\text{pdta}^{4-}$  augmente. Le  $\text{pdta}^{4-}$  supplémentaire déplace l'équilibre de formation du complexe vers la forme complexée provoquant une augmentation (en valeur absolue) du spectre.

- de pH 3,63 à pH 8,58: le spectre ne varie en aucune manière car le complexe est formé quantitativement

- de pH 8,58 à pH 13,04: le maximum des spectres se déplace à de plus faibles longueurs d'onde et change de signe. Les cycles N-acétique des complexes octaédriques de type edta étant spécialement tendus<sup>[27]</sup> dans le plan équatorial, nous admettons qu'un bras carboxylique de ce plan du complexe s'ouvre et qu'un ion OH<sup>-</sup> est fixé par le Cu<sup>2+</sup> libérant ainsi un proton. Cet équilibre peut se représenter par l'équation chimique suivante:



La constante d'équilibre ( $K_a$ ) a été déterminée à l'aide de la variation des spectres CD en fonction du pH (figure 2.2.1). Bien que la réaction similaire soit décrite pour le ligand EDTA dont la valeur du  $pK_a = 11,5$ <sup>[28]</sup>, la réaction ci-dessus n'est pas connue dans la littérature. Cette détermination de constante d'équilibre est un bel exemple pour montrer que les mesures CD sont un outil expérimental très utile.

### 2.2.2 Mode opératoire

Une solution standard de  $[\text{Cu}((S)\text{-pdta})]^{2-}$  ( $\approx 0,005$  M), est préparée dans une solution 0,5 M en KCl. A 2 ml de la solution du complexe contenue dans un ballon jaugé de 5 ml est ajouté un volume variable de NaOH. La solution résultante est ajustée à la jauge avec de l'eau bidistillée dégazée. Le pH des solutions thermorégulées à 20,0 °C est mesuré et les spectres CD des solutions sont enregistrés. Dans ces conditions expérimentales, une cuve de 5 cm a été utilisée.



### 2.2.3 Traitement du signal et résultats

L'intensité du signal CD étant repérée a plusieurs longueurs d'onde (annexe 2-1), on représente en graphique la variation de l'intensité CD en fonction du pH. La figure 2.2.2. montre ces représentations pour deux essais différents.

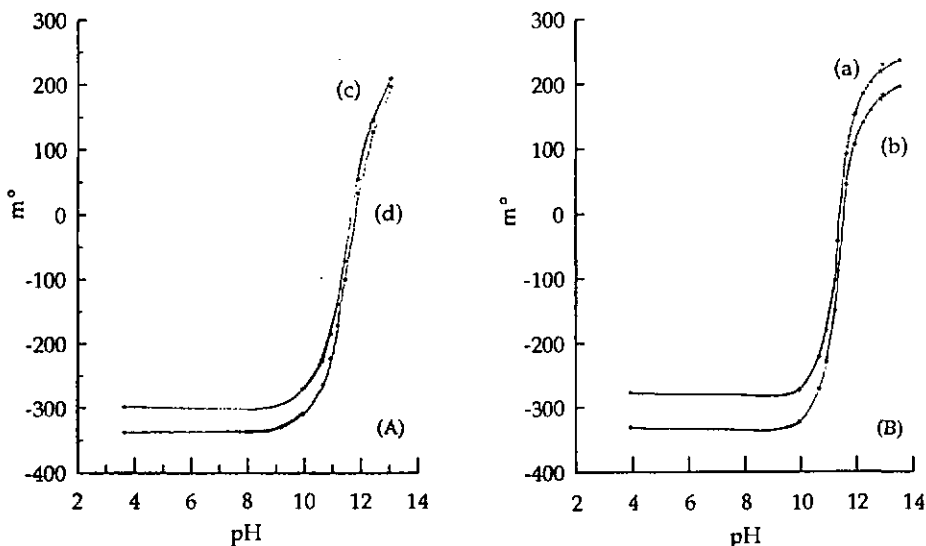


Figure 2.2.2.: Variation de l'intensité du signal CD de  $[\text{Cu}((\text{S})\text{-pdta})]^{2-}$  en fonction du pH. (A) premier essai où l'intensité est mesurée à  $\lambda = 728,5 \text{ nm}$  (c) et à  $\lambda = 750 \text{ nm}$  (d),  $[\text{Cu}((\text{S})\text{-pdta})]^{2-} = 4,006 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . (B) deuxième essai où l'intensité est mesurée à  $\lambda = 713,5 \text{ nm}$  (a) et à  $\lambda = 750,5 \text{ nm}$  (b),  $[\text{Cu}((\text{S})\text{-pdta})]^{2-} = 3,923 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$ ;  $T = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La titration spectrophotométrique (B) montre que l'intensité du signal CD ne varie plus en fonction du pH lorsqu'on a atteint 100 % du complexe sous la forme  $[\text{Cu}(\text{pdta})\text{OH}]^{3-}$ . Pour déterminer le  $\text{pK}_a$ , nous avons porté en graphique  $\log(a/(1-a))$  en fonction du pH (fig 2.2.3.) où  $a$  la fraction molaire de la neutralisation. Celle-ci est obtenue par la formule suivante:

$$a = (m_{(pH)}^{\circ} - m_{\min}^{\circ}) / (m_{\max}^{\circ} - m_{\min}^{\circ})$$

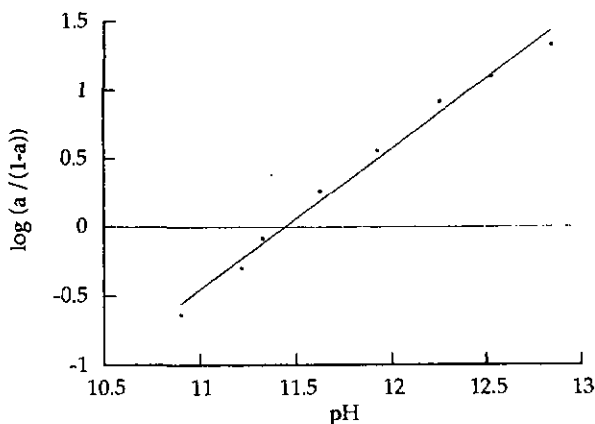


Figure 2.2.3.: Variation du  $\log(a/(1-a))$  en fonction du pH (essai (B) à  $\lambda = 713,5$  nm).

$[\text{Cu}((\text{S})\text{-pdta})]^{2-} = 3,923 \cdot 10^{-3}$  M;  $l = 0,2$  M;  $T = 20,0$  °C.

L'équation de la droite obtenue est:  $Y = -11,772 + 1,0285 X$  ( $R = 0,994$ ). La pente de cette droite représente de façon stœchiométrique le nombre de protons titrés dans la zone de pH considérée; notre réaction libère bien un seul proton. A la demi titration,  $\log(a/(1-a)) = 0$  et  $\text{pH} = \text{pK}_a$ , nous obtenons  $\text{pK}_a = 11,45 \pm 0,02$ .

Lors de la première titration spectrophotométrique (A), le signal 100 % de  $\Lambda\text{-}[\text{Cu}((\text{S})\text{-pdta})\text{OH}]^{3-}$  n'a pas été atteint. La détermination par la méthode ci-dessus est imprécise, c'est pourquoi nous avons utilisé le programme SPECFIT qui traite directement l'ensemble des spectres à plusieurs longueurs d'onde par un système de factorisation. Le  $\text{pK}_a$  obtenu par ce programme vaut:  $11,436 \pm 0,006$ .

---

La moyenne considérée est:  $\text{pK}_a = 11,44 \pm 0,03$

---

## 2.3 Détermination du $pK_a$ de $[Cu(Hpromp)H_2O]^+$

### 2.3.1 Introduction

Afin de compléter la description de l'ensemble des conditions thermodynamiques régnant dans les systèmes où le complexe  $[Cu(promp)H_2O]$  est un partenaire réactionnel, nous avons déterminé la constante de protonation de ce complexe. La titration potentiométrique du système  $Cu^{2+}/H_2promp$  (figure 2.3.1.) ne permet pas de détecter l'existence d'espèces protonées du complexe dont les  $pK_a$  sont inférieurs à 3.

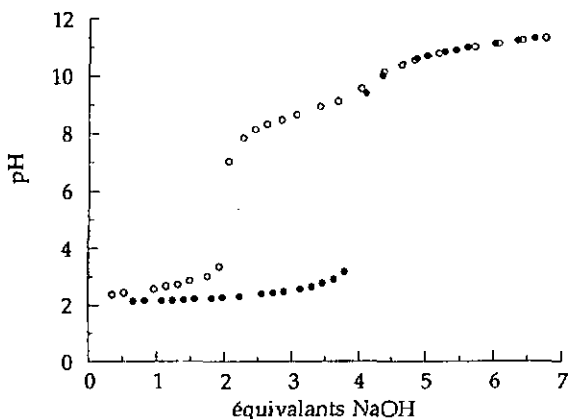


Figure 2.3.1.: Titration potentiométrique du  $Cu^{2+}/H_2promp$ .  $H_2promp$  (o) et  $Cu^{2+}/H_2promp$  (•).  
 $[Cu^{2+}] = 4 \cdot 10^{-3} M$ ;  $[H_2promp] = 4 \cdot 10^{-3} M$ ;  $I = 0,1 M$ ;  $T = 20,0 \text{ } ^\circ C$ .

Les spectres CD des différentes formes protonées des complexes  $[Cu(promp)H_2O]$  optiquement actifs étant suffisamment différents, la méthode de titration spectrophotométrique a été utilisée.

### 2.3.2 Mode opératoire

Une solution standard de  $[Cu((S,S)\text{-}promp)H_2O]$  ( $\approx 0,015 M$ ), est préparée dans une solution  $0,5 M$  en  $KCl$ . A  $2 ml$  de la solution complexe contenue dans un ballon jaugé de  $5 ml$  est ajouté un volume variable de  $NaOH$  ou de  $HCl$ . La solution résultante est

ajustée à la jauge avec de l'eau bidistillée dégazée. Le pH des solutions thermorégulées à 20,0 °C pendant au moins une heure, est mesuré et les spectres CD de chaque solution sont enregistrés. Dans ces conditions expérimentales, une cuve de 5 cm a été utilisée.

### 2.3.3 Traitement du signal et résultats

La figure 2.3.2., montre la variation des spectres CD en fonction du pH.

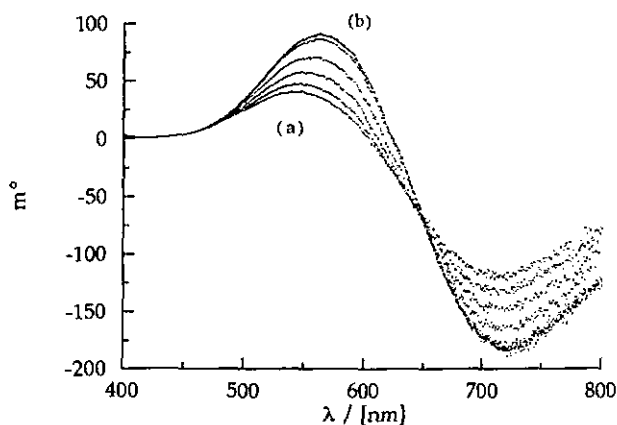
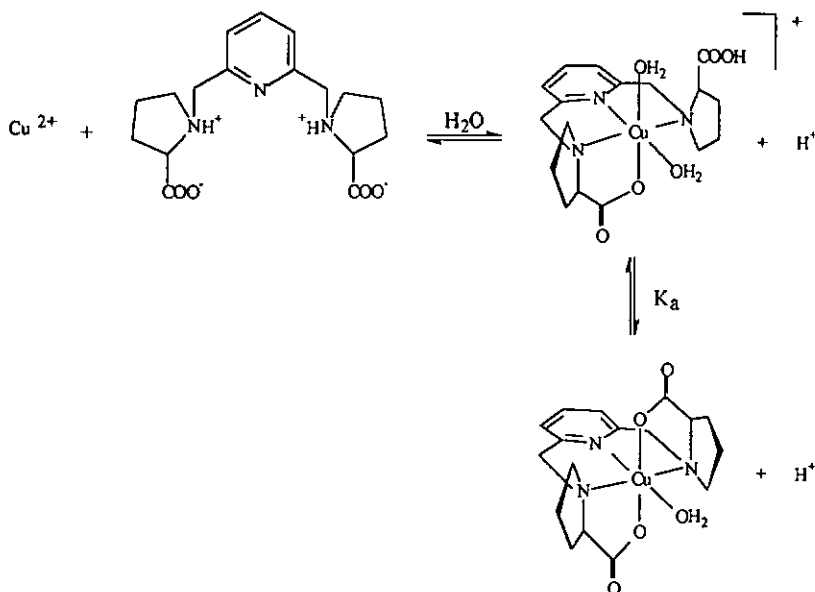


Figure 2.3.2.: variation du spectre CD de  $[\text{Cu}((\text{S},\text{S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$  en fonction du pH.

De pH = 1,39 (a) à pH = 4,03 (b).  $[\text{Cu}((\text{S},\text{S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}] = 0,006 \text{ M}$ ;  $l = 0,2 \text{ M}$ ;  $T = 20,0 \text{ °C}$ .

Lorsque le pH diminue (b vers a), un effet hypsochrome du maximum du spectre est observé. Le point isodichroïque à  $\lambda = 649 \text{ nm}$  montre clairement que le spectre CD mesuré résulte de la présence de deux espèces différentes. Les spectres passant par ce point que l'on ajoute à la solution de l'acide ou de la base, indique que le  $\text{pK}_a$  se situe près de la valeur initiale du pH de la solution (sans adjonction d'acide ou de base). La mise en solution et l'équilibre acido-basique qui en découle peuvent se représenter par ces équations:



Pour déterminer ce  $K_a$ , on représente en graphique la variation de l'intensité CD en fonction du pH. La figure 2.3.3. montre ces représentations à deux longueur d'onde différentes.

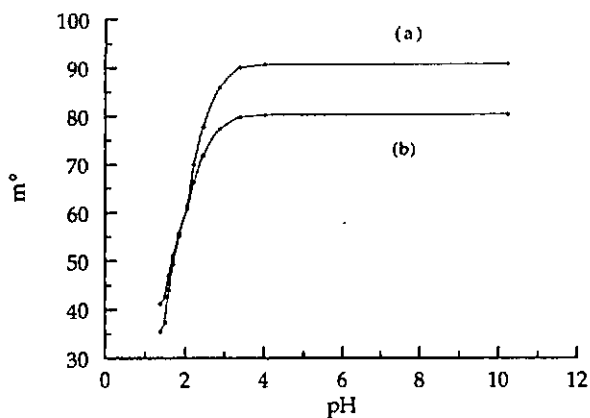


Figure 2.3.3.: Variation de l'intensité du signal CD de  $[\text{Cu}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$  en fonction du pH mesurée à  $\lambda = 728,5 \text{ nm}$  (a) et à  $\lambda = 750 \text{ nm}$  (b).  $[\text{Cu}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]_0 = 6.10^{-3} \text{ M}$ .

Le graphique de  $\log(a/(1-a))$  en fonction du pH est donné à la figure 2.3.4. où pour le calcul de  $a$ , la valeur de l'intensité CD du spectre final (100 % de  $[\text{Cu}((\text{S,S})\text{-Hpromp})\text{H}_2\text{O}]^+$ ) à  $\lambda = 562,5 \text{ nm}$  a été estimée à  $32,5 \text{ m}^\circ$ .

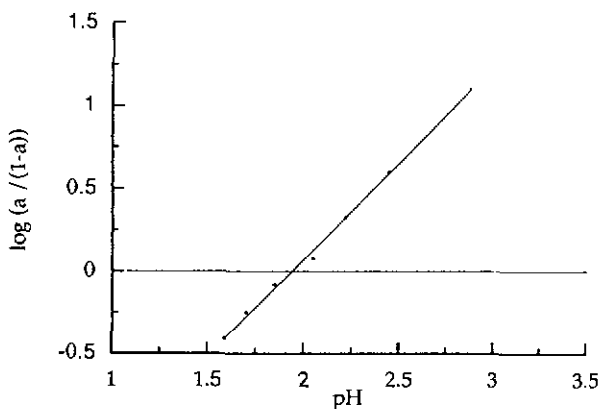


Figure 2.3.4. Variation du  $\log(a/(1-a))$  en fonction du pH à  $\lambda = 562,5 \text{ nm}$ .

L'équation de la droite obtenue est:  $Y = -2,243 + 1,158 X$  ( $R = 0,998$ ). La pente de cette droite représente de façon stœchiométrique le nombre de protons titrés dans la zone de pH considérée; notre réaction libère bien un seul proton. A la demi titration,  $\log(a/(1-a)) = 0$  et  $\text{pH} = \text{pK}_a$ , nous obtenons  $\text{pK}_a = 1,94 \pm 0,02$ .

## 2.4 Détermination des constantes de formation des complexes $[Ni(alamp)H_2O]$ et $[Ni(promp)H_2O]$

### 2.4.1 Introduction

Les titrations potentiométriques des systèmes  $Ni^{2+}/H_2alamp$  et  $Ni^{2+}/H_2promp$  (figure 2.4.1.) indiquent que la formation des complexes est quasi quantitative à des pH inférieurs à 5, ce qui rend cette méthode de détermination des constantes de formation imprécise.

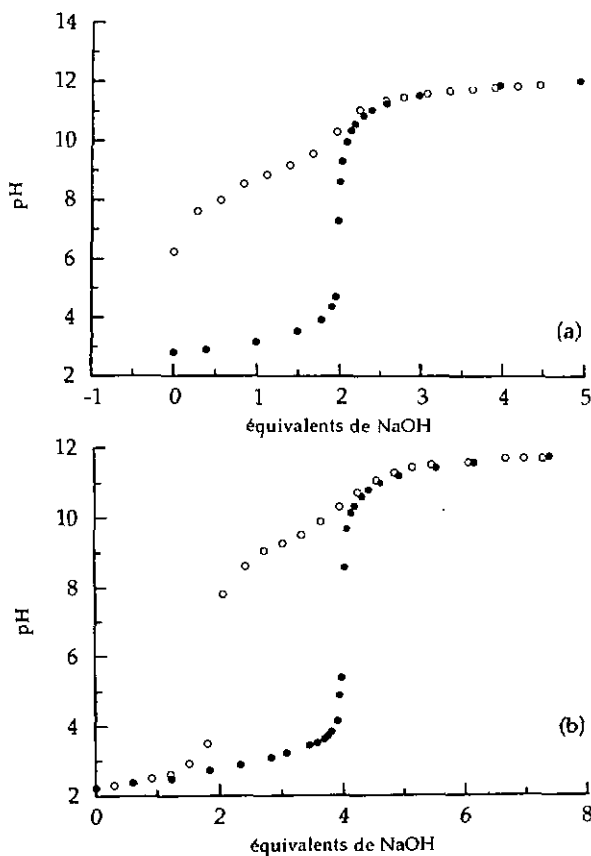
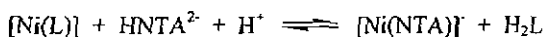


Figure 2.4.1.: Titration potentiométrique des systèmes  $Ni^{2+}/H_2alamp$  (a) et  $Ni^{2+}/H_2promp$  (b).  $H_2L$  (o) et  $Ni^{2+}/H_2L$  (•).  $T = 20,0\text{ }^{\circ}C$ ;  $I = 0,1M$  (KCl); (a):  $[Ni^{2+}] = 2,0262 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ ;  $[H_2alamp] = 2,1175 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ ; (b):  $[Ni^{2+}] = 1,6914 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ ;  $[H_2promp] = 1,7236 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ .

La détermination des constantes de formation des complexes  $[\text{Ni}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$  et  $[\text{Ni}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$  a donc été effectuée par la méthode de compétition de ligand. Le ligand compétiteur choisi est l'acide nitriloacétique ( $\text{H}_3\text{NTA}$ ) dont la constante de formation avec le  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\log K_{(\text{Ni}(\text{NTA}))} = 11,53$  <sup>[29]</sup> à 20,0 °C et  $I = 0,1\text{M}$ ) doit être suffisamment proche des constantes de formation des complexes  $[\text{Ni}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$  et  $[\text{Ni}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$  afin de permettre l'étude de l'équilibre d'échange:



où  $\text{H}_2\text{L} = \text{H}_2\text{alamp}$  et  $\text{H}_2\text{promp}$

Etant donné que les complexes de alamp et de promp sont optiquement actifs et que  $[\text{Ni}(\text{NTA})]$  est achiral, la concentration relative de ces complexes peut être déterminée par dichroïsme circulaire dans les longueurs d'onde du visible (N. B.:  $\text{H}_2\text{L}$  donnent un signal CD en dessous de  $\lambda \approx 350$  nm). Un exemple de mesure est représenté pour le complexe  $[\text{Ni}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$  par la figure 2.4.2.

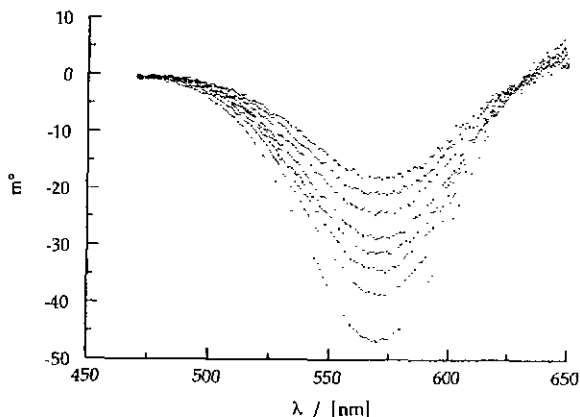


Figure 2.4.2.: Variation du spectre CD de  $[\text{Ni}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$  en fonction de la concentration de  $\text{HNTA}^{2-}$  à  $\text{pH} = 4,8$ . Les concentrations sont celles indiquées dans le tableau 2.4.3. de bas en haut.



### 2.4.2 Préparation des solutions

Des solutions standards de NTA ( $\approx 0,05$  M),  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\approx 0,005$  M) et en ligand ( $\approx 0,005$  M) alamp ou promp sont préparées dans le tampon acétate 0,2 M. A 2 ml de la solution de ligand contenue dans un ballon jaugé de 10 ml est ajouté un volume variable de NTA et 2 ml de la solution de  $\text{Ni}^{2+}$  sont ensuite ajoutés. La solution résultante est ajustée à la jauge avec du tampon. Les solutions sont gardées à 20,0 °C pendant une semaine et ensuite le spectre CD de chaque solution est enregistré. Dans ces conditions expérimentales, une cuve de 10 cm a été utilisée. L'analyse spectrale est effectuée à 576,5 nm pour  $[\text{Ni}((R,R)\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}]$  et à 570 nm pour  $[\text{Ni}((S,S)\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$ .

### 2.4.3 Traitement du signal

Un développement mathématique pour les systèmes analogues  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{alamp}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{promp}$  a été réalisé par L. Verardo<sup>[3]</sup> dans sa thèse, en tenant compte des diverses constantes de dissociations acidimétriques et de la constante de formation du complexe  $[\text{Cu}(\text{NTA})]$ . En changeant  $\text{Cu}^{2+}$  par  $\text{Ni}^{2+}$  et dans le cas où  $[\text{Ni}^{2+}]_0 \approx [\text{L}]_0 \approx [\text{NTA}]_0$ , la constante de formation du complexe  $[\text{NiL}]$  s'écrit:

$$K_{\text{NiL}}^{\text{Ni}} = \frac{[\text{NiL}][\text{H}^+]}{K' \{ [\text{L}]_0 [\text{Ni}^{2+}]_0 - [\text{NiL}] \} \{ [\text{L}]_0 + [\text{Ni}^{2+}]_0 - [\text{NiL}] \}} \quad \text{où} \quad K' = \frac{K_{1(\text{L})} K_{2(\text{L})}}{K_{\text{NiNTA}}^{\text{Ni}} K_{3(\text{NTA})}}$$

Etant donné que seule l'espèce  $[\text{NiL}]$  possède un signal CD dans le visible, l'intensité de ce signal est directement proportionnel à la concentration de  $[\text{NiL}]$ . Il est à ce moment possible de déterminer  $K_{\text{NiL}}^{\text{Ni}}$  selon l'équation ci-dessus.

### 2.4.4 Résultats

Les résultats ont été calculés à l'aide des constantes d'équilibres que voici:

alamp <sup>[20]</sup> /promp <sup>[20]</sup>		NTA <sup>[29]</sup>	
$H_2L / H^+ + HL^-$	$pK = 8,24 / 9,33$	$HL^2 / H^+ + L^3$	$pK = 9,71$
$HL / H^+ + L^2$	$pK = 9,06 / 10,02$	$[Ni-(NTA)]^-$	$\log K_{Ni(NTA)}^M = 11,53^*$

\* valeur déterminée à force ionique 0,1 M et à T = 20,0 °C

Les résultats obtenus par deux séries de mesure indépendantes pour chaque complexe sont réunis sous forme de tableaux.

Tableau 2.4.1.: Détermination de la constante de formation du complexe  $[Ni((R,R)\text{-alamp})H_2O]$ .

$[L]_0 = 1,194 \cdot 10^{-3}$  M;  $[Ni^{2+}]_0 = 9,952 \cdot 10^{-4}$  M; I = 0,2 M; T = 20,0°C.

N.B.: A ce pH, d'après la courbe de titration potentiométrique, le complexe  $[Ni\text{-}(alamp)H_2O]$  n'est formé qu'à 98,25 %, il n'en a pas été tenu compte pour le calcul de la constante.

m°	pH	$[Ni\text{-}(alamp)] / [M^{-1}]$	$[NTA] / [M^{-1}]$	log K
42,4	4,655	$9,952 \cdot 10^{-4}$	0	-
26,9	4,655	$6,314 \cdot 10^{-4}$	$1,254 \cdot 10^{-3}$	14,90
20,1	4,656	$4,722 \cdot 10^{-4}$	$2,509 \cdot 10^{-3}$	14,86
13,7	4,679	$3,209 \cdot 10^{-4}$	$5,018 \cdot 10^{-3}$	14,82
10,8	4,693	$2,532 \cdot 10^{-4}$	$7,527 \cdot 10^{-3}$	14,82
8,8	4,689	$2,067 \cdot 10^{-4}$	$1,003 \cdot 10^{-2}$	14,82

Tableau 2.4.2.: Détermination de la constante de formation du complexe  $[Ni((R,R)\text{-alamp})H_2O]$ .

$[L]_0 = 1,194 \cdot 10^{-3}$  M;  $[Ni^{2+}]_0 = 9,952 \cdot 10^{-4}$  M; I = 0,2 M; T = 20,0°C.

N.B.: A ce pH, d'après la courbe de titration potentiométrique, le complexe  $[Ni\text{-}(alamp)H_2O]$  n'est formé qu'à 98,25 %, il n'en a pas été tenu compte pour le calcul de la constante.

m°	pH	$[Ni\text{-}(alamp)] / [M^{-1}]$	$[NTA] / [M^{-1}]$	log K
43,8	4,61	$9,952 \cdot 10^{-4}$	0	-
25,7	4,61	$5,845 \cdot 10^{-4}$	$1,254 \cdot 10^{-3}$	14,80
19,3	4,61	$4,395 \cdot 10^{-4}$	$2,509 \cdot 10^{-3}$	14,86
13,2	4,62	$2,996 \cdot 10^{-4}$	$5,018 \cdot 10^{-3}$	14,82
8,6	4,64	$1,950 \cdot 10^{-4}$	$7,527 \cdot 10^{-3}$	14,72
7,0	4,65	$1,592 \cdot 10^{-4}$	$1,003 \cdot 10^{-2}$	14,78

Tableau 2.4.3.: Détermination de la constante de formation du complexe  $[\text{Ni}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$ .

$[\text{L}]_0 = 1,119 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 1,005 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$ ;  $T = 20,0^\circ\text{C}$ .

N.B.: A ce pH, d'après la courbe de titration potentiométrique, le complexe  $[\text{Ni}(\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$  n'est formé qu'à 98,13 %; il n'en a pas été tenu compte pour le calcul de la constante.

$m^\circ$	pH	$[\text{Ni}(\text{-promp})] / [\text{M}^{-1}]$	$[\text{NTA}] / [\text{M}^{-1}]$	log K
-46,7	4,870	$1,005 \cdot 10^{-3}$	0	-
-38,6	4,853	$0,8299 \cdot 10^{-3}$	0,002124	17,82
-34,4	4,834	$0,7396 \cdot 10^{-3}$	0,004248	17,80
-31,4	4,809	$0,6745 \cdot 10^{-3}$	0,006372	17,80
-28,7	4,790	$0,6183 \cdot 10^{-3}$	0,008496	17,79
-24,4	4,749	$0,5257 \cdot 10^{-3}$	0,01274	17,78
-21,0	4,706	$0,4514 \cdot 10^{-3}$	0,01699	17,77
-18,1	4,662	$0,3886 \cdot 10^{-3}$	0,02124	17,76

Tableau 2.4.4.: Détermination de la constante de formation du complexe  $[\text{Ni}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$ .

$[\text{L}]_0 = 1,199 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 9,9825 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$ ;  $T = 20,0^\circ\text{C}$ .

N.B.: A ce pH, d'après la courbe de titration potentiométrique, le complexe  $[\text{Ni}(\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$  n'est formé qu'à 98,1 %; il n'en a pas été tenu compte pour le calcul de la constante.

$m^\circ$	pH	$[\text{Ni}(\text{-promp})] / [\text{M}^{-1}]$	$[\text{NTA}] / [\text{M}^{-1}]$	log K
-46,2	4,686	$9,983 \cdot 10^{-4}$	0	-
-36,2	4,641	$7,823 \cdot 10^{-4}$	0,002087	17,74
-32,1	4,605	$6,943 \cdot 10^{-4}$	0,0041	17,81
-26,7	4,631	$5,763 \cdot 10^{-4}$	0,00835	17,78
-21,5	4,551	$4,655 \cdot 10^{-4}$	0,012525	17,77
-17,3	4,495	$3,744 \cdot 10^{-4}$	0,0167	17,74

Les moyennes considérées sont les suivantes:  $\log K_{(\text{Ni}(\text{alamp}))} = 14,82 \pm 0,04$

$$\log K_{(\text{Ni}(\text{promp}))} = 17,78 \pm 0,04$$

Si nous comparons les valeurs obtenues pour nos complexes de  $\text{Ni}^{2+}$  avec celles connues d'autres cations bivalents (tableau 2.4.5.), nous constatons que l'ensemble des valeurs varie suivant l'ordre d'Irving-Williams<sup>[51]</sup>.

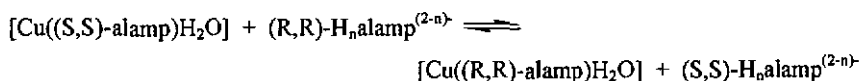
Tableau 2.4.5.: Constantes de formation des complexes  $[\text{M}(\text{alamp})]$  et  $[\text{M}(\text{promp})]$ .

