

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie Pharmaceutique**

Mémoire de Master

Thème

**Etude des complexes de Cr(III), Mn(II) et Fe(III) avec la
curcumine et la guanine**

Présenté par :

ABDELLI Samia

GHANDRICHE Yasmina

Soutenu publiquement, le 13 / 07 / 2022, *devant le Jury composé de :*

ADKHIS.A

Professeur

UMMTO

Président

ABANE.L

M.C.B

UMMTO

Promoteur

REKEB.L

M.C.B

UMMTO

Examineur

Session 2021 / 2022

Remerciements

Nous remercions d'abord Dieu le tout puissant de nous avoir donné la volonté et la patience pour mener à terme ce mémoire de fin d'étude.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de physico-chimie des matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Nous adressons le grand remerciement à notre promotrice Madame ABANE. L, pour sa disponibilité, sa grande patience et pour ses conseils durant la réalisation de ce travail.

Nous remercions Monsieur le professeur ADKHIS. A qui a accepté de présider le jury de ce travail.

Nos plus sincères remerciements à Madame REKEB. L, Maitre de conférence B de l'UMMTO pour avoir examiné ce travail.

Nous tenons également à remercier Messieurs MERZOUK. T et BOUDINAR. S pour leur disponibilité et pour nous avoir facilité la tâche afin de réaliser nos analyses.

Enfin nous tenons à remercier toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Nous dédions ce mémoire

A nos chers parents ainsi qu'aux grands parents

A nos chers frères et sœurs

A tous nos familles

A tous nos amis

A tous les personnes que nous connaissons

A ceux qui nous ont aidés et qui nous ont

Donné l'espoir pour relever ce travail

Liste des figures

Figure I.1: Structure chimique de la curcumine	5
Figure I.2: Effet potentiel de la curcumine.....	6
Figure I.3: structure chimique de la guanine.....	7
Figure II.1: Dispositif de synthèse des complexes	11
Figure III.1: Spectre d'absorption des ligands curcumine-guanine	16
Figure III.2: Spectre d'absorption des ligands en l'absence et présence de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	17
Figure III.3 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration aux longueurs d'onde 245 nm, 273 nm, et 430 nm	18
Figure III.4 : Variation de l'absorbance du mélange métal-ligands en fonction du temps.	19
Figure III.5 : Spectre IR de la curcumine.....	22
Figure III.6 : Spectre IR de la guanine.....	22
Figure III.7 : Spectre IR du complexe 1.....	24
Figure III.8 : Spectre IR du complexe 2.....	24
Figure III.9 : Spectre IR du complexe 3.....	25
Figure III.10 : Spectre IR du complexe 4.....	26
Figure III.11 : Spectre IR du complexe 5.....	27
Figure III.12 : Spectre IR du complexe 6.....	27
Figure III.13 : Spectre UV de la curcumine.....	28
Figure III.14 : Spectre UV de la guanine.....	29
Figure III.15 : Spectre UV du complexe 1.....	30
Figure III.16 : Spectre UV du complexe 2.....	31
Figure III.17 : Spectre UV du complexe 3.....	31
Figure III.18 : Structure proposée des complexes simples.....	32
Figure III.19 : Spectre UV du complexe 4.....	34
Figure III.20 : Spectre UV du complexe 5.....	34
Figure III.21 : Spectre UV du complexe 6.....	35
Figure III.22 : Structure proposée des complexes mixtes.....	35
Figure III.23 : Images MEB des complexes simples.....	37
Figure III.24 : Images MEB des complexes mixtes	38
Figure IV.1 : Structure du radical libre DPPH $\cdot$ (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle)	40

Figure IV.2 : Réduction du radical DPPH	40
Figure IV.3 : Activité de piégeage des radicaux libres DPPH par l'acide ascorbique et les complexes mixtes	42
Figure IV.4 : Valeurs d'IC₅₀ des complexes et de l'acide ascorbique	44

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés physiques et chimiques du Chrome.....	3
Tableau I.2 : Propriétés physiques et chimiques du Manganèse	3
Tableau I.3 : Propriétés physiques et chimiques du Fer.....	4
Tableau I.4 : Propriétés physiques et chimiques de la curcumine	5
Tableau I.5 : Propriétés physiques et chimiques de la guanine	7
Tableau II.1: Caractéristiques physiques et chimiques des réactifs utilisés.....	12
Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques des complexes	20
Tableau III.2 : Principales bandes d'absorption infrarouge des ligands	21
Tableau III.3 : Principales bandes d'absorption de la curcumine et des complexes simples.....	23
Tableau III.4 : Principales bandes d'absorption de la curcumine, la guanine et des complexes mixtes	26
Tableau III.5 : Résultats d'absorption électroniques de la curcumine et des complexes ...	29
Tableau III.6 : Résultats d'absorption électroniques de la curcumine de la guanine et des complexes mixtes.....	33
Tableau IV.1 : Valeurs IC ₅₀ des complexes et de l'acide ascorbique	43