	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
$\log K_{(\text{M}(\text{alamp}))}$	$9,75 \pm 0,07$ <sup>[20]</sup>	$11,97 \pm 0,03$ <sup>[20]</sup>	$14,82 \pm 0,04$	$17,21 \pm 0,05$ <sup>[3]</sup>
$\log K_{(\text{M}(\text{promp}))}$	$12,68 \pm 0,03$ <sup>[20]</sup>	$15,01 \pm 0,07$ <sup>[20]</sup>	$17,78 \pm 0,04$	$18,91 \pm 0,02$ <sup>[3]</sup>

### 3. Réactions de racémisation

#### 3.1 Réaction de racémisation de $[\text{Cu}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$

L'équation de la réaction d'échange de  $\text{Cu}^{2+}$  entre les énantiomères du ligand *alamp* s'écrit :



##### 3.1.1 Mesures

###### 3.1.1.1 Choix du système de mesure

Pour ce genre de système, seule une technique permettant de différencier deux isomères optiques peut être utilisée. L'observation de l'intensité du dichroïsme circulaire (CD) au maximum ( $\lambda = 605,5 \text{ nm}$ ) de  $[\text{Cu}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$  (voir figure 2.1.1.) en fonction du temps est une technique appropriée.

Au départ, le signal est dû uniquement au complexe  $[\text{Cu}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}]$  et proportionnel à sa concentration, celle-ci diminuant au cours de la réaction. D'autre part, dès que du  $[\text{Cu}((\text{R,R})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}]$  est formé, il apparaît un signal de signe contraire proportionnel aussi à sa concentration. Lorsque l'équilibre est atteint, si les concentrations des deux ligand sont identiques, la différence entre l'intensité «positive» et «négative» est nulle.

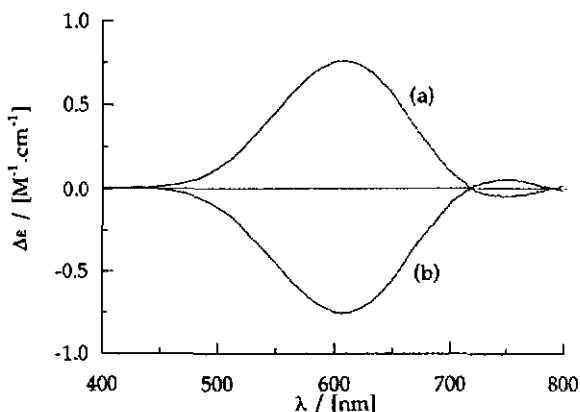


Figure 3.1.1.: Spectres CD de  $\Lambda$ -[Cu((S,S)-alamp)H<sub>2</sub>O] (a) et de  $\Delta$ -[Cu((R,R)-alamp)H<sub>2</sub>O] (b). pH=10,0 (tampon borate); T = 20,0 °C.

Un test préalable, a montré que les réactions d'échange de ligands sont rapides ( $\tau_{1/2} < 10$  min.). Elles sont donc étudiées au moyen de la technique à écoulement bloqué. L'instrument de mesure est un spectropolarimètre Jasco J-500C couplé au contrôleur Jasco modèle SFC-5.

Pour toutes les mesures effectuées avec cet appareil, la préparation du système est la suivante: pendant la préchauffe du spectropolarimètre, les solutions sont thermorégulées dans le bain relié au bloc d'injection et de mesure (environ 20 minutes pour les mesures à 20 °C). Ensuite chaque réservoir est purgé trois fois avec sa solution respective et les compartiments sont ensuite remplis au minimum jusqu'aux deux tiers (contenance maximum de 10 ml). Les solutions sont injectées 5 ou 6 fois dans la cellule de mesure et l'ensemble du système est encore thermorégulé 10 minutes. Ensuite la série de mesures est effectuée.

### 3.1.1.2 Traitement du signal

Quelle que soit les conditions de mesures (pH, T, concentration) dans lesquelles nous avons travaillé, la variation du signal observé en fonction du temps possède l'allure d'une cinétique de premier ordre c'est-à-dire d'une courbe monoexponentielle. La loi de vitesse se ramène donc à:

$$([\text{Cu}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}] - [\text{Cu}((\text{R,R})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}])_t = [\text{Cu}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}]_0 \cdot \exp\{-k_{\text{obs}} \cdot t\}$$

La constante de vitesse  $k_{\text{obs}}$  est déterminée à l'aide du programme d'ajustement automatique de fonction mathématique. Le logiciel Kaleidagraph permet de calculer au mieux les paramètres correspondant à  $Y = F(X) \cdot ([\text{Cu}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}] - [\text{Cu}((\text{R,R})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}])_t$  proportionnelle à l'intensité CD à 605,5 nm ou à la différence du signal électrique  $V_t - V_{\text{inf}}$  mesuré.

Pour obtenir la ou les constante(s) de vitesse réelle(s) il faut tenir compte du ou des mécanisme(s) réel(s).

## 3.1.2 Préparations des solutions

### 3.1.2.1 Préparation des solutions tampons

Pour tous les tampons utilisés, on applique le mode opératoire suivant:

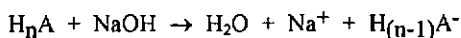
La concentration de la forme basique d'un acide faible est fixée par introduction dans un ballon jaugé d'une quantité précise de NaOH  $\approx$  1M (préalablement dégazé et titré) nécessaire pour obtenir une concentration finale de 0,2 M. Ensuite l'acide correspondant au tampon désiré (sous forme solide excepté pour l'acide acétique) est ajouté jusqu'au pH voulu. Ensuite de l'eau bidistillée dégazée sert à mettre à la jauge notre solution.

Lors de la mise en solution de monoacides, la réaction acide base suivante se produit:



De cette façon, la force ionique du tampon est fixée uniquement par la concentration de la forme basique du tampon.

Pour les polyacides, en les utilisant dans la zone pH égale à  $\text{pK}_{a1} \pm 1$  et si  $\text{pK}_{a2}$  est supérieur d'au moins trois unités à  $\text{pK}_{a1}$ , nous obtenons le même résultat, c'est-à-dire la fixation de la force ionique suivant l'équation:



### 3.1.2.2 Préparation des solutions de complexes

Les quantités nécessaires de  $\text{Cu}^{2+}$  (sous forme de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  qualité puriss.p.a. Fluka) et de ligand sont introduites dans un ballon jaugé. Du tampon au pH désiré est ajouté pour dissoudre les deux solides et ainsi former le complexe in situ.

Deux ions  $\text{H}^+$  sont dégagés lors de la formation du complexe, c'est pourquoi le pH est ensuite ajusté à l'aide de  $\text{NaOH}$  0,2 M (préalablement dégazé). La mise à la jauge est réalisée avec du tampon. Cette mise en solution permet de maintenir la concentration de la forme basique du tampon et donc de garder une force ionique constante.

### 3.1.2.3 Préparation des solutions de ligands

La quantité nécessaire pour obtenir la concentration finale voulue est pesée précisément et introduite dans un ballon jaugé. Le ligand est dissout dans du tampon au pH désiré. Le pH est ensuite ajusté si nécessaire à l'aide de  $\text{NaOH}$  0,2 M. Pour finir, la solution est complétée jusqu'à la jauge avec du tampon.

### 3.1.3 Résultats

#### 3.1.3.1 Mesures en fonction du pH

Les vitesses réactionnelles ont été mesurées à différents pH compris entre 3,4 et 10,4. Pour des pH inférieurs à 3,4 le complexe n'est plus formé quantitativement tandis que pour des pH supérieurs à 10,4 la vitesse de réaction est trop élevée et ne peut être mesurée par notre système avec une précision satisfaisante.

Ces mesures ont été effectuées à une température constante de 20,0°C pour des concentrations en complexes et en ligands égales à 0,001 M. . La force ionique est fixée par la forme basique du tampon à 0,2 M.

La figure 3.1.2. montre l'influence du pH sur le logarithme de la constante de vitesse observée.

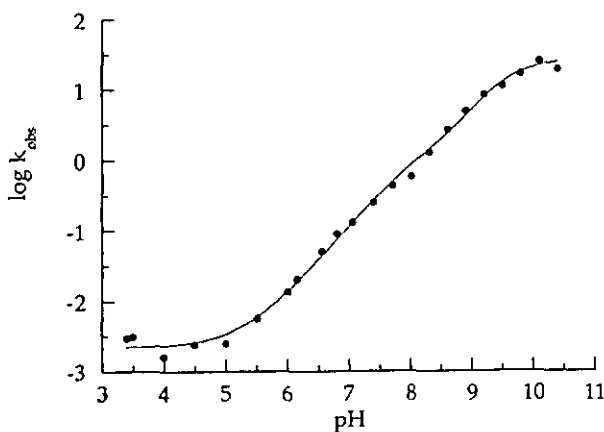


Figure 3.1.2.: Variation du  $\log k_{\text{obs}}$  en fonction du pH.

$[\text{Cu}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}] = [(\text{R,R})\text{-alamp}] = 10^{-3}\text{M}$ ;  $[\text{tampon}]^* = 0,1\text{M}$ ;  $I = 0,1\text{M}$ ;  $T = 20,0^\circ\text{C}$

\* Les différents tampons utilisés sont donnés dans l'annexe 3-1.

Trois zones de pH sont à distinguer: de pH 3,5 à pH 5, la constante de vitesse observée est indépendante du pH. De pH 6 à pH 9,9,  $\log k_{\text{obs}}$  augmente avec le pH d'où  $k_{\text{obs}}$  est inversement proportionnelle à  $[\text{H}^+]$ . De pH 10 à pH 10,6, l'influence du pH sur la vitesse devient plus faible. Au vu de ces interprétations,  $k_{\text{obs}}$  doit être une expression multiple de la concentration en ions  $\text{H}^+$ .



### 3.1.3.2 Mesures en fonction de la concentration totale du système

Les constantes de vitesse ont été mesurées à pH = 4,5 en faisant varier la concentration des deux partenaires dans les mêmes proportions entre 0,0005 M et 0,008 M.

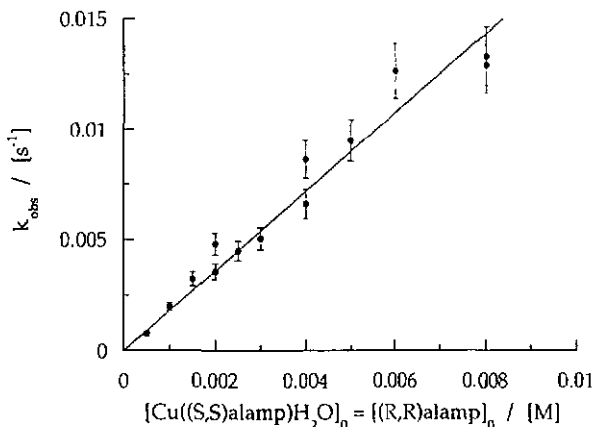


Figure 3.1.3.: Variation de  $k_{obs}$  en fonction de  $[Cu((S,S)alamp)H_2O] = [(R,R)alamp]$ . [acétate] = 0,2M; I = 0,2M; pH = 4,5; T = 20,0°C.

Les valeurs de  $k_{obs}$  en fonction de la concentration du complexe et du ligand (Figure 3.1.3.) s'alignent selon une droite passant par l'origine. Cette droite a été tracée à l'aide de l'équation:

$$Y = a X \quad \text{où} \quad a = 1,78 \pm 0,06 \quad (R = 0,974).$$

Cette proportionnalité implique que le système suit un chemin réactionnel associatif en milieu acide. N.B.: Nous entendons par mécanisme associatif, la formation d'un complexe ternaire avec ou sans augmentation du nombre de coordination de l'ion central. Où la première étape est la formation d'un complexe ternaire suivie du passage de  $Cu^{2+}$  vers le ligand  $H_2(R,R)alamp$  (étape cinétiquement limitante) et ensuite dissociation du nouveau complexe ternaire.

La même étude mécanistique n'a pas pu être faite à des pH où le ligand est au moins à 90 % déprotoné (pH > 10,06) car à ces concentrations, les réactions sont quasi terminées pendant le temps de mélange imposé par notre appareillage (80 ms).

### 3.1.3.3 Mesures en fonction de la température

Les constantes de vitesse ont été déterminées en fonction de la température à deux valeurs de pH différentes de façon à tester le ligand doublement protoné (à pH = 4,6) et non protoné (à pH = 10,0).

A pH = 4,6 une série de 9 mesures ont été effectuées entre 15,3 et 54°C.

A pH = 10, il n'a pas été possible d'observer une décroissance du signal aux températures supérieures à 36,2°C car à peu près 90% du signal se situe avant 80 ms qui est le temps de mélange. La série de 6 mesures effectuées est comprise dès lors entre 14,6 et 36,2°C.

Le tableau 3.1.1. regroupe les constantes de vitesses d'ordre deux qui ont servis à réaliser les représentations d'Eyring (figure 3.1.4.) et ainsi permis la détermination des paramètres d'activation aux pH 4,6 et 10,0. Ceux-ci sont donnés dans le tableau 3.1.2.

Tableau 3.1.1.: Constantes de vitesses de second ordre.

$[\text{Cu}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}] = [(\text{R,R})\text{-alamp}] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{tampon}] = 0,2 \text{ M}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$ .

pH = 4,6 (acétate)		pH = 10,0 (borate)	
T / [°C]	k / [M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]*	T / [°C]	k / [M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]**
15,3 ± 0,1	0,51 ± 0,01	14,6 ± 0,3	7100 ± 80
19,8 ± 0,1	0,715 ± 0,02	19,8 ± 0,3	8600 ± 60
24,3 ± 0,1	1,11 ± 0,02	24,8 ± 0,3	10200 ± 90
29,5 ± 0,1	1,745 ± 0,03	27,4 ± 0,3	11500 ± 130
34,0 ± 0,1	2,47 ± 0,04	36,2 ± 0,3	16300 ± 220
39,4 ± 0,1	3,87 ± 0,06		
44,0 ± 0,1	5,60 ± 0,09		
54,0 ± 0,1	10,5 ± 0,1		

\* valeurs moyennes obtenues sur un minimum de trois mesures par températures

\*\* valeurs moyennes obtenues sur un minimum de 6 mesures par températures (mesures effectuées avec le système à écoulement bloqué)

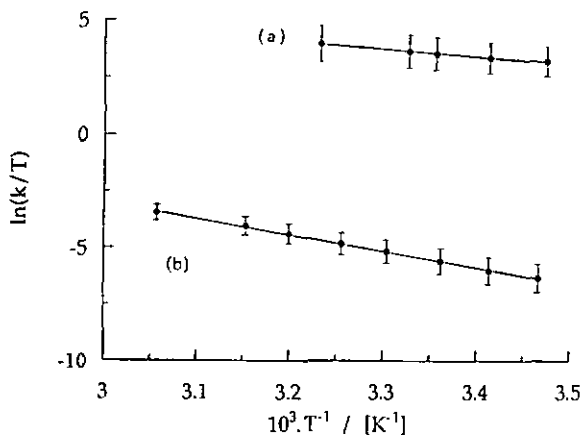


Figure 3.1.4.: Représentations de Eyring pour la racémisation de  $[Cu(alamp)]$  à pH = 10,0 (a) et à pH = 4,6 (b).  $[Cu((S,S)-alamp)H_2O] = [(R,R)-alamp] = 10^{-3}M$ ;  $[tampon] = 0,2M$ ;  $I = 0,2M$ ; tampon acétate à pH 4,6 et tampon borate à pH 10,0.

Tableau 3.1.2.: Paramètres d'activations déterminés dans les conditions suivantes:

$[Cu((S,S)-alamp)H_2O] = [(R,R)-alamp] = 10^{-3}M$ ;  $[tampon] = 0,2M$ ;  $I = 0,2M$ .

	pH = 4,6 (acétate)	pH = 10,0 (borate)
$\Delta H^\ddagger / [kJ \cdot mol^{-1}]$	$60 \pm 2$	$26 \pm 1$
$\Delta S^\ddagger / [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$	$-42 \pm 4$	$-81 \pm 5$
$\Delta G^\ddagger / [kJ \cdot mol^{-1}]$ à 20°C	$72,3 \pm 3,3$	$49,7 \pm 2,7$

Les entropies d'activation étant assez négatives, nous confirmons la présence de mécanismes associatifs avec la formation d'un état de transition ternaire (complexe plus ligand «libre») autant en milieu basique qu'en milieu acide.

L'influence des valeurs de ces paramètres d'activation sur les mécanismes réactionnels sera discutée en détail au paragraphe 3.1.4.

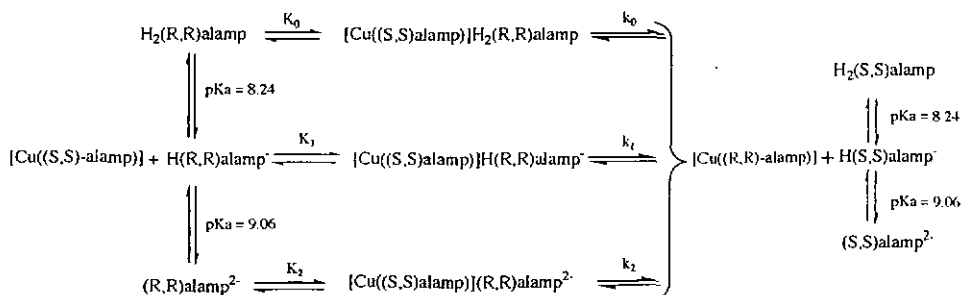
### 3.1.4 Discussion

A l'aide de toutes ces informations, nous pouvons suggérer des mécanismes associatifs sur l'ensemble du domaine de pH étudié.

Une première solution qui permettrait d'expliquer l'allure générale de la courbe de  $\log k_{obs}$  en fonction du pH (figure 3.1.2.) serait de considérer que la réaction subit une catalyse par les ions  $OH^-$  et que ce phénomène domine à des pH supérieurs à 5. L'expression mathématique de  $\log k_{obs}$  en fonction du pH tenant compte que le système suit des mécanismes associatifs et que les réactifs sont pris en quantité stœchiométrique (voir le développement de la proposition qui suivra celle-ci) est:

$$k_{obs} = 2C_0 (k_0^* + k_1 [OH^-])$$

A l'aide de cette expression et du tableur Excel, une courbe de  $\log k_{obs}$  en fonction du pH a été simulée. Les valeurs de  $k_0^*$  et  $k_1$  sont ajustées jusqu'à ce que les valeurs calculées se superposent visuellement aux valeurs observées. Ce modèle ne permet pas d'ajuster l'ensemble des valeurs (les quatre derniers points sont hors de la simulation) car avec ce modèle de catalyse les valeurs observées devrait continuer à croître linéairement jusqu'à pH 14, hors nous observons que les valeurs mesurées tendent vers une valeur limite. Bien que la limite d'erreur de nos mesures ne permette pas d'exclure totalement cette proposition, nous tenons à donner une autre supposition dont le schéma qui suit représente l'ensemble des chemins réactionnels envisageables qu'utiliserait le système pour atteindre l'équilibre.



avec  $K_0, k_0 = k_0^*$

$K_1, k_1 = k_1^*$

$K_2, k_2 = k_2^*$

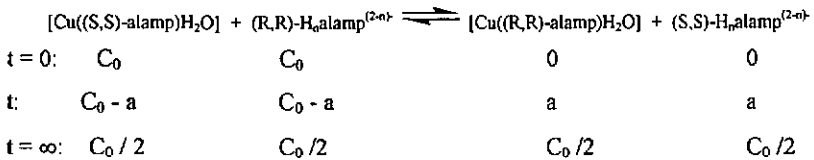
Pour déterminer les constantes de vitesse du second ordre aux différents pH, l'expression mathématique de  $k_{obs}$  pouvant s'ajuster sur les valeurs observées a été recherchée. Pour ce faire, l'équation de vitesse a été établie à l'aide du schéma précédent.

$$v = \frac{-d[Cu(S,S)alamp]}{dt} = k_0^* [Cu(S,S)alamp] [H_2(R,R)alamp] - k_0^* [Cu(R,R)alamp] [H_2(S,S)alamp] + k_1^* [Cu(S,S)alamp] [H(R,R)alamp^-] - k_1^* [Cu(R,R)alamp] [H(S,S)alamp^-] + k_2^* [Cu(S,S)alamp] [(R,R)alamp^{2-}] - k_2^* [Cu(R,R)alamp] [(S,S)alamp^{2-}]$$

équation (3-1)

Où  $k_0^*$ ,  $k_1^*$ ,  $k_2^*$  sont les produits des constantes de deuxième ordre avec les constantes de formation des complexes activés en admettant que [complexe actif]  $\ll C_0$  et où [Cu((S,S)-ou (R,R)-alamp)H<sub>2</sub>O] est noté [Cu(S,S) ou (R,R)alamp] pour alléger l'écriture du développement mathématique.

Si  $C_0$  est la concentration initiale en complexe et en ligand, à l'avancement de la réaction les concentrations de toutes les diverses espèces varient au cours du temps selon:



On a:  $C_0 - a = [H_2(R,R)alamp] + [H(R,R)alamp^-] + [(R,R)alamp^{2-}]$  (3-2)

$a = [H_2(S,S)alamp] + [H(S,S)alamp^-] + [(S,S)alamp^{2-}]$  (3-3)

Les concentrations des différentes espèces protonées peuvent être exprimées à l'aide des constantes  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  et  $C_0$ , et des variables pH et a.

$$C_0 - a = [H_2(R, R)alamp] \left( 1 + \frac{Ka_1}{[H^+]} + \frac{Ka_1, Ka_2}{[H^+]^2} \right) \quad \text{où} \quad \left( 1 + \frac{Ka_1}{[H^+]} + \frac{Ka_1, Ka_2}{[H^+]^2} \right) = \frac{1}{\theta_0}$$

$$C_0 - a = [H(R, R)alamp^-] \left( 1 + \frac{Ka_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{Ka_1} \right) \quad \text{où} \quad \left( 1 + \frac{Ka_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{Ka_1} \right) = \frac{1}{\theta_1}$$

$$C_0 - a = [(R, R)alamp^{2-}] \left( 1 + \frac{[H^+]}{Ka_2} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1, Ka_2} \right) \quad \text{où} \quad \left( 1 + \frac{[H^+]}{Ka_2} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1, Ka_2} \right) = \frac{1}{\theta_2}$$

On obtient:  $[H_2(R, R)alamp] = (C_0 - a) \cdot \theta_0$  et  $[H(R, R)alamp^-] = (C_0 - a) \cdot \theta_1$

et  $[(R, R)alamp^{2-}] = (C_0 - a) \cdot \theta_2$  où l'indice des téta représente le nombre de H' perdu par l'acide H<sub>2</sub>alamp

De la même manière on obtient:  $[H_2(S, S)alamp] = a \cdot \theta_0$  et  $[H(S, S)alamp^-] = a \cdot \theta_1$  et

$$[(S, S)alamp^{2-}] = a \cdot \theta_2$$

En remplaçant les différents termes des équations (3-2) et (3-3), l'équation initiale (3-1) devient:

$$\begin{aligned} v &= \frac{-d[Cu(S, S)alamp]}{dt} = k_0^* (C_0 - a) ((C_0 - a) \theta_0) - k_0^* a (a \theta_0) \\ &\quad + k_1^* (C_0 - a) ((C_0 - a) \theta_1) - k_1^* a (a \theta_1) \\ &\quad + k_2^* (C_0 - a) ((C_0 - a) \theta_2) - k_2^* a (a \theta_2) \\ v &= \frac{-d[Cu(S, S)alamp]}{dt} = k_0^* \theta_0 ((C_0 - a)^2 - a^2) + k_1^* \theta_1 ((C_0 - a)^2 - a^2) + k_2^* \theta_2 ((C_0 - a)^2 - a^2) \\ v &= \frac{-d[Cu(S, S)alamp]}{dt} = (C_0^2 - 2aC_0 + a^2 - a^2) (k_0^* \theta_0 + k_1^* \theta_1 + k_2^* \theta_2) \\ v &= \frac{-d[Cu(S, S)alamp]}{dt} = C_0 (C_0 - 2a) (k_0^* \theta_0 + k_1^* \theta_1 + k_2^* \theta_2) \end{aligned} \quad (3-4)$$

On pose:  $\{k_0^* \theta_0 + k_1^* \theta_1 + k_2^* \theta_2\} = k_\theta$  et (3-4) devient:

$$v = \frac{-d[Cu(S,S)alamp]}{dt} = C_0(C_0 - 2a) \cdot k_\theta \quad (3-5)$$

D'autre part, il est possible de relier le signal observé en  $m^\circ$  aux concentrations des espèces actives par la relation:

$$m^\circ = \Delta \varepsilon \cdot 33000 \cdot l \cdot \{[Cu(S,S)alamp] - [Cu(R,R)alamp]\} \quad (3-6)$$

$$\text{et} \quad [Cu(S,S)alamp] - [Cu(R,R)alamp] = (C_0 - 2a) \quad (3-7)$$

En exprimant l'équation de la vitesse (3-5) à l'aide des relations (3-6) et (3-7), nous

obtenons:  $v = C_0 \cdot \frac{m^\circ}{\Delta \varepsilon \cdot 33000 \cdot l} \cdot k_\theta$  (3-8)

La dérivation de la relation (3-6) par rapport au temps est :

$$\frac{dm^\circ}{dt} = \Delta \varepsilon \cdot 33000 \cdot l \cdot \left\{ \frac{d[Cu(S,S)alamp]}{dt} - \frac{d[Cu(R,R)alamp]}{dt} \right\} \quad (3-9)$$

$$\text{or, } \frac{d[Cu(S,S)alamp]}{dt} = - \frac{d[Cu(R,R)alamp]}{dt} \quad \frac{dm^\circ}{dt} = 2 \cdot \Delta \varepsilon \cdot 33000 \cdot l \cdot \frac{d[Cu(S,S)alamp]}{dt}$$

$$\Rightarrow v = - \frac{dm^\circ}{2 \cdot \Delta \varepsilon \cdot 33000 \cdot l \cdot dt} \quad (3-10) \quad \text{En égalant (3-8) et (3-10), on obtient:}$$

$$v = - \frac{dm^\circ}{2 \cdot \Delta \varepsilon \cdot 33000 \cdot l \cdot dt} = k_\theta \cdot C_0 \cdot \frac{m^\circ}{\Delta \varepsilon \cdot 33000 \cdot l} \quad \text{d'où}$$

$$- \frac{dm^\circ}{2 \cdot dt} = k_\theta \cdot C_0 \cdot m^\circ \quad \Leftrightarrow \quad - \frac{dm^\circ}{m^\circ} = 2 \cdot k_\theta \cdot C_0 \cdot dt \quad (3-11)$$

L'intégration de (3-11) donne:

$$\int_{m_0^\circ}^{m^\circ} \frac{dm^\circ}{m^\circ} = -2 \cdot k_\theta \cdot C_0 \cdot \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln m^\circ - \ln m_0^\circ = -2 \cdot k_\theta \cdot C_0 \cdot t$$

$$\ln \frac{m^\circ}{m_0^\circ} = -2 \cdot k_\theta \cdot C_0 \cdot t \quad \Rightarrow \quad \boxed{m^\circ = m_0^\circ \cdot e^{-2 \cdot k_\theta \cdot C_0 \cdot t}} \quad (3-12)$$

Si nous comparons cette expression (3-12) avec celle utilisée pour le traitement des cinétiques (voir paragraphe 3.1.1.3.) nous constatons qu'il y a bien correspondance de la fonction mathématique c'est-à-dire une monoexponentielle, mais que le  $k_{obs}$  déterminé par l'ajustement mathématique du signal observé correspond en fait à  $2 \cdot C_0 \cdot k_0$ .

$k_{obs}$  devient:  $k_{obs} = 2 \cdot C_0 \cdot \{k_0^* \cdot \theta_0 + k_1^* \cdot \theta_1 + k_2^* \cdot \theta_2\}$

$$k_{obs} = 2C_0 \left\{ k_0^* \left( 1 + \frac{Ka_1}{[H^+]} + \frac{Ka_1Ka_2}{[H^+]^2} \right)^{-1} + k_1^* \left( 1 + \frac{Ka_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{Ka_1} \right)^{-1} + k_2^* \left( 1 + \frac{[H^+]}{Ka_2} + \frac{[H^+]^2}{Ka_1Ka_2} \right)^{-1} \right\} \quad (3-13)$$

A l'aide de cette expression et du tableur Excel, une courbe de  $\log k_{obs}$  en fonction du pH a été simulée. Les valeurs de  $k_0^*$ ,  $k_1^*$  et  $k_2^*$  sont ajustées jusqu'à ce que les valeurs calculées se superposent visuellement aux valeurs observées.

Il n'a été possible d'ajuster ces valeurs que si nous admettons un pKa supplémentaire d'une valeur de 9,7 (comparer à  $pK_a = 9,06^{[20]}$  pour la deuxième dissociation du ligand alamp). Cette valeur n'a pas d'explication chimique, mais elle nous a permis de supposer qu'en milieu basique il existe une espèce réactionnelle supplémentaire.

En supposant que  $[Cu(HO(S,S)-alamp)H_2O]$  soit l'espèce réactionnelle en question, dont la constante d'acidité est définie comme suit:

$$K_{OH} = \frac{[Cu(HO(S,S)-alamp)H_2O^-] [H^+]}{[Cu((S,S)-alamp)H_2O]}$$

L'expression de l'équation de vitesse (3-1) devient:

$$\begin{aligned} v = \frac{-d[Cu(S,S)alamp]}{dt} &= k_0^* [Cu(S,S)alamp] [H_2(R,R)alamp] - k_0^* [Cu(R,R)alamp] [H_2(S,S)alamp] \\ &+ k_1^* [Cu(S,S)alamp] [H(R,R)alamp^-] - k_1^* [Cu(R,R)alamp] [H(S,S)alamp^-] \\ &+ k_2^* [Cu(S,S)alamp] [(R,R)alamp^{2-}] - k_2^* [Cu(R,R)alamp] [(S,S)alamp^{2-}] \\ &+ k_3^* [CuHO(S,S)alamp] [(R,R)alamp^{2-}] - k_3^* [CuHO(R,R)alamp] [(S,S)alamp^{2-}] \end{aligned}$$

équation (3-14)



En exprimant l'équation (3-14) à l'aide des constantes  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_{OH}$  et  $C_0$  et des variables  $a$  et  $pH$ , de la même façon que lors du développement mathématique précédant, dont les expressions des concentrations des différents complexes s'écrivent:

$$C_0 - a = [CuHO(S,S)alamp^{-}] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{OH}} \right) \quad \text{où} \quad \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{OH}} \right) = \frac{1}{\theta_{(OH)}_1}$$

$$C_0 - a = [Cu(S,S)alamp] \left( 1 + \frac{K_{OH}}{[H^+]} \right) \quad \text{où} \quad \left( 1 + \frac{K_{OH}}{[H^+]} \right) = \frac{1}{\theta_{(OH)}_0}$$

la variation de l'intensité du signal CD en fonction du temps devient:

$$m_t^0 = m_0^0 \cdot e^{-2 \cdot C_0 \cdot (k_0 \cdot \theta_{(OH)}_0 + k_1^* \cdot \theta_{(OH)}_1) \cdot t} \quad (3-15)$$

et  $k_{obs}$  devient:

$$k_{obs} = 2C_0 \cdot \left( \left( 1 + \frac{K_{OH}}{[H^+]} \right)^{-1} \left( k_0^* \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \right)^{-1} + k_1^* \left( 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_{a1}} \right)^{-1} + k_2^* \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)^{-1} \right) + \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{OH}} \right)^{-1} \cdot k_3^* \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)^{-1} \right)$$

équation (3-16)

C'est cette équation (3-16) qui a permis l'ajustement visuel des valeurs observées de la figure 3.1.2., où les valeurs calculées (données dans l'annexe 3-1) sont représentées par le trait continu. Le tableau 3.1.3. regroupe l'ensemble des produits des constantes de vitesse de second ordre et des constantes de formation des différents complexes ternaires pour les différentes formes protonées de  $H_2alamp$ , ainsi que le  $pK_{OH}$  dont les valeurs ont été déterminées par ajustement.

Tableau 3.1.3.:  $pK_{OH}$  et produits  $K_x \cdot k_x / [s^{-1} \cdot M^{-1}]$  déterminés par simulation.

	$K_0 \cdot k_0$	$K_1 \cdot k_1$	$K_2 \cdot k_2$	$K_3 \cdot k_3$	$pK_{OH}$
valcur	1,1	1070	650	13300	9,30
sensibilité*	0,9 - 1,2	950 - 1200	250 - 800	12000 - 14500	9,15 - 9,40

\*La sensibilité de l'ajustement représente l'intervalle de valeur dans lequel un paramètre peut varier sans que la courbe simulée ne touche plus une partie au moins des valeurs observées.

Au vu de la valeur de la constante d'acidité déterminée par ajustement, l'équilibre



devrait être visible sur la courbe de titration potentiométrique du système  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{alamp}$  (figure 3.1.5.) or ce n'est pas le cas.

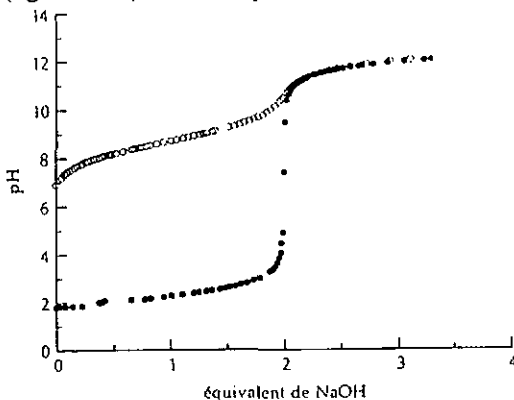
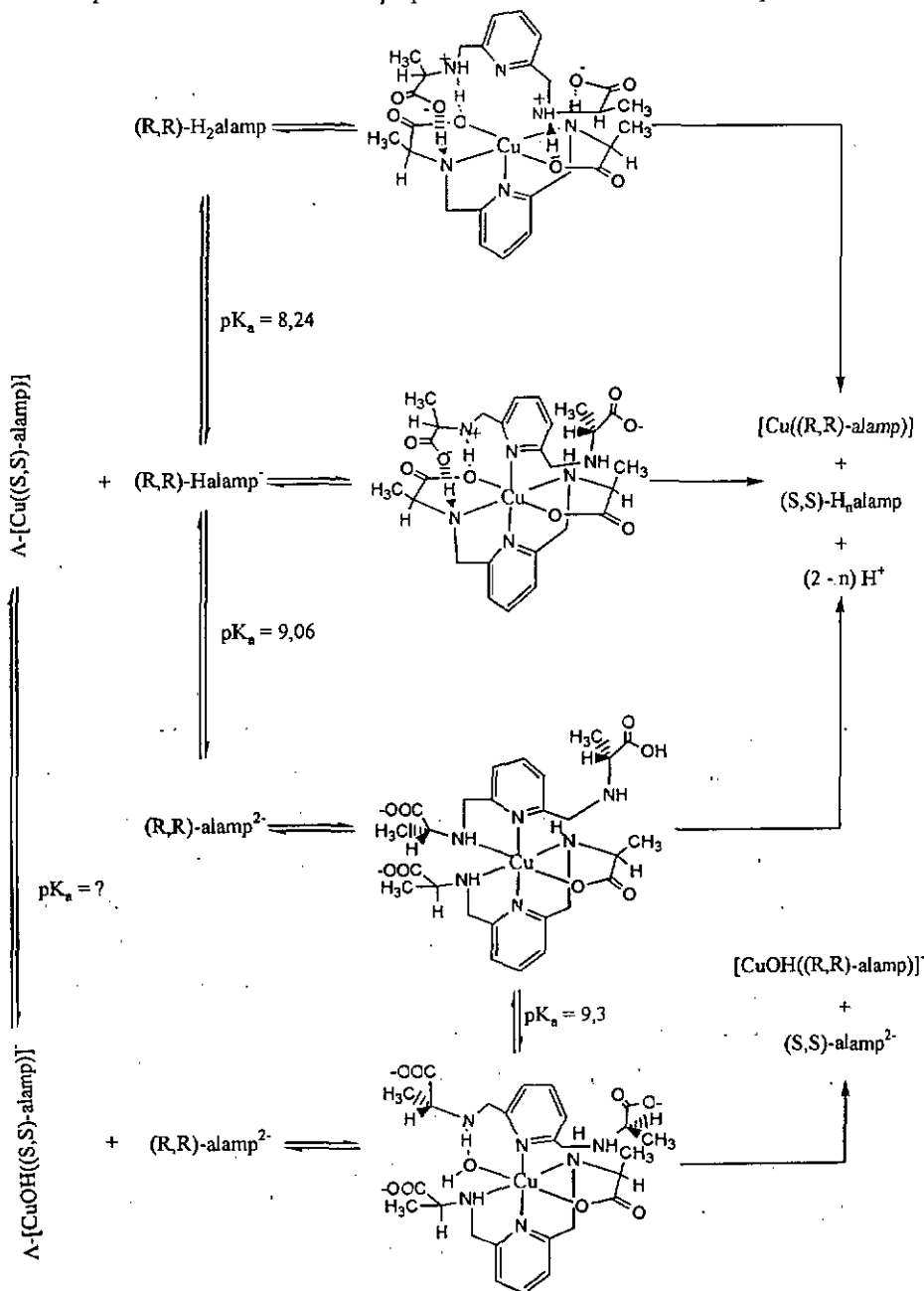


Figure 3.1.5.: Titration potentiométrique du système  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{alamp}$ .  $\text{H}_2\text{alamp}$  (o) et  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{alamp}$  (•).  $[\text{Cu}^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{alamp}] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $T = 20,0^\circ\text{C}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$ .

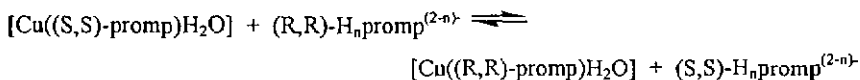
Nous supposons donc que la perte de  $\text{H}^+$  se fait au niveau d'un intermédiaire comme indiqué dans le schéma qui suit. Pour proposer des structures des complexes ternaires nous considérons qu'en milieu acide, les atomes d'azote du ligand libre sont diprotonés et forment quatre liaisons hydrogène. Cet intermédiaire devrait prendre beaucoup d'énergie au milieu pour former le complexe activé de l'étape limitante. A des valeurs de pH supérieures à 10,06 (ligand libre totalement déprotoné) le complexe ternaire pourrait être formé par des liaisons coordinatives de l'azote pyridinique et d'un de ces atomes d'azote aminique (ceci n'est pas possible en milieu acide car les azotes aminiques de (R,R)-alamp sont déjà quatre fois liés). Le milieu ne devrait donc plus fournir beaucoup d'énergie pour former le complexe activé de l'étape limitante. Il est raisonnable de ne pas aller plus loin dans l'interprétation des paramètres d'activations car ils contiennent de nombreux facteurs, notamment la formation des complexes ternaires, l'énergie d'activation de l'étape limitante mais aussi les facteurs enthalpiques et entropiques dus au réarrangement des molécules de solvant. Il est à

noter que le schéma suivant est une proposition dont nous n'avons aucunes preuves.



### 3.2 Réaction de racémisation de $[\text{Cu}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$

L'équation de la réaction d'échange du  $\text{Cu}^{2+}$  entre différents énantiomères du ligand promp s'écrit :



#### 3.2.1 Mesures

Les mêmes principes de mesures que pour l'étude de la racémisation de  $[\text{Cu}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$  sont appliqués. Deux modifications ont cependant été apportées. Premièrement, les études cinétiques ont été effectuées à la longueur d'onde du maximum du spectre CD de  $[\text{Cu}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$  c'est-à-dire à 567,0 nm (figure 3.2.1. ). Deuxièmement, le temps moyen des réactions étant supérieur à une demi-heure les mesures ont été faites sur un spectropolarimètre normal (soit le Jasco J-500C, soit le Jasco J-710). Avec cet appareil l'injection des solutions s'effectue manuellement. La préparation des solutions est identique à celle employée lors de la racémisation de  $[\text{Cu}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ . Les traces cinétiques ont aussi l'allure de monoexponentielles; elles sont donc évaluées à l'aide du programme d'ajustement de fonction mathématique de la même façon que pour la racémisation de  $[\text{Cu}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ .

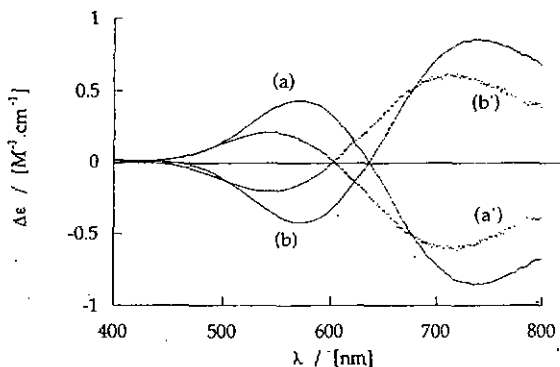


Figure 3.2.1.: Spectres CD de  $\Lambda$ - $[\text{Cu}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$  (a),  $\Lambda$ - $[\text{HCu}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}^+]$  (a'),  $\Delta$ - $[\text{Cu}((\text{R,R})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]$  (b) et de  $\Delta$ - $[\text{HCu}((\text{R,R})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}^+]$  (b'); (a, b) pH = 10,0 (borate); (a', b') pH = 1,9 sans tampon.

### 3.2.2 Résultats

#### 3.2.2.1 Mesures en fonction du pH

Une série de mesures a été effectuée entre pH = 4,1 et pH = 10,45 à 20,0°C pour des concentrations égales à 0,001 M. La force ionique est fixée par la forme basique du tampon à 0,2 M. La figure 3.2.2. montre l'évolution de la constante de vitesse observée en fonction du pH considéré.

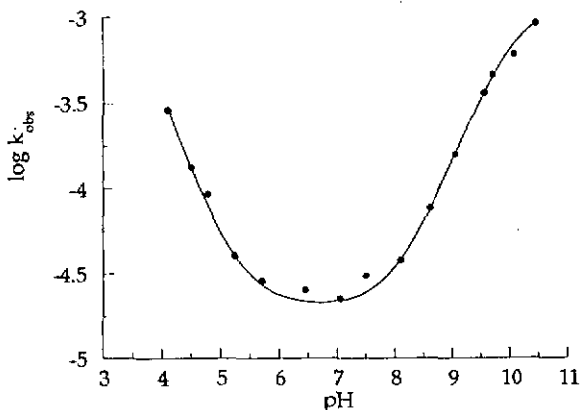


Figure 3.2.2.: Variation du  $\log k_{\text{obs}}$  en fonction du pH.  $[\text{Cu}(\text{S,S})\text{-promp}] = [(\text{R,R})\text{-promp}] = 10^{-3}\text{M}$ ;  $[\text{tampon}]^* = 0,2\text{ M}$ ;  $I = 0,2\text{ M}$ ;  $T = 20,0^\circ\text{C}$ . \* la nature des tampons est donnée dans l'annexe 3-2

Trois zones de pH peuvent être distinguées: une première zone de pH 4,0 à pH 5,8 où le  $\log k_{\text{obs}}$  décroît en fonction du pH; une deuxième où  $\log k_{\text{obs}}$  varie peu en fonction du pH (de pH 5,8 à pH 7,5) et une troisième où  $\log k_{\text{obs}}$  croît en fonction du pH (de pH 7,5 à pH 10,3). Ceci implique que  $k_{\text{obs}}$  est une fonction multiple de la concentration en  $\text{H}^+$  pouvant s'exprimer sous la forme:  $k_{\text{obs}} = k_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot X + k_2 \cdot Y + k_3 \cdot Z / [\text{H}^+]$  où X, Y et Z dépendent des mécanismes réels dans chaque zone de pH. Ces paramètres seront déterminés dans la discussion au paragraphe 3.2.3.

### 3.2.2.2 Mesures en fonction de la concentration totale du système

Les constantes de vitesse ont été mesurées à pH = 4,5 en faisant varier la concentration des deux partenaires dans les mêmes proportions entre 0,0005 M et 0,006 M.

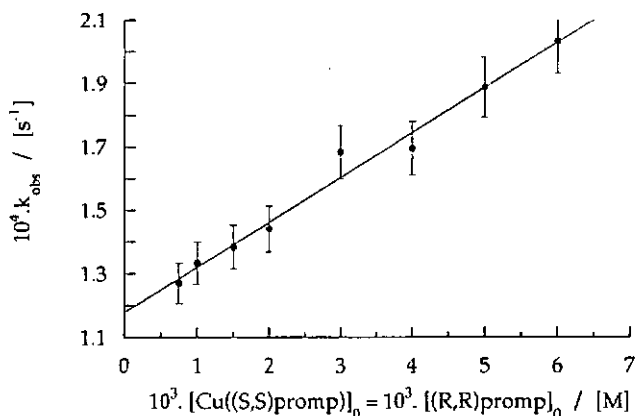


Figure 3.2.3.: Variation de  $k_{obs}$  en fonction de  $[Cu((S,S)\text{-promp})H_2O]_0 = [(R,R)\text{-promp}]_0$ .  
[acétate] = 0,2 M; I = 0,2 M; pH = 4,5; T = 20,0°C.

On constate que la constante de vitesse observée est proportionnelle à la concentration du système ( $[Cu((S,S)\text{-promp})H_2O] = [(R,R)\text{-promp}]$ ) à pH = 4,5. Cependant la droite ne passe pas par l'origine, ce qui signifie qu'il y a deux mécanismes possibles en fonction de la concentration du système. Lorsque la concentration du système tend vers zéro (aux faibles concentrations), la réaction se déroule de façon indépendante des concentrations, signe d'un mécanisme dissociatif. Aux concentrations usuelles de mesures ( $10^{-3}$  M- $10^{-2}$  M), la réaction dépend des concentrations ce qui est le signe d'un mécanisme associatif.

L'équation de la droite s'exprime par la relation:  $k_{obs} = k'_1 + k_2 C_0$  (3-16)

où  $k'_1$  est une constante d'ordre un dépendant du pH (figure 3.2.2.) et  $k_2$  une constante de vitesse de second ordre. Leurs expressions mathématiques seront discutées dans le paragraphe 3.2.3.

### 3.2.2.3 Mesures en fonction de la température

Les constantes de vitesse ont été mesurées en fonction de la température à deux valeurs de pH différentes de façon à tester le système lorsqu'il suit un mécanisme dissociatif (à pH = 4,1) et lorsqu'il suit des mécanismes associatifs (à pH = 9,05 où le ligand est partiellement déprotoné).

A pH = 4,1 une série de 6 mesures ont été effectuées entre 14,9 et 45,6°C.

A pH = 9,05, 4 mesures ont été effectuées entre 20,1 et 44,9°C.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 3.2.1.: Constantes de vitesses observées à pH = 4,1 et constantes de vitesse de second ordre à pH = 9,05.  $[\text{Cu}(\text{S,S})\text{-promp}]\text{H}_2\text{O} = [(\text{R,R})\text{-promp}] = 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{tampon}] = 0,2 \text{ M}$ ;  $l = 0,2 \text{ M}$ .

pH = 4,1 (acétate)		pH = 9,05 (borate)	
T / [°C]	$k_{\text{obs}} / [\text{s}^{-1}]^*$	T / [°C]	$k / [\text{s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}]^*$
14,9 ± 0,1	1,302.10 <sup>-3</sup>	20,1 ± 0,1	0,0791
20,5 ± 0,1	2,115.10 <sup>-3</sup>	30,0 ± 0,1	0,2177
25,25 ± 0,1	3,078.10 <sup>-3</sup>	34,9 ± 0,1	0,3315
29,6 ± 0,1	4,539.10 <sup>-3</sup>	44,9 ± 0,1	0,831
39,5 ± 0,1	9,040.10 <sup>-3</sup>		
45,6 ± 0,1	1,339.10 <sup>-2</sup>		

\* valeurs moyennes obtenues sur un minimum de 3 mesures par température

La détermination de la constante de vitesse en fonction de la température à pH = 9,05 a permis de calculer les paramètres d'activations  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$  en milieu basique. La représentation de Eyring est donnée à la figure 3.2.4. et est suivie du tableau 3.2.2. réunissant les paramètres d'activations.

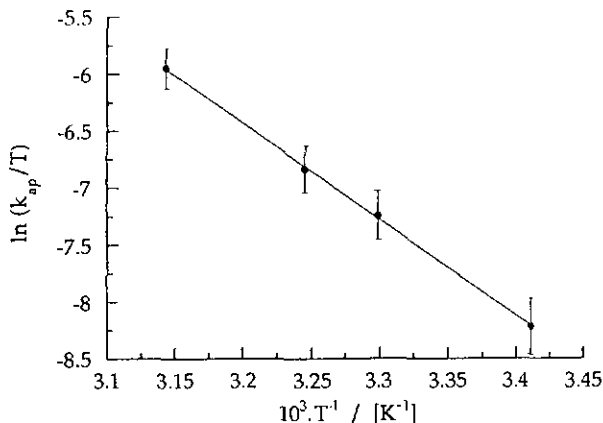


Figure 3.2.4.: Représentation de Eyring pour la réaction de racémisation de [Cu(promp)].  
 [Cu((S,S)-promp)H<sub>2</sub>O] = [(R,R)-promp] = 10<sup>-3</sup>M; [borate] = 0,2M; I = 0,2M, pH = 9,05.

Tableau 3.2.2.: Paramètres d'activations déterminés dans les conditions suivantes:

[Cu((S,S)-promp)H<sub>2</sub>O] = [(R,R)-promp] = 10<sup>-3</sup>M; [borate] = 0,2M; I = 0,2M.

	pH = 9,05
$\Delta H^\ddagger / [kJ.mol^{-1}]$	70 ± 1,5
$\Delta S^\ddagger / [J.mol^{-1}.K^{-1}]$	- 27 ± 3
$\Delta G^\ddagger / [kJ.mol^{-1}]$ à 20°C	77,9 ± 2,3

La valeur négative de  $\Delta S^\ddagger$  suggère que le système suit un mécanisme associatif en milieu basique.

A pH = 4,1 la réaction étant essentiellement dissociative, les paramètres d'activations que l'on pourrait déterminer contiendraient une composante due à la constante de dissociation et n'auraient donc pas signification immédiate. C'est pourquoi par l'intermédiaire d'une représentation d'Arrhénius (figure 3.2.5.) nous avons calculé l'énergie d'activation global de la réaction dans les conditions de mesure. Celle-ci est donnée en multipliant la pente de la droite par R (cte des gaz parfaits) et vaut: 58,1 / [kJ.mol<sup>-1</sup>].



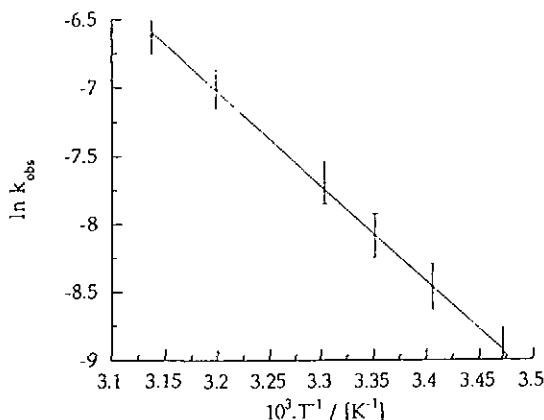
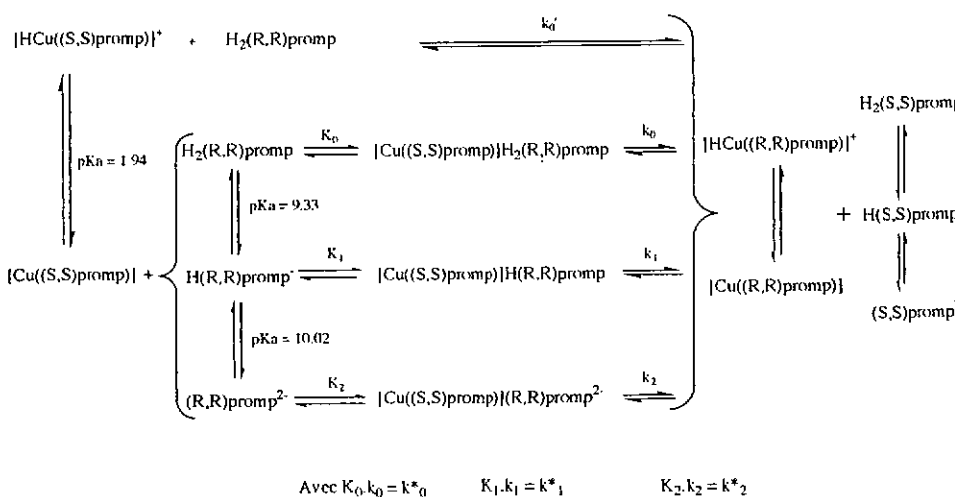


Figure 3.2.5.: Représentation d'Arrhénius pour la réaction de racémisation de [Cu(promp)].  
 [Cu((S,S)-promp)H<sub>2</sub>O] = [(R,R)-promp] = 10<sup>-3</sup> M; [acétate] = 0,2 M; I = 0,2 M; pH = 4,1.

### 3.2.3 Discussion

Lors de l'expression du schéma réactionnel de la racémisation de [Cu(promp)] nous excluons la possibilité de catalyse par OH<sup>-</sup> car la pente de la section droite (graphique log k<sub>obs</sub> en fonction du pH, figure 3.2.2.) n'est pas de un et on observe aussi que le log k<sub>obs</sub> tend vers une valeur limite. Le schéma ci-dessous représente les différents chemins permettant d'atteindre l'équilibre.



Le développement théorique qui suit débute par une mise en équation respectant les informations obtenues des diverses études effectuées sur le système.

L'expression finale obtenue a été utilisée pour simuler une courbe calculée de  $\log k_{obs}$  en fonction du pH où les différentes constantes de vitesse sont ajustées jusqu'à ce que cette courbe simulée se superpose le mieux possible (ajustement visuel) aux valeurs expérimentales. Le tableau regroupant les valeurs expérimentales et les valeurs simulées est donné dans l'annexe 3-2. L'ajustement est représenté par le trait continu de la figure 3.2.2.

L'équation de vitesse s'écrit:

$$\begin{aligned} \frac{-d[Cu(S,S)promp]}{dt} = & k_0' [HCu(S,S)promp^+] - k_0' [HCu(R,R)promp^+] \\ & + k_0^* [Cu(S,S)promp] [H_2(R,R)promp] - k_0^* [Cu(R,R)promp] [H_2(S,S)promp] \\ & + k_1^* [Cu(S,S)promp] [H(R,R)promp^-] - k_1^* [Cu(R,R)promp] [H(S,S)promp^-] \\ & + k_2^* [Cu(S,S)promp] [(R,R)promp^{2-}] - k_2^* [Cu(R,R)promp] [(S,S)promp^{2-}] \end{aligned}$$

équation (3-18)

Où  $k_0^*$ ,  $k_1^*$ ,  $k_2^*$  sont les produits des constantes de deuxième ordre avec les constantes de formation des complexes ternaires en admettant que [complexe actif]  $\ll C_0$  et où [Cu((S,S)-ou (R,R)-promp)H<sub>2</sub>O] est noté [Cu(S,S) ou (R,R)promp] pour alléger l'écriture.

On pose  $C_0 - a = [HCu(S,S)promp^+] + [Cu(S,S)promp]$  (3-19) où a est l'avancement de la réaction et C<sub>0</sub> la concentration initiale en complexe.

$$C_0 - a = [H_2(R,R)promp] + [H(R,R)promp^-] + [(R,R)promp^{2-}] \quad (3-20)$$

$$a = [HCu(R,R)promp^+] + [Cu(R,R)promp] \quad (3-21)$$

$$a = [H_2(S,S)promp] + [H(S,S)promp^-] + [(S,S)promp^{2-}] \quad (3-22)$$

Par définitions:

$$K_{\text{cpv}} = \frac{[\text{Cu}(S, S) \text{ promp}][\text{H}^+]}{[\text{HCu}(S, S) \text{ promp}^+]} = \frac{[\text{Cu}(R, R) \text{ promp}][\text{H}^+]}{[\text{HCu}(R, R) \text{ promp}^+]} = 10^{-1,94} [2.3.1]$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}(R, R) \text{ promp}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2(R, R) \text{ promp}]} = \frac{[\text{H}(S, S) \text{ promp}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2(S, S) \text{ promp}]} = 10^{-9,33} [20]$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}(R, R) \text{ promp}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}(R, R) \text{ promp}^-]} = \frac{[\text{H}(S, S) \text{ promp}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}(S, S) \text{ promp}^-]} = 10^{-10,02} [20]$$

Puisque nous travaillons à des  $\text{pH} \geq 4$ , c'est à dire  $[\text{H}^+] \ll K_{\text{cpv}}$  nous admettons que  $[\text{HCu}(S, S) \text{ promp}^+] \ll C_0 - a$  et  $[\text{HCu}(R, R) \text{ promp}^+] \ll a$ . D'où les équations (3-19) et (3-21) deviennent:

$$[\text{HCu}(S, S) \text{ promp}^+] = \frac{(C_0 - a)[\text{H}^+]}{K_{\text{cpv}}} \quad (3-19') \quad \text{et} \quad [\text{HCu}(R, R) \text{ promp}^+] = \frac{a[\text{H}^+]}{K_{\text{cpv}}} \quad (3-21')$$

Si l'avancement (a) et le pH sont les seules variables et que  $k_0^*$ ,  $k_0'^*$ ,  $k_1^*$  et  $k_2^*$  les seules inconnues, en utilisant les mêmes abréviations que pour la réaction de racémisation de  $[\text{Cu}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$  l'expression de la loi de vitesse devient:

$$v = \frac{-d[\text{Cu}(S, S) \text{ promp}]}{dt} = (C_0 - 2a) \left\{ C_0 \cdot k_0 + \frac{k_0' [\text{H}^+]}{K_{\text{cpv}}} \right\} \quad (3-23)$$

$$\text{Où: } \{ k_0^* \cdot \theta_0 + k_1^* \cdot \theta_1 + k_2^* \cdot \theta_2 \} = k_0$$

Cette équation a la même forme que celle établie pour la racémisation de  $[\text{Cu}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$  (3-5). La relation entre le signal observé en  $m^0$  et les concentrations des espèces actives s'établit de la même façon. On obtient:

$$m^0 = m_0^0 \cdot e^{-2 \left\{ k_0 \cdot C_0 + \frac{k_0' [\text{H}^+]}{K_{\text{cpv}}} \right\} t} \quad (3-24)$$

Si nous comparons cette expression finale avec celle utilisée pour le traitement des cinétiques (voir paragraphe 2.1.1.3.) nous constatons qu'il y a bien correspondance de la fonction mathématique c'est-à-dire une monoexponentielle, mais que le  $k_{obs}$  calculer

correspond en fait à:  $2 \left\{ C_0 \cdot k_0 + \frac{k'_0 [H^+]}{K_{cpx}} \right\}$   $k_{obs}$  devient:

$$k_{obs} = 2 \left\{ C_0 \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_{cpx}} \right)^{-1} \left\{ k'_0 \left( 1 + \frac{Ka_1}{[H^+]} + \frac{Ka_1 Ka_2}{[H^+][P]} \right)^{-1} + k_1 \left( 1 + \frac{Ka_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{Ka_1} \right)^{-1} + k_2 \left( 1 + \frac{[H^+]}{Ka_2} + \frac{[H^+][P]}{Ka_1 Ka_2} \right)^{-1} \right\} + \frac{k'_0 [H^+]}{K_{cpx}} \right\}$$

équation (3-25)

A l'aide de cette expression (3-25) et du tableur Excel, une courbe de  $\log k_{obs}$  en fonction du pH a été simulée. Les valeurs de  $k'_0$ ,  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$  ont été ajustées visuellement jusqu'à ce que les valeurs calculées (trait plein) coïncident avec les valeurs observées de la figure 3.2.2.

Le tableau 3.1.3. regroupe les diverses constantes de vitesse pour les différentes formes protonées de  $H_2promp$  et de  $[Cu(promp)]$ , déterminées par simulation.

Tableau 3.1.3.: Constantes de vitesse déterminées par simulation.

	$k'_0$ / [s <sup>-1</sup> ]	$K_0 \cdot k_0$ / [s <sup>-1</sup> ·M <sup>-1</sup> ]	$K_1 \cdot k_1$ / [s <sup>-1</sup> ·M <sup>-1</sup> ]	$K_2 \cdot k_2$ / [s <sup>-1</sup> ·M <sup>-1</sup> ]
valeur	0,016	0,01	0,62	0,04
sensibilité*	0,012 - 0,018	0,005 - 0,02	0,55 - 0,70	0,01 - 0,08

\*La sensibilité de l'ajustement représente l'intervalle de valeur dans lequel un paramètre peut varier sans que la courbe simulée ne touche plus une partie au moins des valeurs observées.

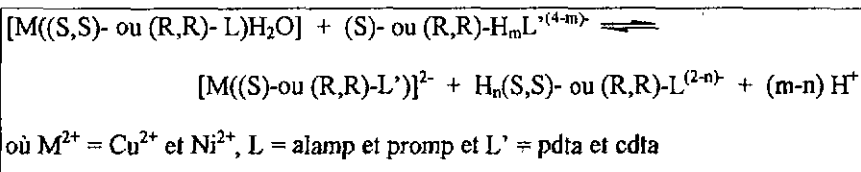
### 3.3 Comparaison entre la réaction de racémisation de $[\text{Cu}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ et celle de $[\text{Cu}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$

Si nous excluons la possibilité que la variation de  $\log k_{\text{obs}}$  en fonction du pH pour la racémisation de  $[\text{Cu}(\text{alamp})]$  soit un phénomène catalytique nous pouvons dire que ce système réactionnel choisit de réagir sur l'ensemble du domaine pH étudié de façon associative. Bien que la racémisation de  $[\text{Cu}(\text{promp})]$  à des valeurs de pH supérieures à 6 se déroule de façon associative, la différence majeure entre ces deux systèmes réactionnels est que la racémisation avec le ligand promp suit un mode dissociatif en milieu acide. Cette différence réside dans la structure des ligands (voir introduction paragraphe 1.2.1). Le ligand alamp possède des atomes d'hydrogène sur les deux atomes d'azote des groupements amine, alors que le ligand promp possède à cet endroit une chaîne carbonée. Cette différence permet au ligand alamp de former des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène du complexe (schéma réactionnel de  $[\text{Cu}(\text{alamp})]$ ) alors que le ligand promp ne le peut pas. Cette situation explique que la réaction de racémisation de  $[\text{Cu}(\text{alamp})]$  suit un chemin associatif.

En milieu basique ( $\text{pH} > 6$ ) les deux systèmes réactionnels optent pour des mécanismes associatifs de même type, leurs vitesses respectives sont cependant fort différentes. Dans ce cas-ci, on suppose que c'est l'effet stérique dû au cycle porté par l'atome d'azote dans le ligand promp qui explique que la réaction de racémisation de  $[\text{Cu}(\text{promp})]$  soit nettement plus lente.