Liste des abréviations et symboles

A-A : acide ascorbique

Cur : Curcumine

°C : Degré Celsius

DMSO : diméthylsulfoxyde

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

Gua : Guanine

g : Gramme

h : Heure

IR : Infrarouge

M : mole par litre

M-N : Métal-azote

M-O : Métal-oxygène

ml : Millilitre

mmol : Milli mole

nm: nanomètre

PH : Potentiel d'hydrogène

T : Transmittance

UV : Ultraviolet

λ : Longueur d'onde

$\bar{\nu}$: nombre d'onde

Ω : Ohm

v: vibration d'élongation

δ : vibration de déformation

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction	2
II. Aperçue théorique sur les complexes et les ligands	2
II.1. Les complexes	2
II.2 Métaux de transitions	2
II.2.1. Chrome.....	3
II.2.2. Manganèse.....	3
II.2.3. Fer	4
II.3. Les ligands	4
II.3.1. La curcumine	4
II.3.2. La guanine	7
III. Complexes des métaux de transition avec la curcumine et la guanine	8
III.1. Complexes simples	8
III.2. Complexes mixtes avec la curcumine et avec la guanine	9

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction	10
II. Optimisation de la complexation	10
II.1.Effet de la concentration du métal sur la coordination des ligands	10
II.2. Effet du temps sur la complexation	10
III. Dispositif de la synthèse	10
III.1. Le montage à reflux	10
III.2. Filtration	12
III.3. Réactifs utilisés	12
III.4. Synthèse des complexes	12
III.4.1. Synthèse des complexes simples	12
III.4.2. Synthèse des complexes mixtes.....	13
IV. Techniques de caractérisation	14
IV.1. Analyses physico-chimiques	14
IV.2. Analyses spectrales.....	14

IV.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	15
---	----

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

I. Introduction	16
II. Optimisation de la complexation	16
II .1. Effet de la concentration du métal sur la coordination des ligands	16
II.2. Effet de la concentration du métal sur l'absorbance des ligands	17
II .3. Effet du temps sur la complexation	18
III. Propriétés physico-chimiques des complexes synthétisés	20
IV. Analyses spectroscopiques	20
IV.1. Spectrophotométrie infrarouge	20
IV.1.1. Etude des spectres IR des ligands	21
IV.1.2. Etude des spectres IR des complexes simples	23
IV.1.3. Etude des spectres IR des complexes mixtes	25
IV.2. Spectrophotométrie UV-visible	28
IV.2.1. Etude des spectres UV des ligands.....	28
IV.2.2. Etude des spectres UV des complexes simples	29
IV.2.3. Etude des spectres UV des complexes mixtes	33
IV.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	36

CHAPITRE IV : ACTIVITE ANTIOXYDANTE

I. Introduction	39
II.1. Définition d'un antioxydant	39
II.2. Définition d'un radical libre	39
III. Etude de l'activité antioxydante	39
III.1. Test de piégeage du radical libre DPPH	39
III.2. Le Protocole expérimentale	41
III.3. Résultats et discussions de l'activité antioxydante des complexes	42
III.4. Calcul des « IC50 »	43
Conclusion.....	45

INTRODUCTION GENERALE

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique [1]. Plus précisément dans ce système, des molécules organiques appelées ligands sont liées à un atome ou ion inorganique central [2]. Cette branche de la chimie a connu un développement important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, des applications analytiques, mais également en raison des propriétés biologiques ou thérapeutiques d'un certain nombre de complexes [3].

La définition d'un complexe a été donnée pour la première fois par le chimiste A. Werner en 1893, c'est un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations entouré(s) d'un ou de plusieurs ligands ; le terme ligand est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi de liaisons cation-ligand [4].

Les complexes les plus étudiés sont les complexes des métaux de transitions qui jouent un rôle important dans les systèmes biologiques [5].

Au cours des dernières décennies de nombreux travaux ont été effectués sur les complexes des métaux de transitions avec la curcumine et les bases azotées [6, 7].

Dans ce travail nous avons effectués la synthèse et la caractérisation de deux séries de complexes simples et mixtes des ions métalliques Cr(III), Mn(II) et de Fe(III) avec la curcumine comme ligand principal et la guanine comme ligand secondaire.