## 4. Stéréosélectivité dans les réactions d'échange de $M^{2+}$ entre des ligands pluridentés

Dans ce chapitre nous décrivons l'ensemble des mesures effectuées dans des réactions d'échange de  $M^{2+}$  entre des ligands pluridentés selon l'équation générale:



Soit les couples de réactifs indiqués dans le tableau ci-dessous pour lesquels chaque première lettre des réactifs constitue l'abréviation des systèmes réactionnels. Ces abréviations seront utilisées tout au long de ce chapitre.

Abréviation	$M(L)$	$L'$
CAP	Cu(alamp)	pdta
CPP	Cu(promp)	pdta
CAC	Cu(alamp)	cdta
NAP	Ni(alamp)	pdta
NPP	Ni(promp)	pdta

### 4.1 Généralités sur les systèmes étudiés

Afin d'étudier directement la stéréosélectivité dans les réactions d'échange de ligand, il faut utiliser des complexes et des ligands optiquement actifs. Il est aussi nécessaire que la méthode choisie puisse distinguer les deux isomères optiques du même complexe. Le dichroïsme circulaire (CD) remplit cette condition: il a donc été utilisé pour mesurer les vitesses de réaction.

## 4.1.1 Choix des conditions de mesure

Les spectres CD des complexes  $[Cu((S)\text{-pdta})]^{2+}$  et  $[Cu(\text{pronip})H_2O]$  varient en fonction du pH (chapitre 2 figure 2.2.1. et 2.3.2.). Leurs différents spectres CD ainsi que ceux des autres complexes de cuivre utilisés sont présentés à la figure 4.1. Les différents spectres CD des complexes de  $Ni^{2+}$  sont présentés à la figure 4.2.

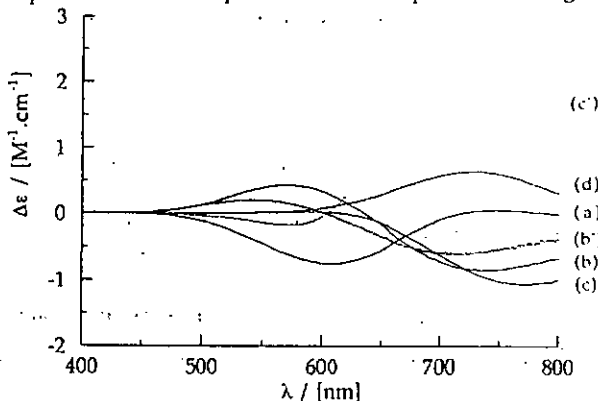


Figure 4.1.: Spectres CD des complexes  $[Cu((R,R)\text{-alamp})H_2O]$  (a),  $[Cu((S,S)\text{-promp})H_2O]$  (b),  $[HCu((S,S)\text{-promp})H_2O]^+$  (b'),  $[Cu((S)\text{-pdta})]^{2+}$  (c),  $[Cu((S)\text{-pdta})OH]^{2+}$  (c') et  $[Cu((R,R)\text{-cdta})]^{2+}$  (d). (a, b et d) pH = 10,0 [borate] = 0,2 M, I = 0,2 M; (b') pH = 1,9; I = 0,2 M ( $KNO_3$ ); (c) pH = 3,63; (c') pH = 13,04; I = 0,2 M ( $KNO_3$ ); T = 20,0 °C.

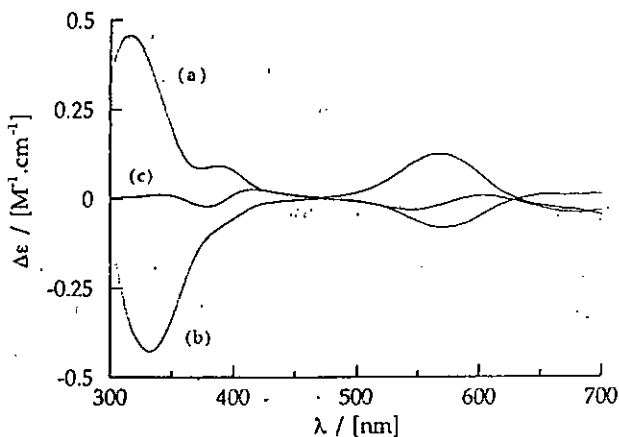


Figure 4.2.: Spectres CD des complexes  $[Ni((S,S)\text{-alamp})H_2O]$  (a),  $[Ni((R,R)\text{-promp})H_2O]$  (b),  $[Ni((S)\text{-pdta})]^{2+}$  (c). pH = 4,42; [acétate] = 0,2 M; I = 0,2 M; T = 20,0 °C.

En fonction de ces spectres CD, les longueurs d'onde (voir tableau 4.1.) auxquelles les mesures ont été effectuées ont été choisies afin que :

- le rapport signal/bruit soit le plus grand possible,
- la variation du signal CD ne soit fonction que de la disparition du complexe initial soit des complexes  $[Cu(alamp)H_2O]$ ,  $[Cu(promp)H_2O]$ ,  $[Ni(alamp)H_2O]$  et  $[Ni(promp)H_2O]$ .

Tableau 4.1.: Longueurs d'onde auxquelles ont été effectuées les diverses réactions.

Réaction	CAP	CPP	CAC	NAP	NPP
$\lambda$ / [nm]	607,0	607,0	605,5	575,0	575,0

Les mesures cinétiques sont réalisées séparément pour les deux énantiomères des complexes  $[M(L)H_2O]$ .

Un essai préalable a permis d'établir que les réactions entre le complexe  $[Cu(alamp)H_2O]$  et le ligand pdta étaient terminées après quelques minutes nécessitant l'utilisation d'un système à écoulement bloqué (Jasco SFC-5) couplé au spectropolarimètre Jasco 500C. La figure 4.3. montre à titre d'exemple un enregistrement obtenu lors de la réaction entre les complexes de  $[Cu(alamp)H_2O]$  et le ligand (S)-pdta. Le système de mesure ainsi que sa préparation a été décrit au paragraphe 3.1.1.1.



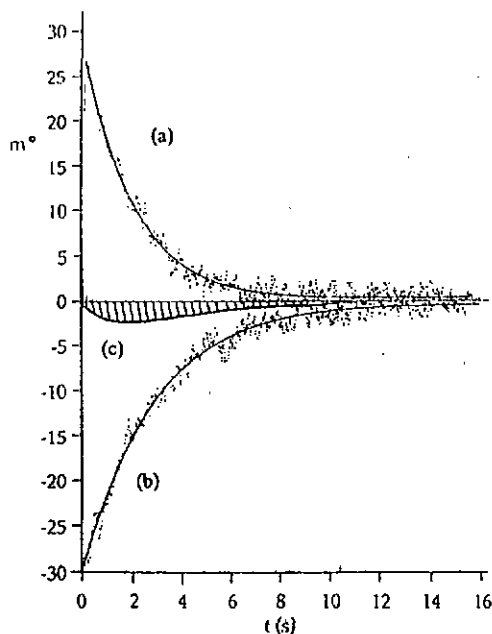


Figure 4.3.: Cinétique d'échange de  $Cu^{2+}$  entre  $[Cu((S,S)\text{-alamp})H_2O]$  (a) ou le  $[Cu((R,R)\text{-alamp})H_2O]$  (b) et le (S)-pdta.  $[Cu^{2+}] = [alamp] = 10^{-3}$  M;  $[(S)\text{-pdta}] = 10^{-2}$  M; pH = 4,0;  $[Acétate] \approx 0,2$  M;  $l = 0,2$  M;  $T = 20,0$  °C. La courbe (c) représente la somme des signaux (a) et (b) et démontre la stéréosélectivité de la réaction d'échange.

Le temps de réaction avec les systèmes réactionnels CPP, CAC et NAP étant de l'ordre de l'heure, les études cinétiques ont été effectuées à l'aide du spectropolarimètre Jasco 710 et les solutions mélangées manuellement. Un premier essai a permis d'établir que les réactions entre le complexe  $[Ni(\text{promp})H_2O]$  et le pdta étaient très lentes ( $\tau_{1/2} \geq 4$  semaines). Pour mesurer les vitesses de ces réactions, le mélange réactionnel a été préparé dans les conditions expérimentales habituelles (voir paragraphe suivant) et

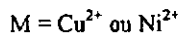
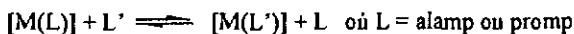
immédiatement après, un spectre CD initial est mesuré. La solution est ensuite maintenue à la température choisie dans un bain thermostaté dans des fioles étanches. Ensuite, tous les trois ou quatre jours un spectre CD est effectué et la solution est remise à température constante jusqu'à la mesure suivante. Les mesures les plus lentes sont effectuées jusqu'à ce que le signal ait diminué de moitié.

#### 4.1.2 Conditions expérimentales

Toutes les mesures cinétiques de ces échanges sont effectuées dans des conditions expérimentales de pseudo-premier ordre, la concentration en pdta est au minimum 10 fois supérieure à celle des complexes. En général, la concentration en complexe est de  $10^{-3}$  M et celle du ligand de  $10^{-2}$  M. La force ionique du milieu est fixée à 0,2 M par le constituant basique des tampons. Chaque solution est tamponnée au pH voulu. Les solutions (tampons, solutions de ligands et de complexes) sont préparées selon la méthode décrite dans la partie expérimentale au paragraphe 3.1.2. Les solutions ainsi que le système de mesure sont thermostatés à la température choisie (habituellement à  $20,0 \pm 0,1$  °C).

#### 4.1.3 Traitement du signal

Dans des conditions expérimentales de pseudo-premier ordre, la loi de vitesse des réactions



se ramène à:

$$v = - d[M(L)]/dt = k [M(L)] [L'] = k_{\text{obs}} [M(L)] \quad (4-1)$$

Après intégration:  $\ln[M(L)]_t = \ln[M(L)]_0 - k_{\text{obs}} t \quad (4-2)$

ou  $[M(L)]_t = [M(L)]_0 \exp\{-k_{\text{obs}} t\} \quad (4-3)$

Le signal observé à l'aide du dichroïsme circulaire est donné en millidegré ( $m^\circ$ ). Cette grandeur est en relation linéaire avec la concentration de la substance qui donne un signal CD:

$$m^\circ = \Delta\epsilon \cdot l \cdot 33000 \cdot [Cu(L)] \quad (4-4)$$

Les valeurs des constantes de vitesse apparentes  $k_{obs}$  ont été calculées par ajustement du signal à une fonction monoexponentielle selon la méthode des moindres carrés non linéaires, à l'aide du programme Kaleidagraph 3.

Pour la réaction NPP, la technique de mesure ne nous permettant pas d'accumuler de nombreux points représentant l'état d'avancement de la réaction, il est préférable de linéariser les résultats selon l'équation suivante:

$$\ln(m^\circ_t - m^\circ_\infty) = \ln(m^\circ_0 - m^\circ_\infty) - k_{obs} \cdot t \quad (4-5)$$

où  $m^\circ_0$  : intensité CD initiale

$m^\circ_t$  : intensité CD au temps  $t$

$m^\circ_\infty$  : intensité CD lorsque la réaction est terminée.

Comme nous travaillons à une longueur d'onde où l'intensité CD du complexe  $[Ni(pdta)]^{2-}$  est nulle  $m^\circ_\infty = 0$  et l'équation (4-5) devient:

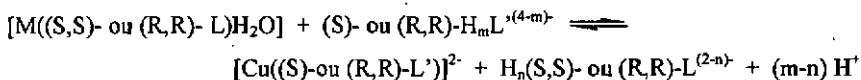
$$\ln m^\circ_t = \ln m^\circ_0 - k_{obs} \cdot t \quad (4-6)$$

La pente de la droite de  $\ln m^\circ_t$  en fonction du temps vaut  $k_{obs}$ .

## 4.2 Mesures en fonction du pH

### 4.2.1 Caractérisation des systèmes

Soit l'équation bilan de l'échange de  $M^{2+}$  entre les ligands L et L' :



La position de cet équilibre en fonction du pH a été calculée en considérant les bilans de masse des diverses espèces.

$$[M^{2+}]_0 = [M^{2+}] + [M(L)H_2O] + [[M(L')]^2] \quad (4-7)$$

$$[L]_0 = [M(L)H_2O] + [H_2L] + [HL] + [L^2] \quad (4-8)$$

$$[L']_0 = [[M(L')]^2] + [H_3L'] + [H_2L'^{2+}] + [HL'^{3+}] + [L'^{4+}] \quad (4-9)$$

L' espèce protonée  $H_4L'$  peut être négligée au-dessus de  $pH = 4$ . Les  $pK_a$  ainsi que les diverses constantes utilisées lors des calculs sont donnés dans le tableau 4.2. Ce dernier regroupe aussi le pourcentage de complexe  $[M(L')]^2$  formé pour la zone de pH située entre 4 et 12. Le programme utilisé est donné dans l'annexe 0 du chapitre 4. Des tableaux regroupant les valeurs exactes pour tous pH et pour toutes les réactions sont donnés en annexe 4-1.

Tableau 4.2.: Constantes utilisées pour le calcul du pourcentage de M(L') formé et ce dernier pour chaque système réactionnel étudié.

Réaction	$\log K_{st}^{M'}$	$pK_{a1}L$	$pK_{a2}L$	$\log K_{st}^{M}$	$pK_{a1}L' / pK_{a2}L'$ $pK_{a3}L' / pK_{a4}L'$	% minimum M(L')
CAP	17,21 <sup>[10]</sup>	8,24 <sup>[20]</sup>	9,33 <sup>[20]</sup>	19,8 <sup>[30]</sup>	1,84 / 2,78 6,22 / 10,8 <sup>[30]</sup>	99,1
CPP	18,91 <sup>[10]</sup>	9,06 <sup>[20]</sup>	10,02 <sup>[30]</sup>	19,8 <sup>[30]</sup>	1,84 / 2,78 6,22 / 10,8 <sup>[30]</sup>	96,7
CAC	17,21 <sup>[10]</sup>	8,24 <sup>[20]</sup>	9,33 <sup>[30]</sup>	22,0 <sup>[31]</sup>	2,42 / 3,53 6,15 / 12,4 <sup>[31]</sup>	99,8
NAP	14,82 <sup>[chap.2]</sup>	8,24 <sup>[20]</sup>	9,33 <sup>[20]</sup>	19,6 <sup>[30]</sup>	1,84 / 2,78 6,22 / 10,8 <sup>[30]</sup>	99,996
NPP	17,78 <sup>[chap.2]</sup>	9,06 <sup>[20]</sup>	10,02 <sup>[20]</sup>	19,6 <sup>[30]</sup>	1,84 / 2,78 6,22 / 10,8 <sup>[20]</sup>	99,4

#### 4.2.2 Résultats et interprétations

Les vitesses réactionnelles ont été mesurées à différentes valeurs de pH comprises entre 3,7 et 11. Les figures ci-dessous montrent l'influence du pH sur la constante de vitesse observée pour les réactions CAP et CAC (fig. 4.4.) pour les réactions CAP et CPP (fig. 4.5.) et pour les réactions NAP et NPP (fig. 4.6.). L'annexe 4-2 regroupe les différentes valeurs des  $k_{obs}$ , les stéréosélectivités et les tampons utilisés en fonction du pH pour les diverses réactions.

Pour la réaction CAC, la plupart des mesures ont été effectuées à l'aide du racémate de cdta. Pour d'autres mesures, le (R,R)-cdta de pureté optique = 90,6 % a été utilisé. Le développement mathématique qui a permis le calcul des valeurs corrigées (celles représentées sur la fig. 4.4.) est le suivant:

$$[(R,R)\text{-cdta}]_{tot} = a [(R,R)\text{-cdta}] + b [(S,S)\text{-cdta}] \quad (4-10)$$

où a et b sont les fractions molaires des différents énantiomères présents, soit  $a = 0,953$  et  $b = 0,047$

Les constantes de vitesse observée  $k_{obs(\Lambda)}$  pour la réaction entre  $\Lambda$ -[Cu((S,S)-alamp)  $H_2O$ ] et le «(R,R)-cdta» et  $k_{obs(\Delta)}$  pour la réaction entre  $\Delta$ -[Cu((R,R)-alamp)  $H_2O$ ] et le «(R,R)-cdta» sont composées de deux termes soit les équations:

$$k_{obs(\Lambda)} = b k_{obs(\Lambda)S} + a k_{obs(\Lambda)R} \quad (4-11)$$

$$k_{obs(\Delta)} = b k_{obs(\Delta)S} + a k_{obs(\Delta)R} \quad (4-12)$$

en admettant que  $k_{obs(\Lambda)S} = k_{obs(\Delta)R}$  et que  $k_{obs(\Lambda)R} = k_{obs(\Delta)S}$  nous pouvons exprimer  $k_{obs(\Lambda)R}$  et  $k_{obs(\Delta)R}$  à partir des équations 4-11 et 4-12:

$$k_{obs(\Lambda)R} = 1/a (k_{obs(\Lambda)} - b k_{obs(\Delta)R}) \quad (4-13)$$

$$k_{obs(\Delta)R} = 1/a (k_{obs(\Delta)} - b k_{obs(\Lambda)R}) \quad (4-14)$$

La substitution des équations (4-13) et (4-14) l'une dans l'autre permet d'obtenir les expressions de  $k_{obs(\Lambda)R}$  et de  $k_{obs(\Delta)R}$  fonction uniquement des coefficients a et b, et des constantes de vitesse observées pour chaque énantiomère. Soit:

$$k_{obs(\Lambda)R} = \frac{1}{\left(a - \frac{b^2}{a}\right)} k_{obs(\Lambda)} - \frac{b}{\left(a - \frac{b^2}{a}\right)a} k_{obs(\Delta)} \quad (4-15) \text{ après mise en évidence}$$

du dénominateur commun cette équation devient:

$$k_{obs(\Lambda)R} = \frac{1}{\left(a - \frac{b^2}{a}\right)} (a k_{obs(\Lambda)} - b k_{obs(\Delta)}) \quad (4-16)$$

De la même manière, nous obtenons pour  $k_{obs(\Delta)R}$ :

$$k_{obs(\Delta)R} = \frac{1}{\left(a - \frac{b^2}{a}\right)} (a k_{obs(\Delta)} - b k_{obs(\Lambda)}) \quad (4-17)$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans l'annexe 4-2: CAC.

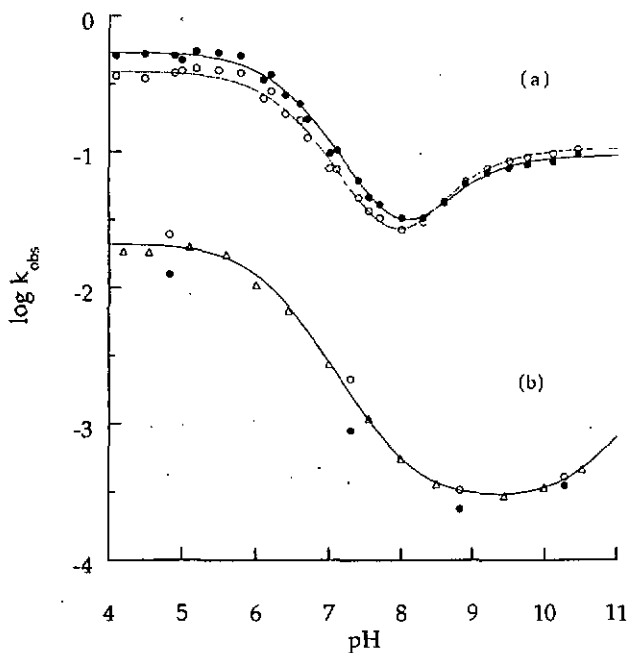


Figure 4.4.: Variation du  $\log k_{obs}$  en fonction du pH pour la réaction d'échange de  $Cu^{2+}$  entre  $[Cu(alamp)H_2O]$  et le (S)-pdta (a) et entre  $[Cu(alamp)H_2O]$  et le (R,R)-cdta (b).  
 $[Cu((S,S)-alamp)H_2O] + L'$  (●);  $[Cu((R,R)-alamp)H_2O] + L'$  (○);  $[Cu((S,S)-alamp)H_2O] + rac-L'$  (Δ);  
 $[Cu(alamp)H_2O] = 10^{-3} M$ ;  $[L' ((S)-pdta \text{ ou } (R,R)-cdta)] = 10^{-2} M$ ;  $[tampon] = 0,2 M$ ;  $I = 0,2 M$ ;  $T = 20,0 \text{ } ^\circ C$ .

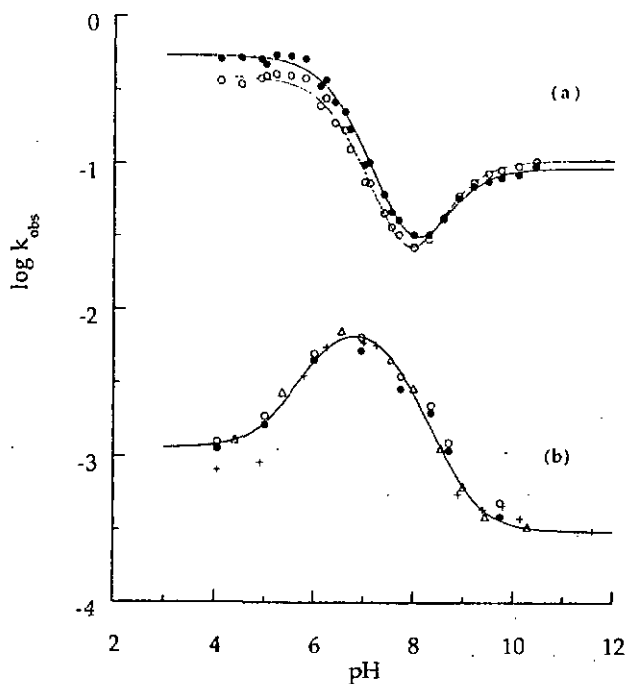


Figure 4.5.: Variation du  $\log k_{\text{obs}}$  en fonction du pH pour la réaction d'échange de  $\text{Cu}^{2+}$  entre  $[\text{Cu}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$  (a) ou  $[\text{Cu}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$  (b) et le pdta.

$[\text{Cu}((\text{S},\text{S})\text{-L})\text{H}_2\text{O}] + (\text{S})\text{-pdta}$  ( $\bullet$ );  $[\text{Cu}((\text{R},\text{R})\text{-L})\text{H}_2\text{O}] + (\text{S})\text{-pdta}$  ( $\circ$ );  $[\text{Cu}((\text{S},\text{S})\text{-L})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-pdta}$  ( $\Delta$ );  $[\text{Cu}((\text{S},\text{S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-pdta}$  sans tampon (+);  $[\text{Cu}(\text{L})\text{H}_2\text{O}] = 10^{-3}$  M;  $[(\text{S})\text{-pdta}] = 10^{-3}$  M;  $[\text{tampon}] = 0,2$  M;  $I = 0,2$  M;  $T = 20,0$  °C.



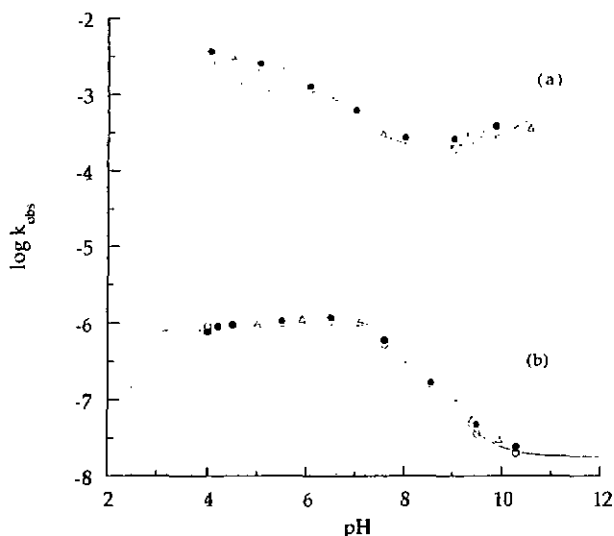


Figure 4.6.: Variation du  $\log k_{\text{obs}}$  en fonction du pH pour la réaction d'échange de  $\text{Ni}^{2+}$  entre  $[\text{Ni}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$  et le pdta (a) et entre  $[\text{Ni}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$  et le pdta (b).  $[\text{Ni}((\text{S},\text{S})\text{-L})\text{H}_2\text{O}] + \text{L}'$  (●);  $[\text{Ni}((\text{R},\text{R})\text{-L})\text{H}_2\text{O}] + \text{L}'$  (○);  $[\text{Ni}((\text{S},\text{S})\text{-L})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-L}'$  (Δ);  $[\text{Ni}((\text{S},\text{S})\text{-L})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-pdta}$  sans tampon (+).  $[\text{Ni}(\text{L})\text{H}_2\text{O}] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[(\text{S})\text{-pdta}] = 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{tampon}] = 0,2 \text{ M}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$ ;  $T = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pour toutes les réactions impliquant un complexe de type  $[\text{M}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ , le profil de la variation de  $\log k_{\text{obs}}$  en fonction du pH montre la même allure. Soit un plateau en milieu acide, suivi d'une forte diminution de  $k_{\text{obs}}$  en milieu neutre (zone de pH de 6 à 8) et ensuite en milieu basique, un nouveau plateau se situant à une position variable suivant le système réactionnel.

Pour les systèmes réactionnels CPP et NPP, le profil des graphiques est du type: pas de variation suivi d'une augmentation puis d'une diminution et ensuite plus de variation de la vitesse.

Bien qu'il y ait des différences quantitatives, l'allure de tous ces graphiques suggère l'existence d'au moins trois chemins réactionnels qui conduisent au produit final. Ceux-ci correspondent aux différentes espèces protonées des ligands  $\text{H}_4\text{L}'$ .

Par ailleurs pour les réactions CAP, CAC et NAP, il est remarquable que ce soit en milieu acide ( $\text{pH} < 6$ ) que les réactions soient les plus rapides. Dans les cas décrits dans la littérature<sup>[9, 27, 32]</sup>, les réactions d'échange avec des ligands aminopolycarboxylates sont plus rapides en milieu basique lorsque les ligands sont déprotonés.

Bien qu'elle soit faible (excepté pour la réaction CAC), une stéréosélectivité est observée sur l'ensemble du domaine de pH étudié pour toutes les réactions. Celle-ci est définie par le rapport de la constante de vitesse observée pour la paire de réactifs homochiraux sur la constante de vitesse observée pour la paire de réactifs hétérochiraux, soit  $S = k_{\text{obs}(M(S,S)-L; (S)\text{-pdta})} / k_{\text{obs}(M(R,R)-L; (S)\text{-pdta})}$  pour les réactions impliquant le (S)-pdta et  $S = k_{\text{obs}(M(R,R)-L; (R,R)\text{-cdta})} / k_{\text{obs}(M(S,S)-L; (R,R)\text{-cdta})}$  pour la réaction CAC. Pour CAP, une inversion de la stéréosélectivité se produit à  $\text{pH} = 8,6$ . Cette inversion se visualise mieux sur la figure 4.7. où le log de la stéréosélectivité en fonction du pH change de signe. Une situation analogue est observée pour la réaction NPP où cette inversion de la stéréosélectivité se situe à  $\text{pH} = 4,15$  (fig. 4.7.). La réaction CAC présente elle aussi une variation de sa stéréosélectivité, bien que dans la plage de pH étudié elle ne montre pas d'inversion (fig. 4.7.).

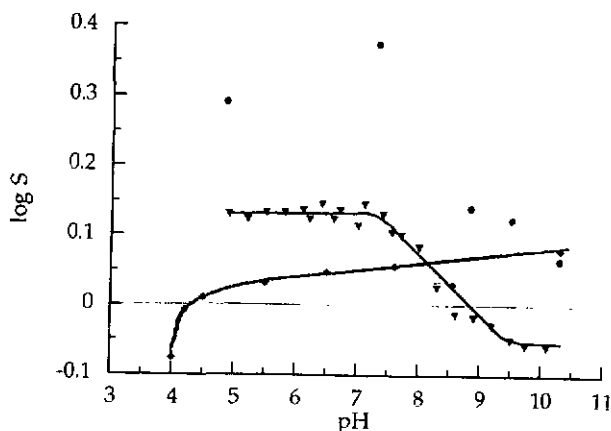
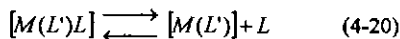
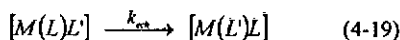
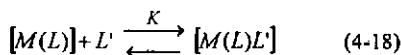


Figure 4.7.: Variation de log S en fonction du pH pour les systèmes réactionnels CAP (▼), CAC (■) et NPP (◆).  $[M((S,S)\text{- ou } (R,R)\text{- L})\text{H}_2\text{O}] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[(S)\text{- ou } (R,R)\text{-L}'] = 10^{-2} \text{ M}$ ; [tampon] = 0,2 M; I = 0,2 M; T = 20,0 °C.

Une grande différence de stéréosélectivité est observée entre les systèmes réactionnels CAP et CAC. Elle est environ 1,5 fois plus importante pour CAC en milieu acide. Une discussion plus détaillée sera faite au paragraphe 4.6.2. où les deux systèmes seront comparés sur l'ensemble des résultats.

Pour le système NPP, l'inversion de la stéréosélectivité (confirmée par trois mesures indépendantes à pH = 4,0) à pH = 4,15 signifie qu'une espèce réactionnelle prédomine aux pH < 4,15. Ce phénomène peut s'interpréter de deux façons: soit il existe une espèce réactionnelle supplémentaire de type  $[Ni(Hpromp)H_2O]^+$  (par analogie au complexe de  $Cu^{2+}$ ), soit le  $pK_{a3}$  du ligand pdta est abaissé (sinon son influence débiterait à des pH plus élevés). Pour lever cette incertitude, une titration spectrophotométrique du complexe a été réalisée de pH = 2,3 à pH = 4,4. A pH = 2,3 le spectre initial est superposable à la ligne de base, ensuite des signaux ( $\lambda_{max1} = 332$  nm et  $\lambda_{max2} = 571$  nm) apparaissent et augmentent jusqu'à pH 2,8; à des pH supérieurs leurs intensités restent constantes. Nous n'observons pas de déplacement des pics, ceux-ci augmentent simplement avec le pH jusqu'à ce que tout le  $Ni^{2+}$  soit complexé. On peut donc admettre que contrairement au complexe de cuivre, il n'y a pas d'espèce protonée du complexe  $[Ni(promp)H_2O]$ . Cette inversion de la stéréosélectivité serait donc due à l'abaissement du  $pK_{a3}$  de pdta (voir au paragraphe 4.5. schéma réactionnel).

L'observation d'une stéréosélectivité indique clairement que les systèmes suivent des mécanismes associatifs dont la première étape (4-18) est la formation de diastéréoisomères en équilibre rapide avec ses constituants. La deuxième étape qui est l'échange du métal entre les deux ligands (4-19), détermine la vitesse globale. Cette étape est suivie de la dissociation rapide (4-20) des diastéréoisomères libérant les produits de la réaction:



Où L désigne le ligand (S,S)- ou (R,R)-alamp où promp, L' = pdta ou cdta et M =  $Cu^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$ . Pour plus de clarté, les protons ainsi que les charges ont été omis. La vitesse d'échange s'exprime par la relation:

$$v = \frac{-d[M(L)]_{tot}}{dt} = k_{obs} [M(L)]_{tot} = k_{obs} ([M(L)] + [M(L)L']) = k_{ech} [M(L)L'] \quad (4-21)$$

Le prééquilibre étant rapide, les concentrations instantanées des espèces intermédiaires peuvent être confondues avec les concentrations à l'équilibre:

$$K = \frac{[M(L)L']}{[M(L)][L']} \quad (4-22)$$

En substituant les équations (4-21) et (4-22) l'une dans l'autre on obtient:

$$k_{obs} = \frac{k_{ech} K [L']}{1 + K [L']} \quad (4-23)$$

Où  $k_{ech}$  et K sont des constantes conditionnelles qui dépendent entre autre du pH. Pour vérifier la validité de cette relation, des mesures de  $k_{obs}$  en fonction de la concentration en ligand L' ont été effectuées; les résultats sont regroupés au sous-chapitre 4.3.

### 4.2.3 Catalyse

#### A) Phénomènes catalytiques dans la réaction CAP

Lors des investigations en fonction du pH, cinq tampons ont été utilisés: l'acétate, le 2-morpholino-éthanesulfonate (MES), le 3-morpholino-2-hydroxypropanesulfonate (MOPSO), le borate et le carbonate. Il était important de vérifier si aucun de ces tampons ne catalysait la réaction. Nous avons donc effectué des mesures en variant la concentration de chaque tampon en maintenant le pH constant ( $[A^-] / [HA] = \text{cte}$ ). Les figures 4.8., 4.9. et 4.10. montrent ces résultats.

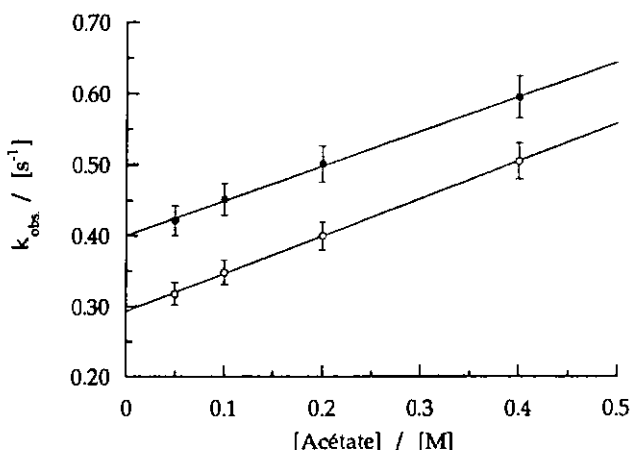


Figure 4.8.: Variation de  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration du tampon acétate à pH = 5,0. (●)[Cu((S,S)-alamp) $H_2O$ ] =  $10^{-3}$  M = [Cu((R,R)-alamp) $H_2O$ ] (○); [(S)-pda] =  $10^{-2}$  M;  $l = 0,5$  M; T = 20,0 °C.

La variation de  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration du tampon acétate se traduit par deux droites de pentes positives quasi égales. Ceci est le signe d'une assistance de la réaction par HAc et/ou  $Ac^-$ . Dans l'hypothèse d'une catalyse généralisée,  $k_{\text{obs}}$  s'exprime par la relation:

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_H [H^+] + k_{HAc} [HAc] + k_{OH} [OH^-] + k_{Ac} [Ac^-] \quad (4-24)$$

avec  $k_0$  la constante de vitesse sans catalyse.

Lorsque nous avons étudié la vitesse de la réaction en fonction du pH, nous avons utilisé le tampon acétate préparé à tous les pH avec  $[Ac^-] = \text{constante}$ , c'est la concentration de la forme acide qui varie pour obtenir des tampons de pH différents. La constante de vitesse aux limites d'erreurs près, ne varie pas dans la zone de pH où le tampon  $HAc/Ac^-$  a été utilisé. On peut donc dire que ni  $H^+$  (ou  $OH^-$ ) ni la forme acide  $HAc$  ne catalysent la réaction. L'expression de  $k_{obs}$  (4-24) se ramène donc à:

$$k_{obs} = k_0 + k_{Ac^-} \cdot [Ac^-] \quad (4-24')$$

A l'aide de cette équation, nous pouvons trouver la constante de vitesse observée sans catalyse en extrapolant à l'origine les droites de la figure 4.8. Les équations des deux droites sont:

$$k_{A_{obs}} = 0,400 + 0,491 [Ac^-] \quad \text{et} \quad k_{\Delta_{obs}} = 0,293 + 0,532 [Ac^-]$$

Les valeurs extrapolées en  $[Ac^-] = 0$ , sont les constantes de vitesses de pseudo-premier ordre sans catalyse.

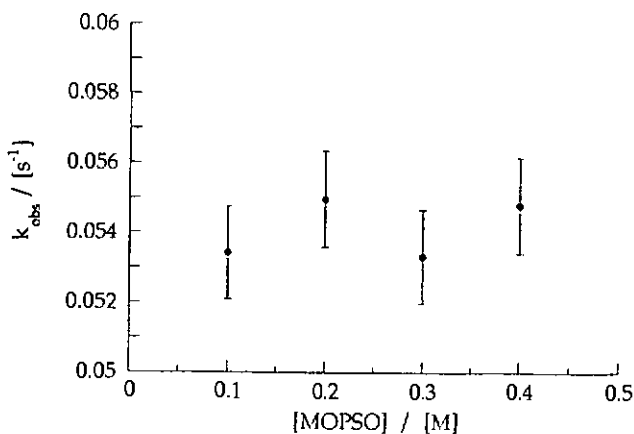


Figure 4.9.: Variation de  $k_{obs}$  en fonction de la concentration du tampon MOPSO à pH = 7,5.  $[Cu((S,S)\text{-alamp})H_2O] = 10^{-3} M$ ;  $[(S)\text{-pdt}] = 10^{-2} M$ ;  $I = 0,5 M$ ;  $T = 20,0 ^\circ C$ .

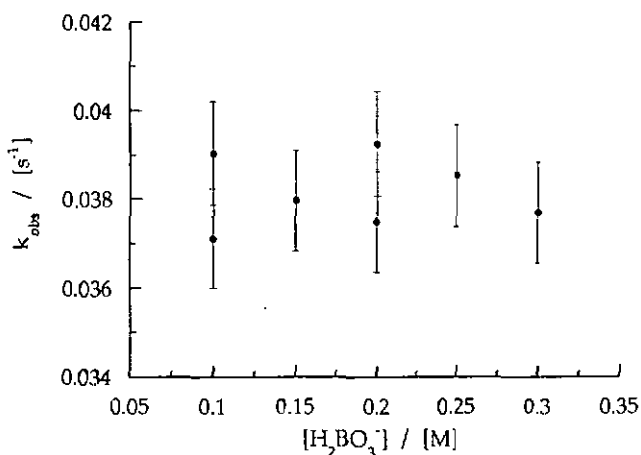


Figure 4.10.: Variation de  $k_{obs}$  en fonction de la concentration du tampon borate à pH = 8,8.  $[Cu((S,S)\text{-alamp})H_2O] = 10^{-3} M$ ;  $[(S)\text{-pdta}] = 10^{-2} M$ ;  $I = 0,5 M$ ;  $T = 20,0\text{ }^{\circ}C$ .

En revanche, les figures 4.9. et 4.10. montrent que ni le tampon MOPSO ni le tampon borate ne catalysent la réaction aux limites expérimentales près.

D'autre part des mesures ont été effectuées avec des tampons de différente nature pour une même valeur de pH. C'est le cas pour le MES et le MOPSO entre pH = 6,4 et 7,05. Le tableau 4.3. regroupe les valeurs obtenues pour ces deux tampons.

Tableau 4.3.:  $k_{obs}$  en fonction du pH pour des mesures faites dans le tampon MES et dans le tampon MOPSO.  $[Cu((S,S)\text{-alamp})H_2O] = 10^{-3} M$ ;  $[(S)\text{-pdta}] = 10^{-2} M$ ;  $[Tp] = 0,2 M$ ;  $I = 0,2 M$ ;  $T = 20,0\text{ }^{\circ}C$ .

pH	$k_{obs}(\text{MES})^* / [s^{-1}]$	$k_{obs}(\text{MOPSO})^* / [s^{-1}]$
6,4	0,264 ± 0,002	0,262 ± 0,001
6,6	0,227 ± 0,002	0,228 ± 0,002
6,7	0,173 ± 0,002	0,173 ± 0,002

\* valeurs moyennes obtenues sur un minimum de six mesures par pH

Aux erreurs expérimentales près, les valeurs des constantes de vitesse apparentes mesurées dans le tampon MES sont identiques à celles déterminées dans le tampon MOPSO. Aussi, le tampon MES ne catalyse pas non plus la réaction d'échange CAP.

Le tampon carbonate a été testé de la même façon, c'est-à-dire par recouvrement de tampons entre pH = 9,9 et pH = 10,3. Le tableau 4.4. regroupe les différentes valeurs de  $\log k_{obs}$  obtenues avec les tampons borate et carbonate.

Tableau 4.4.:  $\log k_{obs}$  en fonction du pH pour des mesures faites dans les tampons borate et carbonate.

$[Cu((S,S)\text{-alamp})H_2O] = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[(S)\text{-pdta}] = 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{tampon}] = 0,2 \text{ M}$ ;  $I = 0,2 \text{ M}$ ;  $T = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

pH	$\log k_{obs}$ (Borate)	$\log k_{obs}$ (carbonate)	$\log k_{obs(\text{Borate})} - \log k_{obs(\text{Carbonate})}$
9,9	- 1,09	- 1,22	- 0,13
10,1	- 1,08	- 1,19	- 0,11
10,3	- 1,02	- 1,14	- 0,12

A l'aide de la figure 4.10. nous avons déduit que le tampon borate ne catalysait pas la réaction d'échange de ligand. D'après le tableau ci-dessus, nous constatons que quelque soit le pH du milieu les réactions faites dans le tampon carbonate sont plus lentes d'un facteur constant par rapport à celles effectuées dans le tampon borate. Nous en déduisons que la forme basique du tampon carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) inhibe la réaction selon une catalyse de type généralisée.

En résumé, les trois tampons (borate, MES et MOPSO) ne catalysent pas la réaction d'échange. En revanche, le tampon carbonate inhibe la réaction et l'acétate provoque une catalyse de type généralisée.

#### B) Phénomènes catalytiques pour les systèmes réactionnels CPP et NAP

Pour vérifier que la réaction étudiée n'est pas modifiée par les tampons utilisés, des mesures sans tampon ont été effectuées. Les solutions sont neutralisées par du NaOH 0,2 M jusqu'au pH désiré. La force ionique est fixée à 0,2 M par la quantité nécessaire de  $\text{KNO}_3$ . Les résultats de ces mesures sont représentés par des croix sur les figures 4.5. et 4.6. du paragraphe précédent.

Seules les mesures effectuées sans tampon là où le tampon acétate est utilisé habituellement (de pH = 4,0 à pH = 5,8) montrent un décalage (diminution de la constante de vitesse observée) avec la courbe représentant les mesures effectuées



lorsque le milieu est tamponné. On en conclut pour les deux systèmes CPP et NAP que seul l'ion acétate catalyse la réaction de façon généralisée.

*C) Phénomènes catalytiques pour les systèmes réactionnels CAC et NPP*

Ceux-ci n'ayant pas été vérifiés, mais en admettant que les réactions se déroulent par des mécanismes analogues, on peut supposer qu'il existe des phénomènes catalytiques dans le tampon acétate.

### 4.3 Mesures en fonction de la concentration du L'

Afin de vérifier la validité de l'équation (4-23), les constantes de vitesse ont été mesurées à différents pH, où la concentration en complexe  $[Cu(L)H_2O]_0$  est gardée constante et la concentration en L' variable. Les figures 4.11., 4.12. et 4.13. montrent la variation de la constante de pseudo-premier ordre  $k_{obs}$  en fonction de la concentration en L'.

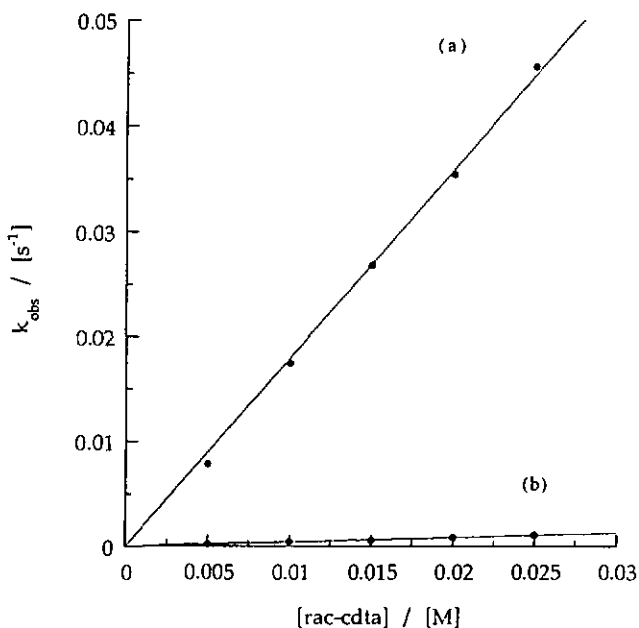


Figure 4.11.: Système réactionnel CAC: Variation de  $k_{obs}$  en fonction de  $[rac-cdta]$  à pH = 4,2 tampon acétate (a) et à pH = 10,0 tampon borate (b).

$[Cu((S,S)-alamp)H_2O] = 10^{-3}$  M; [tampon] = 0,2 M; I = 0,2 M; T = 20,0 °C.

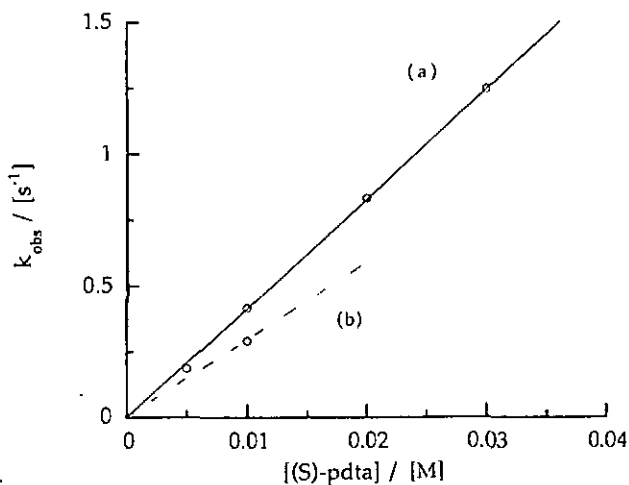


Figure 4.12.: Système réactionnel CAP: Variation de  $k_{obs}$  en fonction de [(S)-pdta].

[Cu((R,R)-alamp) $H_2O$ ] =  $10^{-3}$  M; pH = 5,0; [acétate] = 0,2 M (a) et [acétate] = 0 M (b);  $l = 0,2$  M; T = 20,0 °C.

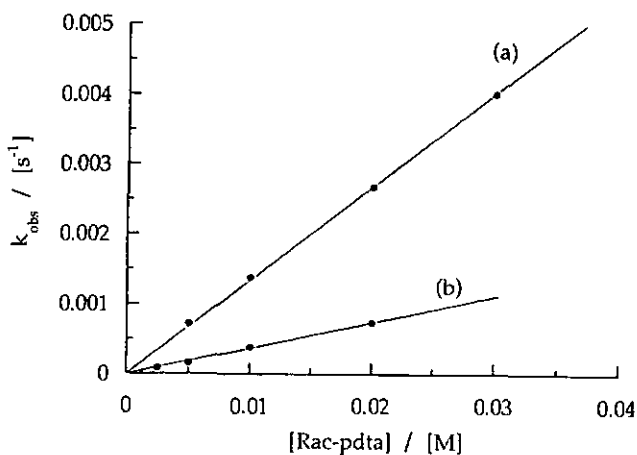


Figure 4.13.: Système réactionnel CPP: Variation de  $k_{obs}$  en fonction de [(rac)-pdta] à pH = 4,5 tampon acétate (a) et à pH = 9,6 tampon borate (b).

[Cu((S,S)-promp) $H_2O$ ] =  $10^{-3}$  M;  $l = 0,2$  M; [tampon] = 0,2 M; T = 20,0 °C.

La constante de vitesse observée dans l'échange du  $Cu^{2+}$  entre les ligands L et L' est proportionnelle à la concentration du ligand L' dans le domaine des concentrations étudié. Ce dernier est assez restreint pour des raisons de solubilité de L'. Cette proportionnalité directe indique que la constante d'association des réactifs (formation des diastéréoisomères) est relativement faible ( $K [L']_0 \ll 1$ ), l'équation (4-23) devient:

$$k_{obs} = K k_{ech} [L']_0 \quad (4-25)$$

La représentation de  $k_{obs}$  en fonction de la concentration du ligand échangeur (figures 4.11., 4.12., et 4.13.) permet de déterminer la constante de vitesse de deuxième ordre  $k = K.k_{ech}$  égale à la pente de la droite. Le tableau 4.5. regroupe les valeurs obtenues pour les diverses expériences.

Aucune mesure n'ayant été faite pour les systèmes réactionnels NAP et NPP, nous admettrons par défaut que ces systèmes ont la même loi de vitesse (équation (4-25)) que les autres systèmes.

Pour le système réactionnel CAP, nous connaissons l'expression (4-24') qui relie les constantes de vitesse observées à la concentration en acétate. C'est cette relation qui nous a permis de tracer la droite (b) de la figure 4.11. En combinant les relations (4-24') et (4-25), nous obtenons une expression (4-26) qui permet d'affranchir les constantes de vitesse d'ordre deux de la catalyse par l'acétate.

$$k_{cat} = k + k_{ac} [Ac^-] / [L']_0 \quad (4-26)$$

où  $k_{cat}$  est la pente du graphique de  $k_{obs}$  versus  $[L']$

$k$  est la constante réelle d'ordre deux

$k_{ac}$  est la constante de vitesse d'ordre deux de la catalyse.

Nous obtenons pour notre expérience CAP réalisée avec le complexe  $[Cu((R,R)\text{-alamp})H_2O]$ :  $k_{\Delta} = 41,5 - 0,532 \cdot 0,2 / 0,01 = 30,8 / [M^{-1} \cdot s^{-1}]$ . Cette valeur peut être comparée à la constante de second ordre obtenue par extrapolation à concentration nulle de la droite de  $k_{obs}$  en fonction de la concentration en acétate (fig. 4.8.; phénomènes catalytiques dans la réaction CAP) divisée par la concentration en pdta, soit:  $29,3 / [M^{-1} \cdot s^{-1}]$ . Aux limites expérimentales près les deux expériences donnent le même résultat.

Tableau 4.5.: Constantes de second ordre obtenues à l'aide des droites des figures 4.11., 4.12. et 4.13.

Réaction	pH	$k / [M^{-1} \cdot s^{-1}]$
CAP <sub>(Δ)</sub>	5,0	41,5
CAP <sub>(Δ)</sub> corrigée	5,0	30,8
CPP <sub>(rac)</sub>	4,5	0,134
CPP <sub>(rac)</sub>	9,6	0,0369
CAC <sub>(rac)</sub>	4,2	1,79
CAC <sub>(rac)</sub>	10,0	0,0426

#### 4.4 Mesures en fonction de la température

##### A) Influence de la température sur le système réactionnel CAP

Les constantes de vitesse ont été déterminées en fonction de la température en milieu acide (pH = 5,0) et en milieu basique (pH = 10,0). Ces pH ont été choisis de manière à tester le système lorsque le ligand pdta est principalement sous la forme protonée  $H_2pdta^{2-}$  ( $pK_a = 6,22$ ) et d'autre part lorsqu'il est présent à plus de 85 % sous la forme  $Hpdta^{3-}$  ( $pK_a = 10,8$ ). Le tableau 4.6. regroupe les valeurs des constantes de vitesse de second ordre aux différentes températures. Celles relatives au tampon acétate représentent des valeurs obtenues lorsque la réaction est catalysée. L'ensemble de ces valeurs a servi à la détermination des paramètres d'activation aux pH 5,0 et 10,0.

Tableau 4.6.: Variation des constantes de vitesse de deuxième ordre.

$[Cu((S,S)\text{- ou } (R,R)\text{- alamp})H_2O] = 10^{-3} M$ ;  $[(S)\text{-pdta}] = 10^{-2} M$ ;  $[\text{tampon}] = 0,2 M$ ;  $l = 0,2 M$ .

pH = 5,0 (acétate)			pH = 10,0 (borate)		
T / [°C] ± 0,2	$k_d / [M^{-1}.s^{-1}]^*$	$k_A / [M^{-1}.s^{-1}]^*$	T / [°C] ± 0,2	$k_d / [M^{-1}.s^{-1}]^{**}$	$k_A / [M^{-1}.s^{-1}]^{**}$
10,0	21,6 ± 0,2	26,8 ± 0,2	14,7	7,16 ± 0,2	7,06 ± 0,2
15,0	31,4 ± 0,2	35,5 ± 0,2	22,0	14,3 ± 0,4	11,9 ± 0,4
20,0	41,0 ± 0,3	47,2 ± 0,4	30,0	22,2 ± 0,6	21,0 ± 0,4
30,0	78,5 ± 0,8	82,4 ± 0,7	37,2	41,2 ± 0,7	35,4 ± 0,6
35,1	98,1 ± 0,9	100,8 ± 0,8	44,4	64,8 ± 1,0	55,5 ± 0,6
40,0	120 ± 1,0	123 ± 1,0	52,6	108 ± 2,0	91,0 ± 1,0

\* Valeurs moyennes obtenues sur un minimum de trois mesures par température.

\*\* Valeurs moyennes obtenues sur un minimum de six mesures par température.

Les représentations d'Eyring sont données aux figures 4.14. et 4.15. Ces deux représentations de Eyring ont permis la détermination des paramètres d'activations  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$  aux pH 5,0 et 10,0. Il est à noter que les paramètres d'activation (à pH = 5,0) ont été calculés sans tenir compte de la catalyse. Le tableau 4.7. regroupe ces différentes valeurs.

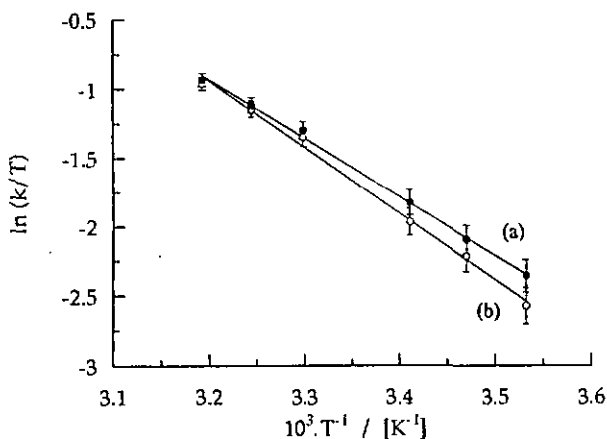


Figure 4.14.: Représentation de Eyring pour l'échange de  $Cu^{2+}$  entre  $[Cu((S,S)\text{-alamp})H_2O]$  (a),  $[Cu((R,R)\text{-alamp})H_2O]$  (b) et le (S)-pdta à pH = 5,0.

$[Cu((S,S)\text{- ou } (R,R)\text{-alamp})H_2O] = 10^{-3} M$ ;  $[(S)\text{-pdta}] = 10^{-2} M$ ;  $[\text{acétate}] = 0,2 M$ ;  $I = 0,2 M$ .

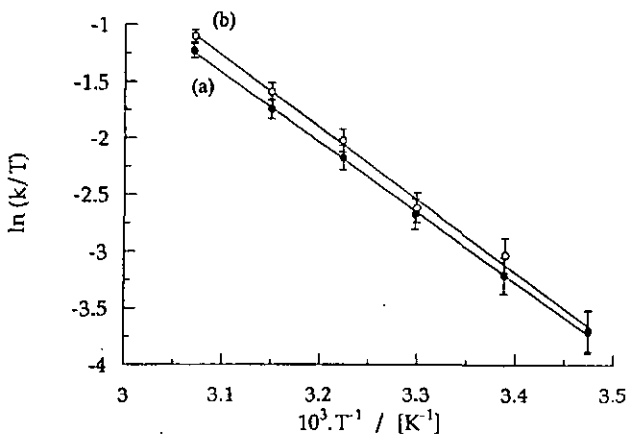


Figure 4.15.: Représentation de Eyring pour l'échange de  $Cu^{2+}$  entre  $[Cu((S,S)\text{-alamp})H_2O]$  (a),  $[Cu((R,R)\text{-alamp})H_2O]$  (b) et le (S)-pdta à pH = 10,0.

$[Cu((S,S)\text{- ou } (R,R)\text{-alamp})H_2O] = 10^{-3} M$ ;  $[(S)\text{-pdta}] = 10^{-2} M$ ;  $[\text{borate}] = 0,2 M$ ;  $I = 0,2 M$ .

Tableau 4.7.: Paramètres d'activation déterminés pour la réaction d'échange de  $Cu^{2+}$  entre le  $\Lambda$ -[Cu((S,S)-alamp) $H_2O$ ] ou le  $\Delta$ -[Cu((R,R)-alamp) $H_2O$ ] et le (S)-pdta.

[tampon] = 0,2 M; I = 0,2 M.

	pH = 5,0 (acétate)		pH = 10,0 (borate)	
	$\Lambda$ -S	$\Delta$ -S	$\Lambda$ -S	$\Delta$ -S
$\Delta H^\ddagger$ / [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	34,9 ± 0,7	37,0 ± 0,9	51,1 ± 1,2	52,8 ± 1,2
$\Delta S^\ddagger$ / [J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	-94 ± 7	-87,0 ± 6	-51 ± 5	-44 ± 4
$\Delta G^\ddagger$ / [kJ.mol <sup>-1</sup> ] à 20°C	62,3	62,6	66	65,8

Les entropies d'activation fortement négatives confirment l'hypothèse d'un mécanisme associatif sur l'ensemble du domaine de pH étudié.

Les données du tableau ci-dessus montrent par ailleurs un phénomène de compensation entre  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$ , tant en milieu acide qu'en milieu basique. A une enthalpie d'activation élevée correspond une entropie d'activation plus positive. Ce phénomène est bien connu pour les réactions de biopolymérisation impliquant des protéines<sup>[33]</sup> et pour les réactions de transfert d'électron<sup>[34, 35]</sup>. D'autre part, les réactions de transfert d'électron entre des métalloprotéines (plastocyanine, plastocyanine mutée, cytochrome C) et une série de complexes formés à partir de dérivés de la N,N'-[(pyridinediyl-2,6)bis(méthylène)]bis[glycine] synthétisée à l'Université de Neuchâtel, montrent le même comportement<sup>[36, 3, 37, 38]</sup>. R. Warmuth et H. Eliás<sup>[11]</sup> sont les seuls à avoir étudié la variation des constantes de vitesse en fonction de la température dans des réactions d'échange de ligand présentant une stéréosélectivité. N'ayant pas mesuré de différence significative entre les paramètres d'activation des deux couples d'énantiomère, les auteurs n'ont pas pu conclure dans ce sens. Ils présentent la stéréosélectivité comme ayant une origine cinétique avec une discrimination de la vitesse lors de l'étape limitante (loi de vitesse analogue à celle de notre système). Dans le cas présent, nous considérons que la stéréosélectivité est faible parce qu'il y a une compensation entre l'enthalpie et l'entropie d'activation. C'est-à-dire que lorsque l'enthalpie d'activation est plus positive pour la réaction avec un énantiomère son entropie d'activation est moins négative, ce qui conduit à une différence d'énergie libre d'activation quasi nulle, d'où une stéréosélectivité faible.



## B) Influence de la température sur la réaction CPP

Les constantes de vitesse ont été déterminées en fonction de la température à pH = 4,0. A l'aide de l'équation reliant la constante de vitesse observée à une constante de vitesse d'ordre deux ( $k_{obs} = K \cdot k_{ech} \cdot [(S)\text{-pdta}]_0$ ) ces dernières ont été calculées sans tenir compte de la catalyse par l'ion acétate; elles sont regroupées dans le tableau 4.8. Ces valeurs ont servi à la réalisation des représentations de Eyring (figure 4.16.) et à la détermination des paramètres d'activation. Ceux-ci sont donnés dans le tableau 4.9.

Tableau 4.8.: Constantes de vitesse de deuxième ordre.

$[Cu((S,S)\text{- ou } (R,R)\text{- promp})H_2O] = 10^{-3} M$ ;  $[(S)\text{-pdta}] = 10^{-2} M$ ;  $[\text{acétate}] = 0,2 M$ ;  $I = 0,2 M$ .

$T / [^{\circ}C] \pm 0,1^{\circ}C$	$k_A / [M^{-1} \cdot s^{-1}]^*$	$T / [^{\circ}C] \pm 0,1^{\circ}C$	$k_A / [M^{-1} \cdot s^{-1}]^*$
15,8	$0,0796 \pm 0,0003$	15,6	$0,0710 \pm 0,0003$
20,2	$0,128 \pm 0,0003$	19,9	$0,1141 \pm 0,0003$
24,9	$0,221 \pm 0,0007$	25,1	$0,1924 \pm 0,0005$
29,8	$0,316 \pm 0,001$	29,8	$0,283 \pm 0,001$
34,6	$0,516 \pm 0,001$	34,8	$0,495 \pm 0,001$
39,5	$0,715 \pm 0,003$	39,6	$0,684 \pm 0,003$
44,5	$1,176 \pm 0,004$	44,7	$1,104 \pm 0,004$
49,6	$1,565 \pm 0,006$	49,8	$1,436 \pm 0,007$

\* valeurs moyenne obtenues sur un minimum de trois mesures par températures

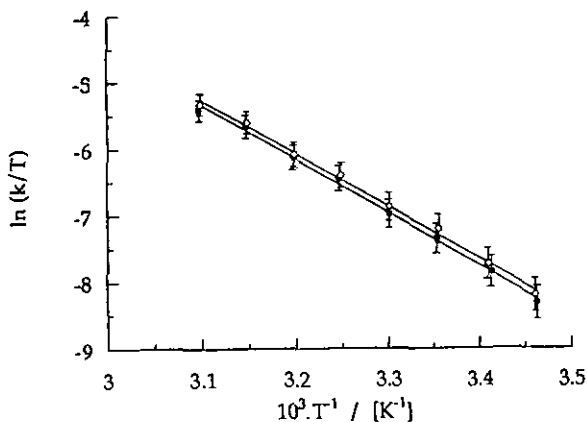


Figure 4.16.: Représentation de Eyring pour l'échange de  $Cu^{2+}$  entre  $[Cu((S,S)\text{-promp})H_2O]$  (●) et  $[Cu((R,R)\text{-promp})H_2O]$  (○) et le (S)-pdta à pH = 4,0.

$[Cu((S,S)\text{- ou } (R,R)\text{- promp})H_2O] = 10^{-3} M$ ;  $[(S)\text{-pdta}] = 10^{-2} M$ ;  $[\text{acétate}] = 0,2 M$ ;  $I = 0,2 M$ .

Tableau 4.9.: Paramètres d'activation déterminés pour la réaction d'échange de ligands entre le  $\Lambda$ -[Cu((S,S)-promp)H<sub>2</sub>O] ou le  $\Delta$ -[Cu((R,R)-promp)H<sub>2</sub>O] et le (S)-pdta à pH 4,0.

[Ac<sup>-</sup>] = 0,2 M; I = 0,2 M.

	$\Lambda$ -S	$\Delta$ -S
$\Delta H^\ddagger$ / [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	66,8 ± 0,7	65,9 ± 0,6
$\Delta S^\ddagger$ / [J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	- 35 ± 4	- 37 ± 4
$\Delta G^\ddagger$ / [kJ.mol <sup>-1</sup> ] à 20°C	77,0	76,8

Une fois de plus, nous constatons que l'entropie est nettement négative, ce qui confirme l'hypothèse d'un mécanisme associatif en milieu acide. Bien qu'il y ait un certain recouvrement des valeurs des paramètres d'activation, on peut admettre qu'un phénomène de compensation entre  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$  existe et conduit comme pour la réaction CAP à une faible stéréosélectivité.

### C) Influence de la température sur la réaction CAC

Les constantes de vitesse ont été déterminées en fonction de la température en milieu acide (pH = 4,2) et en milieu basique (pH = 9,95). Ces pH ont été choisis de manière à tester le système lorsque le ligand cdta est sous la forme protonée H<sub>2</sub>cdta<sup>2-</sup> (pK<sub>a</sub> = 6,15) et sous la forme protonée Hcdta<sup>3-</sup> (pK<sub>a</sub> = 12,4). Le tableau 4.10. regroupe les valeurs des constantes de vitesse de second ordre aux différentes températures. Ces valeurs ont servi à la détermination des paramètres d'activation aux pH 4,2 et 9,95.

Tableau 4.10.: Constantes de vitesse de deuxième ordre. [tampon] = 0,2 M; I = 0,2 M.

pH = 4,2 (acétate)		pH = 9,95 (borate)	
T / [°C] ± 0,1°C	k <sub>d</sub> / [M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]*	T / [°C] ± 0,1°C	k <sub>d</sub> / [M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]*
15,7	1,225 ± 0,005	15,6	0,0253 ± 0,0002
20,4	1,74 ± 0,01	19,9	0,0425 ± 0,001
25,1	2,35 ± 0,01	29,8	0,0897 ± 0,0004
29,7	3,25 ± 0,02	36,7	0,1638 ± 0,0007
34,4	4,34 ± 0,02	42,2	0,268 ± 0,001
39,5	5,47 ± 0,04	50,4	0,542 ± 0,002
44,2	6,97 ± 0,07		
50,2	9,30 ± 0,02		

\* Valeurs moyennes obtenues sur un minimum de trois mesures par température.

Les représentations d'Eyring sont données à la figure 4.17. Elles ont permis la détermination des paramètres d'activation  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$  aux pH 4,2 et 9,95. Le tableau 4.11. regroupe ces différentes valeurs.

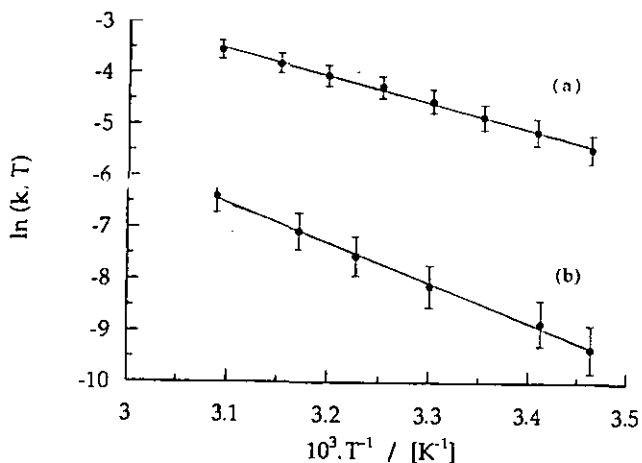


Figure 4.17.: Représentation de Eyring pour l'échange de  $Cu^{2+}$  entre  $[Cu((S,S)\text{-alamp})H_2O]$  et le rac-cdta à pH = 4,2 tampon acétate (a) et à pH = 9,95 tampon borate (b).

$[Cu((S,S)\text{-alamp})H_2O] = 10^{-3} M$ ;  $[\text{rac-cdta}] = 10^{-2} M$ ;  $[\text{Tampon}] = 0,2 M$ ;  $I = 0,2 M$ .

Tableau 4.11.: Paramètres d'activation déterminés pour la réaction d'échange de  $Cu^{2+}$  entre le  $[Cu((S,S)\text{-alamp})H_2O]$  et le rac-cdta.  $[\text{tampon}] = 0,2M$ ;  $I = 0,2M$ .

	pH = 4,2 (acétate)	pH = 9,95 (borate)
$\Delta H^\ddagger / [kJ.mol^{-1}]$	$43 \pm 0,9$	$64 \pm 1,3$
$\Delta S^\ddagger / [J.mol^{-1}.K^{-1}]$	$-94 \pm 8$	$-53 \pm 5$
$\Delta G^\ddagger / [kJ.mol^{-1}]$ à 20°C	70,5	79,5

Les entropies d'activation assez négatives confirment l'hypothèse de mécanismes associatifs sur l'ensemble du domaine pH étudié.

D) L'influence de la température sur les réactions NAP et NPP n'a pas été étudiée.

E) Comparaison des paramètres d'activation entre les systèmes réactionnels CAP, CPP et CAC

L'ensemble des paramètres d'activation obtenus pour les réactions CAP, CPP et CAC est regroupé au tableau 4.12.

Tableau 4.12.: Paramètres d'activations des diverses réactions.

Réaction	pH	$\Delta S^\ddagger$ / [J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ / [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
CAP	5,0	- 90,5 ± 7*	36 ± 0,9*
	10,0	- 47,5 ± 5*	52 ± 1,2*
CPP	4,0	- 36 ± 4*	66,4 ± 0,7*
CAC	4,2	- 94 ± 8	43 ± 0,9
	9,95	- 53 ± 5	64 ± 1,3

\* moyenne des valeurs obtenues pour chaque énantiomère

Nous constatons que pour toutes les réactions l'entropie d'activation est négative.

Pour les réactions CAP et CAC, aux erreurs expérimentales-près les entropies d'activation sont identiques tant en milieu acide qu'en milieu basique. Par contre, celle de la réaction CPP est nettement moins négative (en milieu acide).

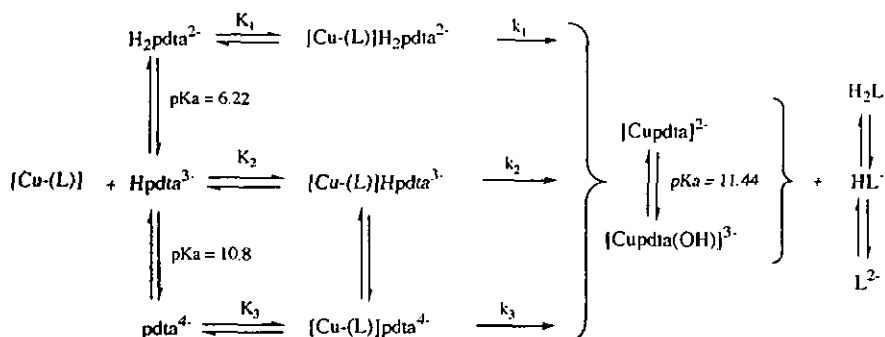
Quant à l'enthalpie d'activation, si nous comparons les systèmes réactionnels CAP et CAC, nous remarquons qu'elle est plus grande d'environ 20% pour la réaction CAC quelque soit le milieu. L'enthalpie d'activation obtenue pour la réaction CPP en milieu acide est comparable à celle obtenue en milieu basique pour la réaction CAC.

Une discussion sur l'influence des paramètres d'activation des différents systèmes réactionnels sur les mécanismes dont la structure des complexes ternaires est donnée aux paragraphes 4.6.1 et 4.6.2.

### 4.5 Schéma réactionnels

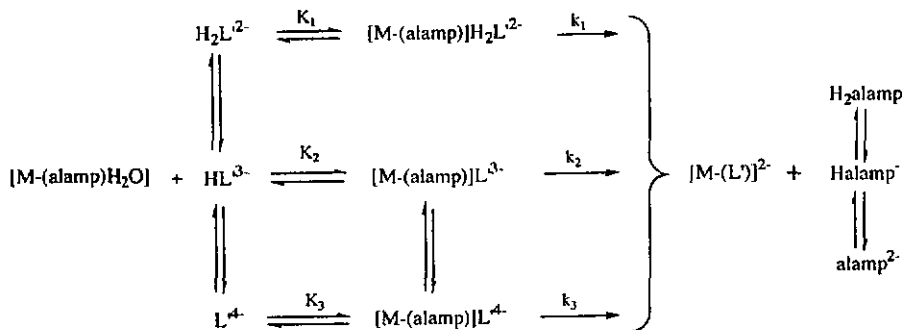
Au vu de l'ensemble des résultats expérimentaux, les schéma représentant les divers chemins réactionnels pour obtenir le complexe  $[M(L')^2]$  sont proposés:

A) schéma réactionnel pour les systèmes réactionnels CAP et CPP



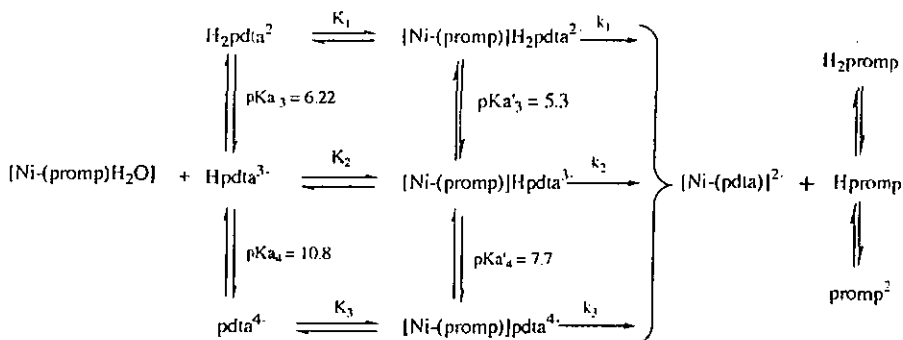
Avec L = alamp ou promp

B) schéma réactionnel pour les systèmes réactionnels CAC et NAP



M =  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$  et L' = pdta ou cdta

## C) schéma réactionnel pour le système réactionnel NPP



Afin de déterminer les constantes de vitesse du second ordre relatives à chacune des espèces protonées du ligand  $L'$  à tous pH, l'équation (4-25) a été modifiée comme suit:

$$K_{\text{obs}} = k_1^* \cdot [\text{H}_2\text{L}'^{2-}] + k_2^* \cdot [\text{HL}'^{3-}] + k_3^* \cdot [\text{L}'^{4-}] \quad (4-27)$$

Où  $k_1^* = K_1 \cdot k_1$ ,  $k_2^* = K_2 \cdot k_2$  et  $k_3^* = K_3 \cdot k_3$

$$\text{Sachant que } K_{a_3} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{L}'^{2-}]} \cdot \frac{[\text{HL}'^{3-}]}{[\text{L}'^{4-}]} \quad \text{et} \quad K_{a_4} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HL}'^{3-}]} \cdot \frac{[\text{L}'^{4-}]}{[\text{L}'^{4-}]}$$

L'équation (4-27) est exprimée uniquement en fonction de la concentration initiale en  $L'$  et du pH.

$$k_{\text{obs}} = [L']_0 \left\{ k_1^* \left( 1 + \frac{K_{a_3}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a_3} K_{a_4}}{[\text{H}^+]^2} \right)^{-1} + k_2^* \left( 1 + \frac{K_{a_4}}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_3}} \right)^{-1} + k_3^* \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_4}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_3} K_{a_4}} \right)^{-1} \right\}$$

A l'aide de cette expression (4-27') et du tableur Excel, les variations de  $\log k_{\text{obs}}$  en fonction du pH ont été simulées. Les valeurs de  $k_1^*$ ,  $k_2^*$  et  $k_3^*$  ont été ajustées jusqu'à ce que les valeurs calculées se superposent visuellement aux valeurs observées. Les simulations sont représentées par les traits continus sur chaque courbe (figures 4.4.,

4.5. et 4.6.). Il n'a été possible d'ajuster ces valeurs que si nous admettions pour certaines réactions des équilibres supplémentaires correspondant à la perte d'un ion  $H^+$  dans les complexes ternaires comme indiqué dans les schéma réactionnels. En admettant que dans chaque domaine de pH considéré le(s) chemin(s) réactionnel(s) supplémentaire(s) limite(nt) la vitesse, la forme de l'expression de  $k_{obs}$  ne change pas. Seul  $Ka_3$  devient  $Ka'_3$  et/ou  $Ka_4$  devient  $Ka'_4$  définis par les relations suivantes:

$$Ka'_3 = \frac{[M(L)HL^{3-}] \cdot [H^+]}{[M(L)]H_2L^{2-}} \quad \text{et} \quad Ka'_4 = \frac{[M(L)L^{4-}] \cdot [H^+]}{[M(L)]HL^{3-}}$$

Le tableau 4.13. regroupe les produits des constantes de vitesse de second ordre et des constantes de formation des différents complexes ternaires pour les différentes formes protonées de  $H_4L'$ , déterminés par ajustement visuel des constantes de vitesse observées en fonction du pH.

Tableau 4.13.: Produits  $K_x.k_x / [M^1.s^{-1}]$  déterminés par simulation des constantes de vitesse observées.

		$pKa'_3$	$pKa'_4$	$K_1.k_1$	$K_2.k_2$	$K_3.k_3$
[Cu((R,R)-alamp)] + (S)-pdta	valeur	6,4	8,85	28,4*	0,6	10,5
	sensibilité		8,7 - 8,95	26,5 - 32,2	0,4 - 0,8	10,2 - 10,65
[Cu((S,S)-alamp)] + (S)-pdta	valeur	6,4	8,85	44,2*	0,95	9,3
	sensibilité		8,7 - 8,95	40,2 - 47,1	0,7 - 1,1	9 - 9,45
[Cu((S,S)-prompp)] + rac-pdta	valeur	6,1	7,6	0,12	0,87	0,031
	sensibilité		7,45 - 7,75	0,1 - 0,13	0,8 - 0,95	0,028 - 0,035
[Cu((S,S)-alamp)] + rac-cdta	valeur	6,15	11,8	2,1	0,028	0,5
	sensibilité		11,6 - 12,05	2,0 - 2,15	0,023 - 0,033	0,3 - 0,7
[Ni((S,S)-alamp)] + rac-pdta	valeur	6,05	10,65	0,3	0,02	0,08
	sensibilité	5,9 - 6,1	10,4 - 10,8	0,28 - 0,32	0,018 - 0,021	0,07 - 0,095
[Ni((S,S)-prompp)] + rac-pdta	valeur	5,3	7,7	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
	sensibilité	5,1 - 5,6	7,6 - 7,8	$7,2 \cdot 10^{-5}$ - $8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$ - $1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$ - $2,1 \cdot 10^{-6}$

\* Valeurs où les phénomènes catalytiques ont été corrigés.

N.B.: La sensibilité de l'ajustement représente l'intervalle de valeur dans lequel un paramètre peut varier sans que la courbe simulée ne touche plus une partie au moins des valeurs observées.

## 4.6 Discussions

### 4.6.1 Comparaison des systèmes CAP et CPP

Si nous comparons les structures des complexes  $[Cu(alamp)H_2O]$  et  $[Cu(promp)H_2O]$  (voir introduction) nous constatons qu'ils ne diffèrent l'un de l'autre que par le fait que les atomes d'azote dans le complexe  $[Cu(alamp)H_2O]$  portent chacun un atome d'hydrogène alors que dans le complexe  $[Cu(promp)H_2O]$  ils portent chacun une chaîne carbonée formant un cycle.

Cette différence implique deux choses:

- le complexe  $[Cu(alamp)H_2O]$  est capable de former des liaisons hydrogène
- le complexe  $[Cu(promp)H_2O]$  offre un encombrement stérique plus important vis-à-vis d'une attaque sur l'atome central de cuivre mais ne peut pas former de liaison hydrogène.

Le fait que c'est en milieu acide que la réaction CAP est la plus rapide montre l'importance des groupements N-H des deux ligands (alamp et pdta) dans la stabilisation de l'intermédiaire. Nous proposons donc que le complexe  $[Cu(alamp)]$  forme en milieu acide avec le ligand pdta quatre liaisons hydrogène comme montré sur la figure 4.17. Plusieurs exemples de complexes de  $Cu^{2+}$  dimérisés par des liaisons hydrogènes sont bien connus dans la littérature<sup>[39, 40, 41]</sup>, ils témoignent d'une certaine stabilisation des complexes par des liaisons hydrogènes sur des atomes d'oxygène coordonnés. Puisque dans la réaction CPP l'entropie d'activation est plus de deux fois moins négative que dans la réaction CAP (tableau 4.12.), nous proposons que le complexe ternaire de la réaction CPP soit formé par seulement deux liaisons hydrogènes en milieu acide (figure 4.18.).



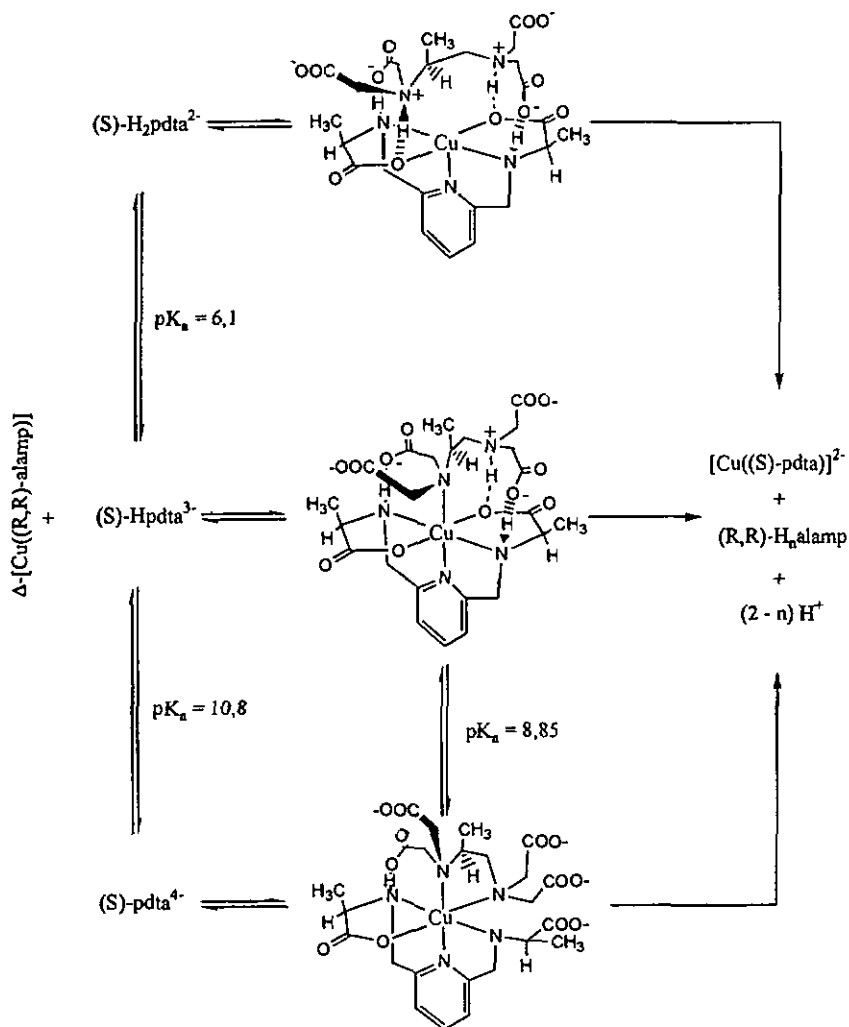


Figure 4.17.: Proposition des structures des complexes ternaires lors de la réaction CAP.

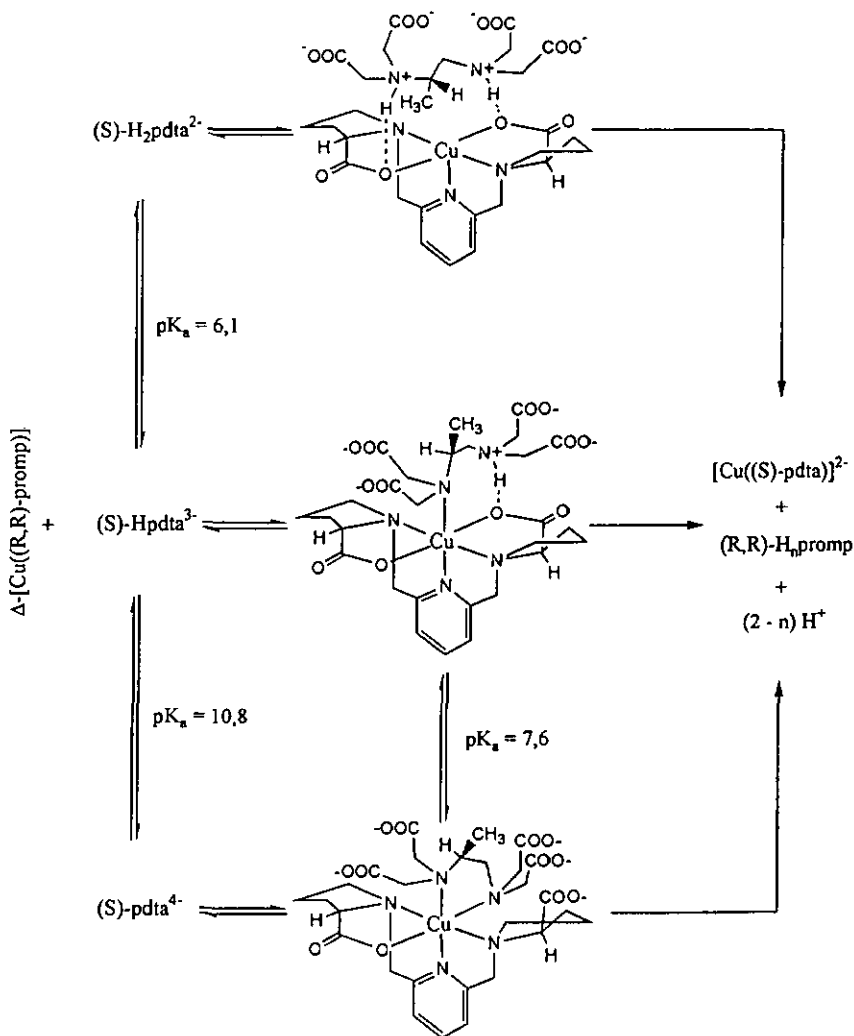


Figure 4.18.: Proposition des structures des complexes ternaires lors de la réaction CPP.

D'autre part, Scheiner<sup>[42]</sup> a montré que l'angle formé par les liaisons hydrogène avant le transfert d'un proton entre une amine et un groupement carboxylique, provoque une différence de la stabilité relative du système jusqu'à  $126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La différence d'enthalpie d'activation observée pour les deux énantiomères de  $[\text{Cu}(\text{alamp})]$  dans la réaction CAP serait donc due à une faible variation des angles des liaisons hydrogènes lors de la formation des intermédiaires (figure 4.19.). Lors de la réaction CPP en milieu acide, il n'y a que deux liaisons hydrogènes formées; il en résulte une moins grande tension que dans l'intermédiaire de CAP malgré les pentacycles supplémentaires du ligand promp. Les angles formés par les liaisons hydrogène dans les complexes ternaires des deux énantiomères seraient quasiment identiques et conduiraient à une différence d'enthalpie d'activation très faible. Ce phénomène expliquerait que la stéréosélectivité est plus importante dans la réaction CAP par rapport à celle observée avec le complexe  $[\text{Cu}(\text{promp})]$  en milieu acide.

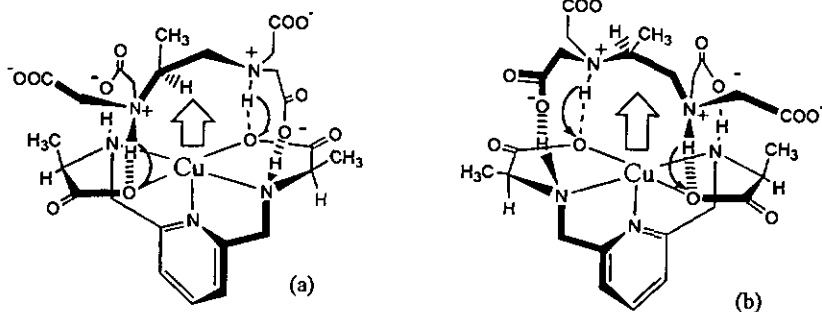


Figure 4.19.: Structures possibles des complexes ternaires  $\Delta$ - $[\text{Cu}((\text{R},\text{R})\text{-alamp})](\text{S})\text{-H}_2\text{pdt}^{2-}$  (a) et  $\Lambda$ - $[\text{Cu}((\text{S},\text{S})\text{-alamp})](\text{S})\text{-H}_2\text{pdt}^{2-}$  (b).

Ces structures permettant d'imaginer qu'à partir de cette cage, le  $\text{Cu}^{2+}$  peut glisser du ligand  $\text{alamp}$  au ligand  $\text{H}_2\text{pdta}^{2-}$  et simultanément en sens inverse les deux protons de  $\text{H}_2\text{pdta}^{2-}$  formant les liaisons hydrogène basculent vers le ligand  $\text{alamp}^{2-}$ . Cet échange concerté permet de garder une charge locale nulle pendant l'échange. Ce mécanisme en une seule étape (après la perte de  $\text{H}_2\text{O}$  par le complexe), montrerait une faible enthalpie d'activation (comme observé:  $\Delta H^\ddagger = 36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) car l'ion cuivrique ne passerait pas par une étape de solvatation/désolvatation. Ce mécanisme à faible dépense d'énergie, devrait être assez semblable à ceux que la nature utilise. Un mécanisme similaire est décrit pour la réaction de formation du  $\text{BeSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à partir de l'aquacomplexe de béryllium  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  où la première étape est la formation d'une paire d'ions  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  suivie d'un «saub» de  $\text{Be}^{2+}$  vers le groupe sulfate sans désolvatation. La figure 4.20, montre une représentation de ce mécanisme<sup>[43, 44]</sup>.

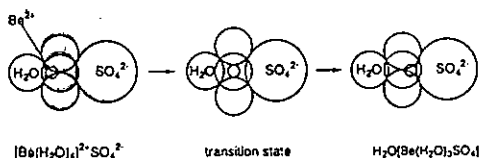


Figure 4.20.: Model représentant la substitution de  $\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{SO}_4^{2-}$  sur le complexe  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

Excepté cet exemple d'un système réactionnel assez différent, le type de mécanisme en une seule étape concertée n'est pas décrit dans la littérature, habituellement les auteurs proposent pour des transferts d'ions entre des ligands multidentés des substitutions en plusieurs étapes où les intermédiaires possèdent des groupements pendillants<sup>[45, 27, 46, 47]</sup>.

#### 4.6.2 Comparaison entre les systèmes réactionnels CAP et CAC

Au paragraphe 4.6.1., nous avons étudié l'influence de la modification du complexe de départ sur la stéréosélectivité des réactions d'échange de  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans ce paragraphe-ci, nous étudions l'influence de l'encombrement stérique du ligand receveur sur la stéréosélectivité de la réaction.

Comme cela est décrit au paragraphe 1.2.2., la différence principale entre les ligands pdta et cdta est que contrairement à pdta, le cycle du cdta ne permet la rotation autour de la liaison carbone-azote que d'un seul groupement iminoacétate<sup>[45, 48]</sup>. Cette rigidité permet d'expliquer la plus grande stéréosélectivité observée pour la réaction avec le ligand cdta.

La formation de l'intermédiaire hétérochiral  $\Delta$ -[Cu((R,R)-alamp)(S)-H<sub>2</sub>pdta<sup>2-</sup> (figure 4.20.) conduit à deux «conformères» en équilibres. Cet équilibre est déplacé vers le complexe ternaire où l'effet stérique est le plus faible c'est-à-dire où le CH<sub>3</sub> du ligand pdta est orienté vers l'extérieur du complexe. Les conformères du complexe ternaire homochiral  $\Lambda$ -[Cu((S,S)-alamp)(S)-H<sub>2</sub>pdta<sup>2-</sup> ne provoque pas d'effet stérique important car le CH<sub>3</sub> du ligand pdta n'est jamais orienté vers le cycle formé par la liaison hydrogène quelque soit le conformère envisagé. Cette différence entre ces deux énantiomères expliquerait pourquoi c'est le couple réactionnel homochiral ( $\Lambda$ -S) qui est le plus rapide.

Lors des réactions CAC, la stéréosélectivité est plus importante car le complexe ternaire hétérochiral  $\Lambda$ -[Cu((S,S)-alamp)(R,R)-H<sub>2</sub>cdta<sup>2-</sup> (équivalent au point de vue du type d'encombrement stérique à la paire réactionnelle hétérochirale  $\Delta$ -[Cu((R,R)-alamp)(S)-H<sub>2</sub>pdta<sup>2-</sup>) n'a pas la possibilité de former un conformère moins tendu (figure 4.20.).

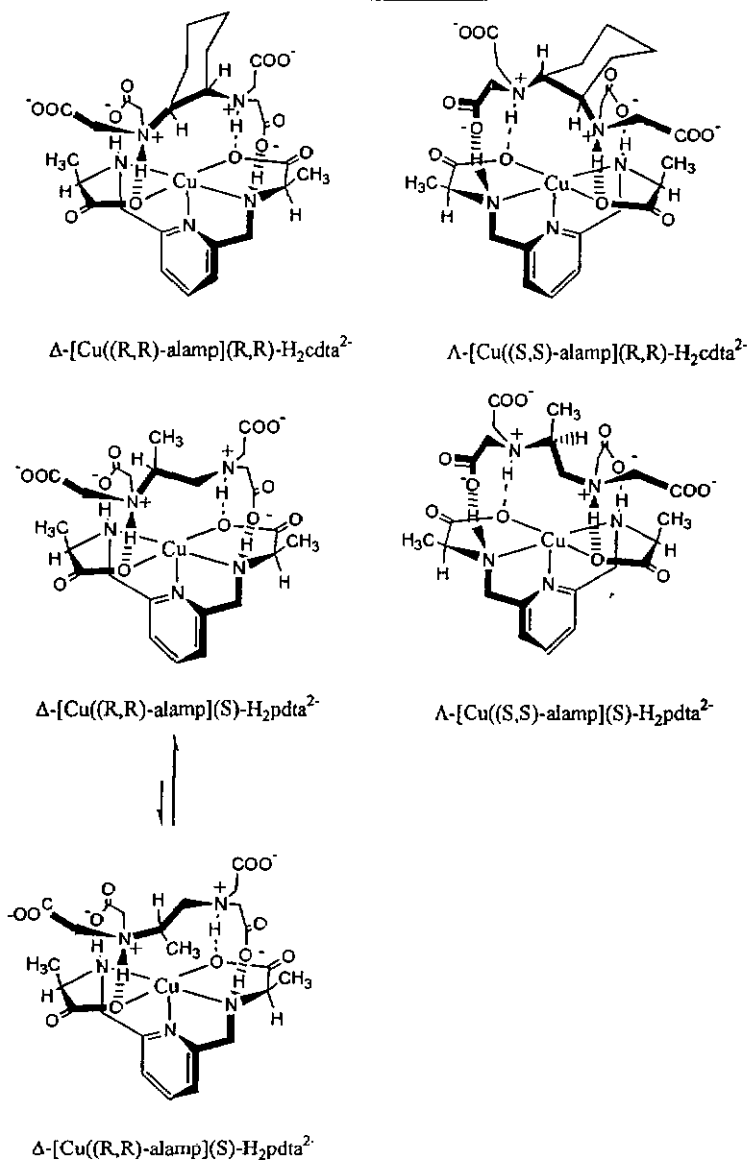


Figure 4.20.: Proposition des structures des divers complexes ternaires des réactions CAP et CAC en milieu acide.

En augmentant le pH dans la réaction CAP la stéréosélectivité change de signe (figure 4.7.) tandis que celle de la réaction CAC diminue jusqu'au pH maximum mesuré. Le  $pK_a'_{4\text{cdta}}$  de cdta est nettement plus élevé que celui de pdta ( $pK_a'_{4\text{cdta}} = 11,8$  et  $pK_a'_{4\text{pdta}} = 8,85$ ). Il est donc raisonnable de penser que la stéréosélectivité dans la réaction CAC, change de signe à un pH plus élevé que ceux auxquels nous avons effectué des mesures. Nous pouvons donc dire que le comportement des deux systèmes vis-à-vis de la stéréosélectivité est tout à fait semblable.

En comparant les paramètres d'activation des systèmes CAP et CAC (tableau. 4.12.), on constate qu'aux erreurs expérimentales-près il n'y a pas de différence d'entropie d'activation tant en milieu acide qu'en milieu basique. D'autre part, quelque soit le pH, l'enthalpie d'activation est environ 20% plus importante pour les réaction avec le ligand cdta que pour celles où le ligand pdta est le réactif. Ces comparaisons montre bien que pour un mécanisme similaire un facteur enthalpique plus élevé rend la réaction plus lente mais plus stéréosélective.

#### 4.6.3 Comparaison entre les systèmes réactionnels CAP et CPP d'une part et NAP et NPP d'autre part.

Aux paragraphes précédents, l'influence des ligands sur la stéréosélectivité des réactions d'échange de  $\text{Cu}^{2+}$  ont été étudiées. Dans ce paragraphe-ci, nous étudions l'influence de l'ion métallique sur tous les paramètres de la réaction d'échange.

L'allure des profils pH du  $\log k_{\text{obs}}$  sont les mêmes pour les systèmes réactionnels CAP et NAP d'une part et pour les systèmes CPP et NPP d'autre part. Le seul fait marquant est la forte diminution des vitesses des réactions lorsque l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  est l'atome central. Ce phénomène peut être dû au coût énergétique plus important pour perdre la molécule d'eau de la sixième position de coordination avant tout transfert de cation. L'étude de la réaction d'échange de tétrapentamine avec des acides aminocarboxyliques autour du  $\text{Ni}^{2+}$  a montré que l'étape limitante est aussi la perte de la molécule d'eau de la sixième

position<sup>[49]</sup>, tout comme Rorabacher et Margerum<sup>[8]</sup> l'ont conclu dans leur travaux. Dans le cas des complexes octaédriques du  $Cu^{2+}$  (structure électronique  $d^9$ ) l'effet Jahn Teller permet de perdre facilement la molécule d'eau<sup>[50]</sup> et de ce fait rend cette réaction plus rapide que celle avec le nickel.

#### 4.6.4 Discussion finale

L'observation de la stéréosélectivité dans toutes ces réactions a montré qu'elles procèdent toutes par mécanismes associatifs.

Les interactions dites secondaires telles que la formation de liaisons hydrogène et l'effet stérique influence grandement la vitesse et la stéréosélectivité des réactions. Un autre facteur important est la facilité de perdre la molécule d'eau.

La présence d'atomes d'hydrogène sur les azotes des groupements amines du ligand alamp a permis de détecter le mécanisme concerté. Il pourrait être un modèle dans le cas de réactions de transfert d'ions métalliques dans un système naturel.



## 5. Conclusions générales

Ce travail a démontré que la mesure de l'intensité du signal CD permet la détermination de diverses constantes de complexes optiquement actifs et que la mesure de la stéréosélectivité permet aisément la détermination des mécanismes associatifs.

Lors des réactions de racémisation, les systèmes réagissent par des mécanismes associatifs quelque soit le pH auquel elles se déroulent. En milieu acide, le complexe [Cu(promp)] réagit aussi par un mécanisme dissociatif. Aux pH inférieurs à 4, l'espèce tétracoordonnée [HCu(promp)]<sup>+</sup> existe et devrait être l'espèce réactionnelle qui réagit de façon dissociative. Pour la réaction de racémisation de [Cu(alamp)], il n'est pas possible d'exclure que la variation du profil pH de  $\log k_{\text{obs}}$  aux pH supérieurs à 5 soit due à une catalyse par les ions OH<sup>-</sup>. D'autre part, en milieu acide le complexe [Cu(alamp)] et le ligand alamp portent des atomes d'hydrogènes sur leur atomes d'azote aminiques, ce qui offre la possibilité de former des liaisons hydrogènes. L'existence de [HCu(promp)]<sup>+</sup> et la possibilité de former des liaisons hydrogène pour la racémisation de [Cu(alamp)] sont les caractéristiques qui imposent une différence de type de mécanisme lors des racémisations de [Cu(alamp)] et de [Cu(promp)].

Quelque soit le système réactionnel étudié dans les réactions d'échange de cations bivalents entre des ligands pentadentés optiquement actifs et des ligands de type diaminotétracarboxylate optiquement actifs, une stéréosélectivité est observée et permet de déduire que le système étudié procède par un mécanisme associatif.

La comparaison des systèmes réactionnels CAP et CPP a montré l'importance des liaisons hydrogènes lors de la formation des complexes ternaires et a permis de proposer un transfert du Cu<sup>2+</sup> de façon concertée, c'est-à-dire que le Cu<sup>2+</sup> peut glisser du ligand alamp au ligand H<sub>2</sub>pdta<sup>2-</sup> et simultanément en sens inverse les deux protons de H<sub>2</sub>pdta<sup>2-</sup> formant les liaisons hydrogène basculent vers le ligand alamp<sup>2-</sup>. Cet échange concerté permet de garder une charge locale nulle pendant l'échange. Ce

mécanisme en une seule étape (après la perte de H<sub>2</sub>O par le complexe), montrerait une faible enthalpie d'activation (comme observé:  $\Delta H^\ddagger = 36 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) car l'ion cuivrique ne passerait pas par une étape de solvation/désolvation.

La comparaison des systèmes réactionnels CAP et CAC, montre que les mécanismes sont en tous points similaires. La plus grande stéréosélectivité observée dans la réaction CAC est due à une enthalpie d'activation 20% plus élevée; enthalpie d'activation qui rend aussi la réaction plus lente.

Les réactions analogues avec le Ni<sup>2+</sup> (NAP et NPP) ont montré des profils  $\log k_{\text{obs}}$  en fonction du pH similaires mais dont les vitesses sont beaucoup plus lentes. Ce phénomène est dû au coût énergétique plus important pour perdre la molécule d'eau de la sixième position de coordination avant le transfert de cation. L'énergie a fournir est plus faible pour les complexes de cuivre grâce à l'effet Jahn-Teller c'est pourquoi leur réactions sont plus rapides.

## Bibliographie

- [1] D. M. Templeton, *J. Biol. Chem.*, **265**, 21764, 1990.
- [2] W. Kaim and B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of life*, John Wiley, Chichester, 1994.
- [3] L. Verardo, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1996
- [4] A.-M. Albrecht-Gary, T. Palanche-Passeron, N. Rochel, C. Hennard et M. A. Abdallah, *New J. Chem.*, **19**, 105, 1995.
- [5] J. M. Guss, H. D. Bartunik et H. C. Freeman, Accuracy and precision in protein structure analysis: restrained least-squares refinement of the structure of poplar plastocyanin at 1.33 Å resolution, *Acta Cryst.*, **B48**, 790, 1992.
- [6] D. W. Margerum, J. D. Carr, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1639, 1966.
- [7] D. W. Margerum, J. D. Carr, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1645, 1966.
- [8] D. B. Rorabacher, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **3**, 382, 1964.
- [9] D. C. Olson, D. W. Margerum, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 297, 1963.
- [10] A. A. Kurganow, T. M. Ponomarewa, W. A. Dawankow, *Dokl. Akad. Nank. SSSR*, **293**, 623, 1986.
- [11] R. Warmuth and H. Elias, *Inorg. Chem.*, **30**, 5027, 1991.
- [12] F. P. Dwyer and F. Garvan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2610, 1961.
- [13] A. G. Lappin, M. C. M. Laradjiera et R. D. Peacock, *Inorg. Chem.*, **22**, 786, 1983.
- [14] A. G. Lappin, D. P. Marton, P. Osvath et R. A. Masurak, *Inorg. Chem.*, **27**, 1863, 1988.
- [15] D. P. Marton, P. Osvath, A. G. Lappin, M. C. M. Laradjiera, R. D. Peacock et G. Eingebrot, *Inorg. Chem.*, **24**, 4693, 1985.
- [16] D. P. Marton, P. Osvath et A. G. Lappin, *Inorg. Chem.*, **26**, 3094, 1987.
- [17] A. Von Zelewski et P. Hayoz, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 5165, 1992.
- [18] P. Poussaz, K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 796, 1984.

- 
- [19] P. Pousaz, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1982.
- [20] J.-J. Sauvain, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1990.
- [21] C. K. Jorgensen, *Inorganic Complexes*, p. 114 et suivantes, Academic Press, London et New York, 1963.
- [22] H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, *3*, 107, 1935.
- [23] H. Eyring, *Chem. rev.*, *17*, 65, 1935.
- [24] P. Dwyer and F. Garvan, *J. Amer. Chem. Soc.*, *81*, 2955, 1959.
- [25] P. Dwyer and F. Garvan, *Inorg. Chem.*, *83*, 2614, 1961.
- [26] P. Dwyer and F. Garvan, *Inorganic Syntheses*, *13*, 195, 1972.
- [27] P. Reinbold and K. Pearson, *Inorg. Chem.*, *Vol. 9*, 2325, 1970.
- [28] Arthur E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, *1*, 204, Plenum Press, New York, 1974.
- [29] Arthur E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, *1*, 141, Plenum Press, New York, 1974.
- [30] Arthur E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, *1*, 212, Plenum Press, New York, 1974.
- [31] Arthur E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, *1*, 236, Plenum Press, New York, 1974.
- [32] M. Meyer, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1995.
- [33] R. Lumry, S. Rajender, *Biopolymers*, *9*, 1125, 1970.
- [34] F.A. Armstrong, R.A. Henderson, A.G. Sykes, *J. Amer. Chem. Soc.*, *101*, 6912, 1979.
- [35] J.V. McArdle, C.L. Coyle, H.B. Gray, G.S. Yoneda, R.A. Holwerda, *J. Amer. Chem. Soc.*, *99*, 2484, 1977.
- [36] K. Bernauer, J.-J. Sauvain, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 353, 1988.
- [37] C. Nusbaumer, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1996.
- [38] P. Jauslin, thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1994.

- 
- [39] J. A. Bertrand, T.D. Black, P. Gary Eller, F. T. Helm, Rizwan Mahmood, *Inorg. Chem.*, *Vol. 15*, 2965, 1976.
- [40] J. A. Bertrand, Etsuko Fujita, D.G. VanDerveer, *Inorg. Chem.*, *19*, 2022, 1980.
- [41] N. Arulsamy, J. Glerup, D.J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, *33*, 2066, 1994.
- [42] Steve Scheiner, *Acc. Chem. Res.* *27*, 402, 1994.
- [43] H. Strehlow, and W. Knocke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* *73*, 427, 1969.
- [44] H. Strehlow, *Rapid Reactions in solution*, VCH, Weinheim, 1992.
- [45] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, p. 219 et références s'y rapportant, VHC Weinheim, 2nd edn., 1991.
- [46] J. D. Carr, R.A. Libby, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, *6*, 1083, 1967.
- [47] D. W. Margerum, G. R. Cayley, D.C. Weaterburn and G. K. Pagenkopf, *Coordination Chemistry Vol. 2*, Chap. 1, A.E. Martell (ed), Washington, 1978.
- [48] D. W. Margerum, T. J. Bydalek, *Inorg. Chem.*, *2*, 683, 1963.
- [49] K. Kurmar, P. C. Nigam, *Inorg. Chem.*, *20*, 1623, 1981.
- [50] S. F. Lincoln, A. E. Merbach, *Advances in Inorganic Chemistry*, *42*, 33, Academic Press, San Diego, 199.
- [51] H. Irving, R.J.P. Williams, *Nature* *162*, 746, 1948.

## Annexe 2-1

pH	$m^\circ$ (728.5nm)	$m^\circ$ (750nm)	a (750nm)	$\log(a/(1-a))$
3.63	-298.1	-337.3		
9.935	-269.39	-308.6	0.05	-1.2788
10.635	-226.13	-263.8	0.13	-0.82558
10.912	-184.17	-222.4	0.21	-0.57541
11.166	-138.58	-171.29	0.29	-0.38886
11.415	-71.33	-99.6	0.41	-0.15807
11.87	55.417	33.6	0.64	0.24988
12.408	145	127.6	0.8	0.60206
13.038	210.81	198.13	0.92	1.0607
pH	$m^\circ$ (713.5nm)	$m^\circ$ (750.5nm)	a (713.5nm)	$\log(a/(1-a))$
3.905	-276.7	-330.55		
9.93	-273.1	-323.47		
10.664	-221.7	-271.26	0.106	-0.92603
10.902	-180	-229	0.187	-0.63825
11.216	-103.6	-150.26	0.335	-0.29778
11.327	-42.8	-88.99	0.452	-0.083642
11.627	91.12	44.55	0.711	0.26097
11.926	151.8	105.7	0.829	0.556
12.251	184.1	139.46	0.891	0.91245
12.523	202.1	158.68	0.926	1.0974
12.842	217	175.02	0.955	1.3268
12.938	228.9	182.83	0.978	1.6479
13.541	235.3	195		

## Annexe 2-2

pH	$\log(a/(1-a))$	$m^\circ$ (562.5nm)	$m^\circ$ (540.5nm)
1.386		35.44	41.17
1.5		37.32	42.55
1.59	-0.41	44.03	46.98
1.7	-0.25	49.36	51.06
1.85	-0.08	55.2	55.69
2.04	0.08	61.46	60.76
2.22	0.33	69.97	66.33
2.45	0.6	77.87	71.99
2.88	1.1	86.03	77.45
3.39	1.95	90.11	79.91
4.029		90.75	80.32
10.24		90.82	80.37

Annexe 3-1: Valeurs observées et calculées de la racémisation de  $[\text{Cu}-(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]$ 

pH	k obs	log kobs	log kcalc	tampon
3.4	0.00296	-2.5287	-2.6517	Chloroacétate
3.5	0.00312	-2.5058	-2.6502	Chloroacétate
4	0.00161	-2.7932	-2.6348	acétate
4.5	0.00241	-2.618	-2.5893	acétate
5	0.00247	-2.6073	-2.4706	acétate
5.5	0.0057	-2.2441	-2.2261	acétate
6	0.0136	-1.8665	-1.854	Phosphate
6.15	0.0205	-1.6882	-1.725	Phosphate
6.55	0.0515	-1.2882	-1.3603	Phosphate
6.8	0.0909	-1.0414	-1.1247	Phosphate
7.05	0.1347	-0.87063	-0.8885	Phosphate
7.4	0.2524	-0.59791	-0.565	Phosphate
7.7	0.4343	-0.36221	-0.3033	Phosphate
8	0.5839	-0.23366	-0.0639	Borate
8.3	1.2905	0.11076	0.1548	Borate
8.6	2.65	0.42325	0.377	Borate
8.9	4.902	0.69037	0.6295	Borate
9.2	8.347	0.92153	0.8874	Borate
9.5	11.2	1.0492	1.0983	Borate
9.8	16.2	1.2095	1.2413	Borate
10.1	24.5	1.3892	1.3268	Borate
10.4	18.8	1.2742	1.3842	Borate

Annexe 3-2: Valeurs observées et calculées de la racémisation de  $[\text{Cu}-(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]$ 

[H <sup>+</sup> ]	pH	kobs	log(kobs)	kcalc	log(kcalc)
7.94E-05	4.1	0.0002881	-3.54045674	0.000301843	-3.52021903
3.16E-05	4.5	0.00013333	-3.87507212	0.000132673	-3.87721647
1.68E-05	4.775	9.32E-05	-4.03059341	7.99E-05	-4.09745373
5.62E-06	5.25	4.04E-05	-4.39377991	4.01E-05	-4.3967796
2.00E-06	5.7	2.87E-05	-4.54264805	2.72E-05	-4.56542047
3.55E-07	6.45	2.53E-05	-4.597034	2.17E-05	-4.66393548
8.91E-08	7.05	2.26E-05	-4.64617991	2.20E-05	-4.65839107
3.16E-08	7.5	3.28E-05	-4.48355718	2.47E-05	-4.60695035
7.94E-09	8.1	3.81E-05	-4.41890408	3.81E-05	-4.41929893
2.51E-09	8.6	0.0000769	-4.11407366	7.47E-05	-4.1268543
8.91E-10	9.05	0.0001582	-3.80079352	0.000159217	-3.79800978
2.82E-10	9.55	0.00035999	-3.44370956	0.000361244	-3.44219966
2.00E-10	9.7	0.00055933	-3.25233189	0.000447855	-3.34886275
8.51E-11	10.07	0.00060643	-3.21721932	0.000691953	-3.1599234
5.01E-11	10.3	0.00059633	-3.22451334	0.000840484	-3.07547056
3.55E-11	10.45	0.00092038	-3.03603283	0.000925734	-3.03351377
2.00E-11	10.7			0.001039572	-2.98314553
1.26E-11	10.9			0.001104926	-2.95666671
7.94E-12	11.1			0.001150942	-2.93894639
5.01E-12	11.3			0.001182166	-2.92732135
3.16E-12	11.5			0.001202824	-2.91979801
2.00E-12	11.7			0.001216262	-2.91497294
1.26E-12	11.9			0.001224908	-2.91189658

```

10 CLS:PRINT
20 PRINT
30 PRINT "      Programme 'Repartns\Gilet.Bas'"
40 PRINT "      *****"
50 PRINT "      * Program to calculate the equilibrium between          *"
60 PRINT "      * Cu(II) and two optically active multidentate ligands  *"
70 PRINT "      *                                                         *"
80 PRINT "      * (PhD thesis of M.-F Gilet 1997                          *"
90 PRINT "      *****"
100 PRINT
110 PRINT
120 PRINT"          K. Bernauer
130 PRINT
140 LOCATE 23,10
150 PRINT "      press any key          "
160 A$ = INKEY$
170 IF A$ = "" THEN 160
180 CLS:PRINT
190 PRINT
200 PRINT "      The programm takes into account the stability constants  "
210 PRINT "      of the two copper complexes and two proton dissociation  "
220 PRINT "      constants of each ligand          "
230 PRINT
240 PRINT "      to start calculations the stability and acidity constants "
250 PRINT "      as well as the different concentrations have to be intro- "
260 PRINT "      duced. The constants can be selected from the following  "
270 PRINT "      table          "
280 PRINT
290 LOCATE 23,10
300 PRINT "      press any key  "
310 A$ = INKEY$
320 IF A$ = "" THEN 310
330 CLS: PRINT
340 PRINT"          ALAMP  PROMP  PDTA  CDTA  "
350 PRINT
360 PRINT"      Ka1      5.75-09  4.68-10  6.06-07  7.08-07  "
370 PRINT"      Ka2      8.71-10  9.55-11  1.58-11  3.98-13  "
380 PRINT"      K(CuL)   1.62+17  8.13+18  6.31+19  1.00+22  "
390 PRINT"      K(NiL)   6.61+14  6.03+17  3.98+19
400 PRINT
410 PRINT"      -----"
420 PRINT
430 PRINT
440 INPUT"      first ligand: Ka1  = ", K1
450 INPUT"                   Ka2  = ", K2
460 INPUT"                   K(CuL1) = ", K3
470 PRINT
480 INPUT"      second ligand: Ka1  = ", K4
490 INPUT"                   Ka2  = ", K5

```



```

500 INPUT"                K(CuL2) = ", K6
510 PRINT
520 INPUT" concentrations: C(Cu) = ", CM
530 INPUT"                C(L1) = ", C1
540 INPUT"                C(L2) = ", C2
550 INPUT"                initial pH = ", PI
560 INPUT"                final pH = ", PF
570 INPUT"                pH interval = ", DP
580 NP = (PF-PI)/DP + 1
590 PH = PI
600 P = 10^(-6)
610 DIM PH(NP)
620 DIM M(NP)
630 DIM L1(NP)
640 DIM L2(NP)
650 DIM M1(NP)
660 DIM M2(NP)
670 FOR I = 1 TO NP
680 H = 10^(-PH)
690 M = CM
700 P = 10^(-6)
710 L1 = C1/(1+H/K2+H^2/(K1*K2))
720 L2 = C2/(1+H/K5+H^2/(K4*K5))
730 ZM = M*(1+K3*L1+K6*L2)
740 IF ABS(ZM-CM)>P THEN M=M*CM/ZM : GOTO 730
750 Z1 = L1*(1+H/K2+H^2/(K1*K2))+K3*M)
760 IF ABS(Z1-C1)>P THEN L1=L1*C1/Z1 : GOTO 730
770 Z2 = L2*(1+H/K5+H^2/(K4*K5))+K6*M)
780 IF ABS(Z2-C2)>P THEN L2=L2*C2/Z2 : GOTO 730
790 PH(I) = PH
800 M(I) = M
810 L1(I) = L1
820 L2(I) = L2
830 M1(I) = K3*L1*M
840 M2(I) = K6*L2*M
850 IF PH < PF THEN PH = PH + DP : NEXT
860 CLS
870 PRINT
880 PRINT " pH [M] [L1] [L2] [ML1] [ML2] "
890 PRINT
900 FOR I = 1 TO NP
910 PRINT USING " ##.##"; PH(I),
920 PRINT USING " ##.##~~~~"; M(I),
930 PRINT USING " ##.##~~~~"; L1(I),
940 PRINT USING " ##.##~~~~"; L2(I),
950 PRINT USING " ##.##~~~~"; M1(I),
960 PRINT USING " ##.##~~~~"; M2(I)
970 NEXT
980 END

```

CAP: Concentration des diverses espèces en fonction du pH.

$$[\text{Cu}(\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}]_0 = 10^{-3} \text{ M}; [\text{pdta}] = 10^{-2} \text{ M}$$

pH	[Cu]	[Alamp]	[Pdta]	[Cu(Alamp)]	[Cu(Pdta)]
2,00	1,84E-08	5,01E-17	8,62E-16	1,48E-10	9,99E-04
2,50	2,01E-09	5,55E-16	9,55E-15	1,48E-10	9,99E-04
3,00	1,84E-10	5,01E-15	8,61E-14	1,48E-10	9,99E-04
3,50	2,04E-11	5,55E-14	9,51E-13	1,48E-10	9,99E-04
4,00	1,85E-12	5,01E-13	8,57E-12	1,49E-10	9,99E-04
4,50	1,87E-13	5,01E-12	8,46E-11	1,52E-07	9,99E-04
5,00	1,95E-14	5,01E-11	8,13E-10	1,58E-07	9,99E-04
5,50	2,19E-15	5,00E-10	7,23E-09	1,77E-07	9,99E-04
6,00	2,95E-16	4,98E-09	5,37E-08	2,38E-07	9,99E-04
6,50	5,36E-17	4,92E-08	2,96E-07	4,27E-07	9,99E-04
7,00	1,30E-17	4,73E-07	1,22E-06	9,94E-07	9,98E-04
7,50	3,70E-18	4,21E-06	4,27E-06	2,52E-06	9,97E-04
8,00	1,13E-18	3,07E-05	1,40E-05	5,60E-06	9,94E-04
8,50	3,52E-19	1,50E-04	4,46E-05	8,55E-06	9,91E-04
9,00	1,12E-19	4,23E-04	1,40E-04	7,70E-06	9,91E-04
9,50	3,68E-20	7,20E-04	4,28E-04	4,29E-06	9,95E-04
10,00	1,29E-20	8,94E-04	1,23E-03	1,86E-06	9,97E-04
10,50	5,28E-21	9,65E-04	3,00E-03	8,24E-07	9,98E-04
11,00	2,87E-21	9,89E-04	5,51E-03	4,60E-07	9,99E-04
11,50	2,12E-21	9,96E-04	7,48E-03	3,40E-10	9,99E-04
12,00	1,87E-21	9,99E-04	8,47E-03	3,01E-10	9,99E-04

CPP: Concentration des diverses espèces en fonction du pH.

$$[\text{Cu}(\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]_0 = 10^{-3} \text{ M}; [\text{pdta}] = 10^{-2} \text{ M}$$

pH	[Cu]	[Promp]	[Pdta]	[Cu(Promp)]	[Cu(Pdta)]
2,00	1,84E-08	4,47E-19	8,62E-16	6,68E-08	9,47E-04
2,50	1,84E-09	4,47E-18	8,62E-15	6,68E-08	9,81E-04
3,00	1,84E-10	4,47E-17	8,61E-14	6,68E-08	9,97E-04
3,50	1,84E-11	4,47E-16	8,60E-13	6,69E-08	9,99E-04
4,00	1,85E-12	4,47E-15	8,57E-12	6,72E-08	9,99E-04
4,50	1,87E-13	4,47E-14	8,46E-11	6,80E-08	9,99E-04
5,00	1,95E-14	4,47E-13	8,13E-10	7,08E-08	9,99E-04
5,50	2,19E-15	4,47E-12	7,23E-09	7,95E-08	9,99E-04
6,00	2,95E-16	4,47E-11	5,37E-08	1,07E-07	9,99E-04
6,50	5,36E-17	4,46E-10	2,96E-07	1,94E-07	9,99E-04
7,00	1,30E-17	4,45E-09	1,22E-06	4,69E-07	9,98E-04
7,50	3,70E-18	4,40E-08	4,27E-06	1,32E-06	9,98E-04
8,00	1,13E-18	4,25E-07	1,40E-05	3,90E-06	9,95E-04
8,50	3,51E-19	3,84E-06	4,46E-05	1,10E-05	9,88E-04
9,00	1,10E-19	2,88E-05	1,40E-04	2,58E-05	9,73E-04
9,50	3,53E-20	1,46E-04	4,30E-04	4,20E-05	9,57E-04
10,00	1,23E-20	4,22E-04	1,23E-03	4,22E-05	9,57E-04
10,50	5,11E-21	7,17E-04	3,01E-03	2,98E-05	9,69E-04
11,00	2,81E-21	8,85E-04	5,52E-03	2,02E-05	9,79E-04
11,50	2,07E-21	9,52E-04	7,51E-03	1,61E-05	9,83E-04
12,00	1,84E-21	9,75E-04	8,48E-03	1,46E-05	9,85E-04

CAC: Concentration des diverses espèces en fonction du pH.

$$[\text{Cu}-(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]_0 = 10^{-3} \text{ M}; [\text{cdta}] = 10^{-2} \text{ M}$$

pH	[Cu]	[Alamp]	[Cdta]	[Cu(Alamp)]	[Cu(Cdta)]
2,00	3,94E-09	5,01E-17	2,54E-17	3,20E-08	9,99E-04
2,50	3,94E-10	5,01E-16	2,54E-16	3,20E-08	9,99E-04
3,00	3,94E-11	5,01E-15	2,53E-15	3,20E-08	9,99E-04
3,50	3,95E-12	5,01E-14	2,53E-14	3,20E-08	9,99E-04
4,00	3,97E-13	5,01E-13	2,52E-13	3,22E-08	9,99E-04
4,50	4,03E-14	5,01E-12	2,48E-12	3,27E-08	9,99E-04
5,00	4,22E-15	5,01E-11	2,37E-11	3,42E-8	9,99E-04
5,50	4,82E-16	5,00E-10	2,07E-10	3,90E-08	9,99E-04
6,00	6,73E-17	4,98E-09	1,48E-09	5,43E-08	9,99E-04
6,50	1,28E-17	4,92E-08	7,83E-09	1,02E-07	9,99E-04
7,00	3,18E-18	4,73E-07	3,14E-08	2,44E-07	9,98E-04
7,50	9,21E-19	4,22E-06	1,08E-07	6,29E-07	9,97E-04
8,00	2,82E-19	3,08E-05	3,53E-07	1,41E-06	9,94E-04
8,50	8,84E-20	1,51E-04	1,13E-06	2,16E-06	9,91E-04
9,00	2,79E-20	4,25E-04	3,58E-06	1,92E-06	9,91E-04
9,50	8,82E-21	7,22E-04	1,13E-05	1,03E-06	9,95E-04
10,00	2,80E-21	8,95E-04	3,57E-05	4,06E-07	9,97E-04
10,50	8,93E-22	9,65E-04	1,12E-04	1,40E-07	9,98E-04
11,00	2,90E-22	9,89E-04	3,45E-04	4,64E-08	9,99E-04
11,50	9,93E-23	9,96E-04	1,01E-03	1,60E-08	9,99E-04
12,00	3,90E-23	9,99E-04	2,56E-03	6,31E-09	9,99E-04

NAP: Concentration des diverses espèces en fonction du pH.

$$[\text{Ni}-(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]_0 = 10^{-3} \text{ M}; [\text{pdta}] = 10^{-2} \text{ M}$$

pH	[Ni]	[Alamp]	[Pdta]	[Ni(Alamp)]	[Ni(Pdta)]
2,00	2,91E-08	5,01E-17	8,62E-16	9,64E-10	9,99E-04
2,50	2,91E-09	5,01E-16	8,62E-15	9,64E-10	9,99E-04
3,00	2,91E-10	5,01E-15	8,61E-14	9,65E-10	9,99E-04
3,50	2,92E-11	5,01E-14	8,60E-13	9,66E-10	9,99E-04
4,00	2,93E-12	5,01E-13	8,57E-12	9,70E-10	9,99E-04
4,50	2,97E-13	5,01E-12	8,46E-11	9,83E-10	9,99E-04
5,00	3,09E-14	5,01E-11	8,13E-10	1,02E-09	9,99E-04
5,50	3,47E-15	5,00E-10	7,23E-09	1,15E-09	9,99E-04
6,00	4,68E-16	4,98E-09	5,37E-08	1,54E-09	9,99E-04
6,50	8,49E-17	4,92E-08	2,96E-07	2,76E-09	9,99E-04
7,00	2,06E-17	4,73E-07	1,22E-06	6,44E-09	9,99E-04
7,50	5,88E-18	4,22E-06	4,27E-06	1,64E-08	9,99E-04
8,00	1,80E-18	3,08E-05	1,40E-05	3,66E-08	9,99E-04
8,50	5,64E-19	1,51E-04	4,45E-05	5,62E-08	9,99E-04
9,00	1,80E-19	4,26E-04	1,40E-04	5,06E-08	9,99E-04
9,50	5,86E-20	7,23E-04	4,28E-04	2,80E-08	9,99E-04
10,00	2,04E-20	8,95E-04	1,23E-03	1,21E-08	9,99E-04
10,50	8,37E-21	9,65E-04	3,00E-03	5,34E-09	9,99E-04
11,00	4,55E-21	9,89E-04	5,51E-03	2,98E-09	9,99E-04
11,50	3,35E-21	9,96E-04	7,50E-03	2,20E-09	9,99E-04
12,00	2,97E-21	9,99E-04	8,47E-03	1,96E-09	9,99E-04

NPP: Concentration des diverses espèces en fonction du pH.

$$[\text{Ni}-(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]_0 = 10^{-3} \text{ M}; [\text{pdta}] = 10^{-2} \text{ M}$$

pH	[Ni]	[Promp]	[Pdta]	[Ni(Promp)]	[Ni(Pdta)]
2,00	2,91E-08	4,47E-19	8,62E-16	7,85E-09	9,99E-04
2,50	2,91E-09	4,47E-18	8,62E-15	7,85E-09	9,99E-04
3,00	2,91E-10	4,47E-17	8,61E-14	7,85E-09	9,99E-04
3,50	2,92E-11	4,47E-16	8,60E-13	7,87E-09	9,99E-04
4,00	2,93E-12	4,47E-15	8,57E-12	7,90E-09	9,99E-04
4,50	2,97E-13	4,47E-14	8,46E-11	8,00E-09	9,99E-04
5,00	3,09E-14	4,47E-13	8,13E-10	8,33E-09	9,99E-04
5,50	3,47E-15	4,47E-12	7,23E-09	9,35E-09	9,99E-04
6,00	4,68E-16	4,47E-11	5,37E-08	1,26E-08	9,99E-04
6,50	8,49E-17	4,46E-10	2,96E-07	2,29E-08	9,99E-04
7,00	2,06E-17	4,45E-09	1,22E-06	5,52E-08	9,99E-04
7,50	5,87E-18	4,40E-08	4,27E-06	1,56E-07	9,99E-04
8,00	1,80E-18	4,27E-07	1,40E-05	4,62E-07	9,99E-04
8,50	5,63E-19	3,87E-06	4,45E-05	1,32E-06	9,98E-04
9,00	1,79E-19	2,95E-05	1,40E-04	3,18E-06	9,96E-04
9,50	5,83E-20	1,52E-04	4,28E-04	5,34E-06	9,94E-04
10,00	2,03E-20	4,38E-04	1,23E-03	5,37E-06	9,94E-04
10,50	8,34E-21	7,36E-04	3,00E-03	3,70E-06	9,95E-04
11,00	4,54E-21	9,01E-04	5,51E-03	2,47E-06	9,97E-04
11,50	3,34E-21	9,66E-04	7,50E-03	1,95E-06	9,97E-04
12,00	2,96E-21	9,88E-04	8,47E-03	1,76E-06	9,97E-04

CAP: Valeurs observées: [Cu((S,S)- ou (R,R)-alamp)H<sub>2</sub>O] + (S)-pdta

pH	Tampon	kobs (5,5)	log kobs(S,S)	Kobs (R,R)	log kobs(R,R)	S	log S
4.1	Acétate	0.518	-0.29	0.359	-0.44	1.44	0.16
4.5	Acétate	0.52	-0.28	0.349	-0.46	1.49	0.17
4.9	Acétate	0.513	-0.29	0.381	-0.42	1.35	0.13
5	Acétate	0.4774	-0.321	0.3946	-0.404	1.21	0.083
5.2	Acétate	0.546	-0.26	0.411	-0.39	1.33	0.123
5.5	Acétate	0.539	-0.27	0.397	-0.4	1.36	0.133
5.8	Acétate	0.512	-0.29	0.376	-0.42	1.36	0.133
6.1	MES	0.341	-0.47	0.248	-0.605	1.37	0.136
6.21	MES	0.3714	-0.43	0.2791	-0.554	1.33	0.123
6.4	MES	0.264	-0.58	0.189	-0.72	1.39	0.145
6.6	MES	0.2267	-0.645	0.1704	-0.769	1.33	0.123
6.7	MOPSO	0.173	-0.76	0.126	-0.9	1.37	0.136
7	MOPSO	0.09841	-1.007	0.07572	-1.121	1.3	0.114
7.1	MOPSO	0.102	-0.99	0.0734	-1.13	1.39	0.145
7.4	MOPSO	0.0618	-1.21	0.0457	-1.34	1.35	0.13
7.55	MOPSO	0.04645	-1.333	0.03653	-1.437	1.27	0.104
7.7	MOPSO	0.0407	-1.39	0.0322	-1.49	1.26	0.1
8	Borate	0.0322	-1.49	0.0266	-1.575	1.21	0.083
8.3	Borate	0.032	-1.49	0.0302	-1.52	1.06	0.025
8.6	Borate	0.0416	-1.38	0.0429	-1.37	0.97	-0.013
8.9	Borate	0.05776	-1.24	0.06	-1.22	0.963	-0.0165
9.2	Borate	0.0701	-1.154	0.0748	-1.126	0.937	-0.0283
9.5	Borate	0.0766	-1.12	0.0859	-1.066	0.892	-0.0496
9.75	Borate	0.08	-1.097	0.0913	-1.04	0.876	-0.0575
10.1	Borate	0.08404	-1.076	0.0964	-1.016	0.872	-0.0595
10.45	Borate	0.0958	-1.019	0.1036	-0.985	0.925	-0.0339

CAP: Valeurs calculées: [Cu((R,R)-alamp)H<sub>2</sub>O] + (S)-pdta

pH	kc(R,R)	log kc(R,R)	pH	kc(R,R)	log kc(R,R)	pH	kc(R,R)	logkc(R,R)
3	0.3899	-0.409	6	0.2843	-0.546	9	0.06439	-1.191
3.1	0.3898	-0.409	6.1	0.2657	-0.575	9.1	0.06966	-1.157
3.2	0.3898	-0.409	6.2	0.2456	-0.61	9.2	0.07463	-1.127
3.3	0.3897	-0.409	6.3	0.2244	-0.649	9.3	0.07921	-1.101
3.4	0.3896	-0.409	6.4	0.2024	-0.694	9.4	0.08332	-1.079
3.5	0.3895	-0.409	6.5	0.1804	-0.744	9.5	0.08695	-1.061
3.6	0.3894	-0.41	6.6	0.1588	-0.799	9.6	0.09009	-1.045
3.7	0.3893	-0.41	6.7	0.1383	-0.859	9.7	0.09277	-1.032
3.8	0.3891	-0.41	6.8	0.1192	-0.924	9.8	0.09503	-1.022
3.9	0.3888	-0.41	6.9	0.1018	-0.992	9.9	0.09691	-1.013
4	0.3885	-0.41	7	0.08648	-1.063	10	0.09846	-1.007
4.1	0.3882	-0.411	7.1	0.07315	-1.136	10.1	0.09973	-1.001
4.2	0.3877	-0.411	7.2	0.06181	-1.209	10.2	0.1008	-0.996
4.3	0.3871	-0.412	7.3	0.05237	-1.281	10.3	0.1016	-0.993
4.4	0.3864	-0.413	7.4	0.04468	-1.35	10.4	0.1023	-0.99
4.5	0.3854	-0.414	7.5	0.03857	-1.413	10.5	0.1028	-0.988

CAP: Valeurs calculées:  $[\text{Cu}((R,R)\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}] + (\text{S})\text{-pdt}$ 

pH	kc(R,R)	log kc(R,R)	pH	kc(R,R)	log kc(R,R)	pH	kc(R,R)	log kc(R,R)
4.6	0.3843	-0.415	7.6	0.0339	-1.47	10.6	0.1033	-0.986
4.7	0.3828	-0.417	7.7	0.0305	-1.515	10.7	0.1036	-0.984
4.8	0.381	-0.419	7.8	0.02828	-1.548	10.8	0.1039	-0.983
4.9	0.3788	-0.422	7.9	0.02711	-1.567	10.9	0.1041	-0.982
5	0.3759	-0.425	8	0.02692	-1.57	11	0.1043	-0.982
5.1	0.3725	-0.429	8.1	0.02766	-1.558	11.1	0.1044	-0.981
5.2	0.3682	-0.434	8.2	0.02926	-1.533	11.2	0.1046	-0.98
5.3	0.3629	-0.44	8.3	0.03169	-1.499	11.3	0.1047	-0.98
5.4	0.3566	-0.448	8.4	0.03488	-1.457	11.4	0.1047	-0.98
5.5	0.3488	-0.457	8.5	0.03877	-1.411	11.5	0.1048	-0.98
5.6	0.3396	-0.469	8.6	0.04326	-1.364	11.6	0.1048	-0.979
5.7	0.3286	-0.483	8.7	0.04822	-1.317	11.7	0.1049	-0.979
5.8	0.3157	-0.501	8.8	0.0535	-1.271	11.8	0.1049	-0.979
5.9	0.301	-0.521	8.9	0.05895	-1.229	11.9	0.1049	-0.979
						12	0.1049	-0.979

CAP: Valeurs calculées:  $[\text{Cu}((S,S)\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}] + (\text{S})\text{-pdt}$ 

pH	kc(S,S)	log kc(S,S)	pH	kc(S,S)	log kc(S,S)	pH	kc(S,S)	log kc(S,S)
3	0.5398	-0.268	6	0.3938	-0.405	9	0.05897	-1.229
3.1	0.5397	-0.268	6.1	0.3682	-0.434	9.1	0.06335	-1.198
3.2	0.5397	-0.268	6.2	0.3405	-0.468	9.2	0.06749	-1.171
3.3	0.5396	-0.268	6.3	0.311	-0.507	9.3	0.07132	-1.147
3.4	0.5395	-0.268	6.4	0.2807	-0.552	9.4	0.07477	-1.126
3.5	0.5394	-0.268	6.5	0.2502	-0.602	9.5	0.07781	-1.109
3.6	0.5392	-0.268	6.6	0.2203	-0.657	9.6	0.08045	-1.094
3.7	0.539	-0.268	6.7	0.1919	-0.717	9.7	0.0827	-1.082
3.8	0.5387	-0.269	6.8	0.1654	-0.781	9.8	0.0846	-1.072
3.9	0.5384	-0.269	6.9	0.1413	-0.85	9.9	0.08618	-1.064
4	0.538	-0.269	7	0.1199	-0.921	10	0.08749	-1.058
4.1	0.5375	-0.27	7.1	0.1013	-0.994	10.1	0.08856	-1.053
4.2	0.5368	-0.27	7.2	0.08544	-1.068	10.2	0.08943	-1.048
4.3	0.536	-0.271	7.3	0.0721	-1.142	10.3	0.09014	-1.045
4.4	0.535	-0.272	7.4	0.06111	-1.214	10.4	0.09071	-1.042
4.5	0.5337	-0.273	7.5	0.05222	-1.282	10.5	0.09117	-1.04
4.6	0.5321	-0.274	7.6	0.0452	-1.345	10.6	0.09154	-1.038
4.7	0.5301	-0.276	7.7	0.03983	-1.399	10.7	0.09184	-1.037
4.8	0.5276	-0.278	7.8	0.03592	-1.444	10.8	0.09207	-1.036
4.9	0.5245	-0.28	7.9	0.03329	-1.477	10.9	0.09226	-1.035
5	0.5206	-0.283	8	0.03181	-1.497	11	0.09241	-1.034
5.1	0.5158	-0.287	8.1	0.03138	-1.503	11.1	0.09253	-1.034
5.2	0.5099	-0.292	8.2	0.03189	-1.496	11.2	0.09263	-1.033
5.3	0.5026	-0.299	8.3	0.03328	-1.478	11.3	0.0927	-1.033
5.4	0.4938	-0.306	8.4	0.03546	-1.45	11.4	0.09277	-1.032
5.5	0.4831	-0.316	8.5	0.03833	-1.416	11.5	0.09281	-1.032
5.6	0.4703	-0.328	8.6	0.0418	-1.379	11.6	0.09285	-1.032
5.7	0.4551	-0.342	8.7	0.04575	-1.339	11.7	0.09288	-1.032
5.8	0.4374	-0.359	8.8	0.05003	-1.301	11.8	0.09291	-1.032
5.9	0.4169	-0.38	8.9	0.05449	-1.263	11.9	0.09293	-1.032
						12	0.09294	-1.032

CAC: Valeurs observées: [Cu((S,S)- ou (R,R)-alamp)H<sub>2</sub>O] + (R,R)-cdta

pH	kobs(S,S)	Kobs(R,R)	log kobs(S,S)	log kobs(R,R)	S	Tampon
4.83	1.25E-02	0.02439	-1.9041	-1.6128	1.96	Acétate
7.3	0.000896	0.00212	-3.0477	-2.6737	2.38	MOPSO
8.83	0.000238	0.000329	-3.6234	-3.4828	1.39	Borate
10.28	0.000351	0.000408	-3.4547	-3.3893	1.16	Borate

CAC: Valeurs observées: [Cu((S,S)-alamp)H<sub>2</sub>O] + rac-cdta

pH	kobs	log kobs	Tampon
4.22	0.01629	-1.788	Acétate
4.56	0.0181	-1.742	Acétate
5.1	0.01981	-1.703	Acétate
5.61	0.0172	-1.764	Acétate
6.03	0.01041	-1.983	MES
6.46	0.006715	-2.173	MES
6.99	0.002719	-2.566	MOPSO
7.55	0.001089	-2.963	MOPSO
8.02	0.000555	-3.256	Borate
8.5	0.00036	-3.444	Borate
9.47	0.000296	-3.529	Borate
10	0.000361	-3.442	Borate
10.53	0.000465	-3.333	Borate

CAC: Valeurs calculées: [Cu((S,S)-alamp)H<sub>2</sub>O] + rac-cdta

pH	kc	log kc	pH	kc	log kc	pH	kc	log kc
3	0.020885	-1.6802	6	0.01235298	-1.9082	9	0.00031498	-3.5017
3.1	0.020882	-1.6802	6.1	0.01118283	-1.9514	9.1	0.00031053	-3.5079
3.2	0.020877	-1.6803	6.2	0.00999716	-2.0001	9.2	0.00030772	-3.5119
3.3	0.020871	-1.6805	6.3	0.00882701	-2.0542	9.3	0.00030637	-3.5138
3.4	0.020863	-1.6806	6.4	0.00770185	-2.1134	9.4	0.00030642	-3.5137
3.5	0.020854	-1.6808	6.5	0.00664671	-2.1774	9.5	0.00030788	-3.5116
3.6	0.020842	-1.6811	6.6	0.00568019	-2.2456	9.6	0.00031081	-3.5075
3.7	0.020827	-1.6814	6.7	0.00481373	-2.3175	9.7	0.00031536	-3.5012
3.8	0.020808	-1.6818	6.8	0.00405184	-2.3923	9.8	0.00032177	-3.4925
3.9	0.020785	-1.6823	6.9	0.00339321	-2.4694	9.9	0.00033035	-3.4810
4	0.020755	-1.6829	7	0.00283218	-2.5479	10	0.00034155	-3.4665
4.1	0.020718	-1.6837	7.1	0.00236024	-2.6270	10.1	0.00035591	-3.4487
4.2	0.020671	-1.6846	7.2	0.00196743	-2.7061	10.2	0.00037413	-3.4270
4.3	0.020613	-1.6859	7.3	0.00164335	-2.7843	10.3	0.00039707	-3.4011
4.4	0.020540	-1.6874	7.4	0.00137792	-2.8608	10.4	0.0004258	-3.3708
4.5	0.020448	-1.6893	7.5	0.00116182	-2.9349	10.5	0.00046159	-3.3357

CAC: Valeurs calculées:  $[\text{Cu}((\text{S},\text{S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-cda}$ 

pH	kc	log kc	pH	kc	log kc	pH	kc	log kc
4.6	0.020335	-1.6918	7.6	0.00098675	-3.0058	10.6	0.00050596	-3.2959
4.7	0.020193	-1.6948	7.7	0.00084548	-3.0729	10.7	0.00056068	-3.2513
4.8	0.020018	-1.6986	7.8	0.00073185	-3.1356	10.8	0.00062775	-3.2022
4.9	0.019802	-1.7033	7.9	0.0006407	-3.1933	10.9	0.00070942	-3.1491
5	0.019537	-1.7091	8	0.00056776	-3.2458	11	0.00080802	-3.0926
5.1	0.019213	-1.7164	8.1	0.0005095	-3.2929	11.1	0.00092592	-3.0334
5.2	0.018820	-1.7254	8.2	0.00046305	-3.3344	11.2	0.00106526	-2.9725
5.3	0.018348	-1.7364	8.3	0.00042609	-3.3705	11.3	0.0012277	-2.9109
5.4	0.017787	-1.7499	8.4	0.00039675	-3.4015	11.4	0.00141408	-2.8495
5.5	0.017128	-1.7663	8.5	0.00037353	-3.4277	11.5	0.00162407	-2.7894
5.6	0.016366	-1.7861	8.6	0.00035522	-3.4495	11.6	0.00185587	-2.7315
5.7	0.015500	-1.8097	8.7	0.00034088	-3.4674	11.7	0.00210603	-2.6765
5.8	0.014533	-1.8376	8.8	0.00032976	-3.4818	11.8	0.00236951	-2.6253
5.9	0.013478	-1.8704	8.9	0.00032127	-3.4931	11.9	0.00264002	-2.5784
						12	0.00291052	-2.5360

CPP: Valeurs observées:  $[\text{Cu}((\text{S},\text{S})\text{- ou } (\text{R},\text{R})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}] + (\text{S})\text{-pda}$ 

pH	kobs(S,S)	log kobs (S,S)	kobs (R,R)	log kobs (R,R)	S	Tampon
4.05	0.00114	-2.943	0.00126	-2.898	0.9	Acétate
5	0.00166	-2.781	0.0019	-2.722	0.87	Acétate
6	0.00453	-2.344	0.00499	-2.3	0.91	MES
6.95	0.00527	-2.28	0.00648	-2.188	0.81	MOPSO
7.75	0.0029016	-2.537	0.0035323	-2.4519	0.82	MOPSO
8.35	0.00199	-2.701	0.0022478	-2.648	0.89	Borate
8.7	0.001106	-2.9562	0.0012533	-2.902	0.8	Borate
9.75	0.0003926	-3.406	0.00048859	-3.311	0.88	Borate

CPP: Valeurs observées:

CPP: Valeurs observées sans tampon:

 $[\text{Cu}((\text{S},\text{S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-pda}$  $[\text{Cu}((\text{S},\text{S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-pda}$ 

pH	log kobs	kobs	Tampon	pH	log kobs	kobs
4.4	-2.882	0.0013122	acétate	4.05	-3.09	0.00081283
5.35	-2.56	0.0027542	acétate	4.9	-3.036	0.00092045
6.55	-2.144	0.0071779	MOPSO	5.8	-2.449	0.0035563
7.55	-2.338	0.004592	MOPSO	6.25	-2.257	0.0055335
8	-2.535	0.0029174	Borate	7	-2.225	0.0059566
8.55	-2.94	0.0011482	Borate	7.25	-2.2413	0.0057372
9	-3.199	0.00063241	Borate	8.9	-3.251	0.00056105
9.45	-3.406	0.00039265	Borate	9.4	-3.354	0.00044259
10.3	-3.477	0.00033343	Borate	9.8	-3.329	0.00046881
				10.15	-3.4213	0.00037905
				11.6	-3.5078	0.0003106



CPP: Valeurs calculées:  $[\text{Cu}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-pdta}$

pH	log kc	pH	log kc	pH	log kc	pH	log kc
3	-2.937	5.1	-2.7361	7.5	-2.3096	9.6	-3.4055
3.1	-2.9365	5.2	-2.7004	7.6	-2.3514	9.7	-3.4247
3.2	-2.9357	5.3	-2.6612	7.7	-2.3988	9.8	-3.4406
3.3	-2.9348	5.4	-2.6191	7.8	-2.4513	9.9	-3.4537
3.4	-2.9337	5.5	-2.5748	7.9	-2.5085	10	-3.4644
3.5	-2.9322	5.6	-2.5291	8	-2.5697	10.1	-3.4731
3.6	-2.9304	5.7	-2.4829	8.1	-2.634	10.2	-3.4801
3.7	-2.9281	5.8	-2.4374	8.2	-2.7005	10.3	-3.4858
3.8	-2.9253	5.9	-2.3934	8.3	-2.7683	10.4	-3.4904
3.9	-2.9218	6	-2.352	8.4	-2.8364	10.5	-3.4941
4	-2.9174	6.1	-2.314	8.5	-2.9038	10.6	-3.4971
4.1	-2.912	6.2	-2.28	8.6	-2.9695	10.7	-3.4994
4.2	-2.9052	6.3	-2.2506	8.7	-3.0327	10.8	-3.5013
4.3	-2.897	6.4	-2.226	8.8	-3.0926	10.9	-3.5028
4.4	-2.8868	6.5	-2.2066	8.9	-3.1485	11	-3.504
4.5	-2.8745	6.6	-2.1923	9	-3.1998	11.1	-3.5049
4.6	-2.8597	6.7	-2.1834	9.1	-3.2463	11.2	-3.5057
4.7	-2.8419	6.8	-2.1797	9.2	-3.2877	11.3	-3.5063
4.8	-2.821	6.9	-2.1814	9.3	-3.3241	11.4	-3.5068
4.9	-2.7964	7	-2.1885	9.4	-3.3557	11.5	-3.5072
5	-2.7682	7.1	-2.2011	9.5	-3.3827	11.6	-3.5075
		7.2	-2.2194			11.7	-3.5077
		7.3	-2.2436			11.8	-3.5079
		7.4	-2.2736			11.9	-3.508
						12	-3.5082

NAP: Valeurs observées:  $[\text{Ni}((\text{S,S})\text{- ou } (\text{R,R})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}] + (\text{S})\text{-pdta}$

pH	kobs (S,S)	log kobs(S,S)	kobs (R,R)	log kobs(R,R)	S	Tampons
4.03	3.69E-03	-2.433	2.59E-03	-2.586	1.42	Acétate
5.05	2.55E-03	-2.593	2.01E-03	-2.698	1.27	Acétate
6.03	1.28E-03	-2.892	1.16E-03	-2.935	1.1	MES
7	6.22E-04	-3.206	5.51E-04	-3.259	1.13	MOPSO
8	2.75E-04	-3.561	2.04E-04	-3.691	1.35	Borate
9.22	2.64E-04	-3.579	1.86E-04	-3.731	1.42	Borate
9.9	3.84E-04	-3.415	2.38E-04	-3.624	1.61	Borate

NAP: Valeurs observées:

NAP: Valeurs observées sans tampon:

$[\text{Ni}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-pdta}$

pH	kobs (rs)	log kobs(rs)	Tampons	pH	log kobs	kobs
4.51	2.88E-03	-2.54	Acétate	5.2	-2.948	0.0011272
5.5	2.04E-03	-2.69	Acétate	7.04	-3.21	0.00061659
6.56	9.37E-04	-3.028	MES	9.27	-3.52	0.000302
7.57	3.03E-04	-3.519	MOPSO	4.65	-2.85	0.0014125
8.62	2.34E-04	-3.63	Borate	10.56	-3.44	0.000362
9.59	3.07E-04	-3.513	Borate			

NAP: Valeurs calculées:  $[\text{Ni}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-pdta}$ 

pH	kc	log kc	pH	kc	log kc	pH	kc	log kc
3	0.00299751	-2.5232	6	0.00168049	-2.7746	9	0.00022	-3.6652
3.1	0.00299686	-2.5233	6.1	0.00151949	-2.8183	9.1	0.00022	-3.6598
3.2	0.00299605	-2.5235	6.2	0.00136059	-2.8663	9.2	0.00022	-3.6528
3.3	0.00299503	-2.5236	6.3	0.00120781	-2.9180	9.3	0.00023	-3.6437
3.4	0.00299375	-2.5238	6.4	0.00106453	-2.9728	9.4	0.00023	-3.6324
3.5	0.00299213	-2.5240	6.5	0.00093329	-3.0300	9.5	0.00024	-3.6187
3.6	0.0029901	-2.5243	6.6	0.00081564	-3.0885	9.6	0.00025	-3.6024
3.7	0.00298755	-2.5247	6.7	0.00071219	-3.1474	9.7	0.00026	-3.5832
3.8	0.00298434	-2.5252	6.8	0.00062276	-3.2057	9.8	0.00027	-3.5612
3.9	0.00298032	-2.5257	6.9	0.0005466	-3.2623	9.9	0.00029	-3.5362
4	0.00297527	-2.5265	7	0.00048254	-3.3165	10	0.00031	-3.5086
4.1	0.00296893	-2.5274	7.1	0.00042923	-3.3673	10.1	0.00033	-3.4787
4.2	0.002961	-2.5286	7.2	0.00038526	-3.4142	10.2	0.00036	-3.4470
4.3	0.00295108	-2.5300	7.3	0.00034926	-3.4568	10.3	0.00039	-3.4141
4.4	0.00293869	-2.5318	7.4	0.00031998	-3.4949	10.4	0.00042	-3.3809
4.5	0.00292325	-2.5341	7.5	0.00029629	-3.5283	10.5	0.00045	-3.3480
4.6	0.00290406	-2.5370	7.6	0.00028	-3.5572	10.6	0.00048	-3.3162
4.7	0.00288028	-2.5406	7.7	0.00026	-3.5819	10.7	0.00052	-3.2863
4.8	0.00285093	-2.5450	7.8	0.00025	-3.6026	10.8	0.00055	-3.2586
4.9	0.00281488	-2.5505	7.9	0.00024	-3.6198	10.9	0.00058	-3.2335
5	0.00277087	-2.5574	8	0.00023	-3.6339	11	0.00061	-3.2113
5.1	0.00271753	-2.5658	8.1	0.00023	-3.6452	11.1	0.00064	-3.1919
5.2	0.00265344	-2.5762	8.2	0.00022	-3.6542	11.2	0.00067	-3.1752
5.3	0.00257726	-2.5888	8.3	0.00022	-3.6611	11.3	0.00069	-3.1610
5.4	0.00248782	-2.6042	8.4	0.00022	-3.6661	11.4	0.00071	-3.1491
5.5	0.00238436	-2.6226	8.5	0.00021	-3.6695	11.5	0.00073	-3.1392
5.6	0.0022667	-2.6446	8.6	0.00021	-3.6714	11.6	0.00074	-3.1311
5.7	0.00213546	-2.6705	8.7	0.00021	-3.6720	11.7	0.00075	-3.1244
5.8	0.00199218	-2.7007	8.8	0.00021	-3.6711	11.8	0.00076	-3.1190
5.9	0.00183939	-2.7353	8.9	0.00021	-3.6689	11.9	0.00077	-3.1146
						12	0.00077	-3.1111

NPP: Valeurs observées:  $[\text{Ni}((\text{S,S})\text{- ou } (\text{R,R})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}] + (\text{S})\text{-pdta}$ 

pH	kobs (S,S)	log kobs (S,S)	kobs (R,R)	log kobs (R,R)	S	Tampons
4	7.76E-07	-6.11	9.25E-07	-6.034	0.839	Acétate
4.2	9.05E-07	-6.044	9.20E-07	-6.036	0.984	Acétate
4.5	9.67E-07	-6.015	9.42E-07	-6.026	1.03	Acétate
5.5	1.09E-06	-5.963	1.01E-06	-5.994	1.08	Acétate
6.5	1.20E-06	-5.922	1.07E-06	-5.97	1.12	MOPSO
7.6	6.01E-07	-6.221	5.28E-07	-6.277	1.14	MOPSO
8.55	1.71E-07	-6.766	1.60E-07	-6.797	1.07	Borate
9.5	4.85E-08	-7.315	3.62E-08	-7.441	1.4	Borate
10.3	2.42E-08	-7.617	2.01E-08	-7.697	1.21	Borate

NPP: Valeurs observées:  $[\text{Ni}((S,S)\text{-promp})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-pdta}$ 

pH	kobs (rs)	log kobs (rs)	Tampons
5	9.71E-07	-6.013	Acétate
5.9	1.14E-06	-5.944	MES
7.08	1.05E-06	-5.981	MOPSO
8.05	3.06E-07	-6.515	Borate
9	1.11E-07	-6.955	Borate
9.4	5.65E-08	-7.248	Borate
9.95	3.07E-08	-7.513	Borate

NPP: Valeurs calculées:  $[\text{Ni}((S,S)\text{-promp})\text{H}_2\text{O}] + \text{rac-pdta}$ 

pH	kc	log kc	pH	kc	log kc	pH	kc	log kc
3	8.02E-07	-6.0956	6	1.20E-06	-5.9218	9	7.92E-08	-7.1013
3.1	8.03E-07	-6.0952	6.1	1.21E-06	-5.9187	9.1	6.71E-08	-7.1734
3.2	8.04E-07	-6.0948	6.2	1.21E-06	-5.9170	9.2	5.73E-08	-7.2418
3.3	8.05E-07	-6.0942	6.3	1.21E-06	-5.9167	9.3	4.94E-08	-7.3061
3.4	8.06E-07	-6.0935	6.4	1.21E-06	-5.9179	9.4	4.31E-08	-7.3657
3.5	8.08E-07	-6.0927	6.5	1.20E-06	-5.9208	9.5	3.80E-08	-7.4202
3.6	8.10E-07	-6.0916	6.6	1.19E-06	-5.9253	9.6	3.39E-08	-7.4693
3.7	8.12E-07	-6.0903	6.7	1.17E-06	-5.9318	9.7	3.07E-08	-7.5130
3.8	8.15E-07	-6.0887	6.8	1.15E-06	-5.9405	9.8	2.81E-08	-7.5512
3.9	8.19E-07	-6.0866	6.9	1.12E-06	-5.9517	9.9	2.60E-08	-7.5844
4	8.24E-07	-6.0841	7	1.08E-06	-5.9657	10	2.44E-08	-7.6127
4.1	8.30E-07	-6.0811	7.1	1.04E-06	-5.9831	10.1	2.31E-08	-7.6367
4.2	8.37E-07	-6.0774	7.2	9.90E-07	-6.0043	10.2	2.20E-08	-7.6568
4.3	8.45E-07	-6.0729	7.3	9.34E-07	-6.0297	10.3	2.12E-08	-7.6734
4.4	8.56E-07	-6.0676	7.4	8.72E-07	-6.0597	10.4	2.06E-08	-7.6871
4.5	8.68E-07	-6.0613	7.5	8.04E-07	-6.0947	10.5	2.00E-08	-7.6983
4.6	8.83E-07	-6.0540	7.6	7.33E-07	-6.1351	10.6	1.96E-08	-7.7075
4.7	9.00E-07	-6.0457	7.7	6.59E-07	-6.1809	10.7	1.93E-08	-7.7149
4.8	9.20E-07	-6.0363	7.8	5.86E-07	-6.2322	10.8	1.90E-08	-7.7208
4.9	9.42E-07	-6.0260	7.9	5.14E-07	-6.2888	10.9	1.88E-08	-7.7256
5	9.66E-07	-6.0149	8	4.46E-07	-6.3504	11	1.86E-08	-7.7295
5.1	9.92E-07	-6.0033	8.1	3.83E-07	-6.4165	11.1	1.85E-08	-7.7326
5.2	1.02E-06	-5.9914	8.2	3.26E-07	-6.4866	11.2	1.84E-08	-7.7351
5.3	1.05E-06	-5.9797	8.3	2.75E-07	-6.5599	11.3	1.83E-08	-7.7370
5.4	1.08E-06	-5.9683	8.4	2.31E-07	-6.6358	11.4	1.83E-08	-7.7386
5.5	1.10E-06	-5.9577	8.5	1.93E-07	-6.7135	11.5	1.82E-08	-7.7399
5.6	1.13E-06	-5.9480	8.6	1.61E-07	-6.7921	11.6	1.82E-08	-7.7409
5.7	1.15E-06	-5.9395	8.7	1.35E-07	-6.8711	11.7	1.81E-08	-7.7416
5.8	1.17E-06	-5.9322	8.8	1.12E-07	-6.9494	11.8	1.81E-08	-7.7423
5.9	1.18E-06	-5.9263	8.9	9.41E-08	-7.0264	11.9	1.81E-08	-7.7428
			9	7.92E-08	-7.1013	12	1.81E-08	-7.7432