Le plan adopté pour la présentation de notre travail est organisé comme suit :

- Chapitre I : Présente les différents métaux de transitions et ligands utilisés, ainsi qu'une recherche sur les travaux antérieurs avec ligands curcumine et guanine.
- Chapitre II : Décrit les techniques et les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour réaliser ce travail.
- Chapitre III : Consacré à la discussion des résultats obtenues et leur interprétation.
- Chapitre IV : Réservé pour l'étude de l'activité antioxydante des complexes synthétisés.

CHAPITRE I
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Dans cette partie bibliographique nous allons présenter un aperçu sur les métaux de transitions utilisés dans la synthèse des complexes, ainsi que les molécules organiques utilisées comme ligands, à savoir la curcumine et la guanine. Aussi nous allons donner quelques exemples des complexes qui ont été synthétisé auparavant avec ces ligands.

II. Aperçue théorique sur les complexes et les ligands

II.1. Les complexes

Un complexe est une espèce chimique composée d'un élément central (le plus souvent un métal) appelé ion coordinateur ou centre coordinateur, il est lié de façon covalente par des liaisons datives (liaisons se faisant par cession de doublets à un atome accepteur, porteur de lacunes électroniques) à des molécules ou anions (des bases de Lewis présentant un atome donneur de doublets électroniques) appelés ligands ou coordinats.

La coordinance ou indice de coordination est le nombre de liaisons échangées entre l'élément central et les ligands. Il existe un rapport entre la coordinance et la structure géométrique de l'édifice prévisible grâce aux théories de liaison [8].

II.2 Métaux de transitions

Selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), un métal de transition est un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique "d" incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique "d" est incomplète [9].

Quatre caractéristiques communes des métaux de transition :

- Ils peuvent former des complexes.
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation ;
- Ils forment des composés colorés ;
- Ce sont de bons catalyseurs ;

II.2.1 Chrome

Le chrome est un métal gris acier, brillant, dur et cassant qui prend un poli élevé, résiste au ternissement et ayant un point de fusion élevé. Un développement majeur a été la découverte que l'acier pouvait être rendu hautement résistant à la corrosion et à la décoloration en ajoutant du chrome métallique pour former de l'acier inoxydable les propriétés d Cr sont indiqués dans le tableau I.1

Le chrome est un élément chimique de numéro atomique 24 de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$; il possède 26 isotopes et présente trois degré d'oxydations +6, +3, +2.

Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques du Chrome.

Propriétés physiques	Propriétés chimiques
État ordinaire: Solide	Symbole: Cr
Couleur: Blanc-argenté	Masse atomique: 51,996
Point de fusion: 1 907 °C	Rayon atomique: 140 pm
Point d'ébullition: 2 671 °C	Électronégativité: 1,66

II.2.2. Manganèse

Le manganèse est un métal avec d'importantes utilisations dans les alliages métalliques industriels, en particulier dans les aciers inoxydables.

Le manganèse est un élément chimique de numéro atomique 25, de configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, présente cinq degrés d'oxydations (+7, +6, +4, +2, +3). Le tableau I.2 regroupe les différentes propriétés physiques et chimiques du Mn.

Tableau I.2 : Propriétés physiques et chimiques du Manganèse.

Propriétés physiques	Propriétés chimiques
État ordinaire: Solide	Symbole: Mn
Couleur: Blanc-argenté	Masse atomique: 54,938
Point de fusion: 1 246 °C	Rayon atomique: 140 pm
Point d'ébullition: 2 061 °C	Électronégativité: 1,55

II.2.3. Fer

Le fer est un métal de la première série de transition. C'est en masse l'élément le plus courant sur Terre, formant une grande partie du noyau externe et interne de la Terre. C'est le quatrième élément le plus commun de la croûte terrestre. Le fer est un élément chimique de numéro atomique 26, dont la configuration électronique est $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, il possède 28 isotopes; les propriétés physiques et chimiques du fer sont regroupées dans le tableau I.3.

Le fer présente essentiellement trois degrés d'oxydation :

- 0 dans le corps simple fer et ses alliages ;
- +2 dans les composés **ferreux** (ion ferreux Fe^{2+}) ;
- +3 dans les composés **ferriques** (ion ferrique Fe^{3+}).

Tableau I.3 : Propriétés physiques et chimiques du fer.

Propriétés physiques	Propriétés chimiques
État ordinaire: Solide ferromagnétique	Symbole: Fe
Couleur: Blanc argenté ; reflets gris	Masse atomique: 55,845 g/mol
Point de fusion: 1 538 °C	Rayon atomique: 140 pm
Point d'ébullition: 2 861 °C	Électronégativité: 1,83

II.3. Les ligands

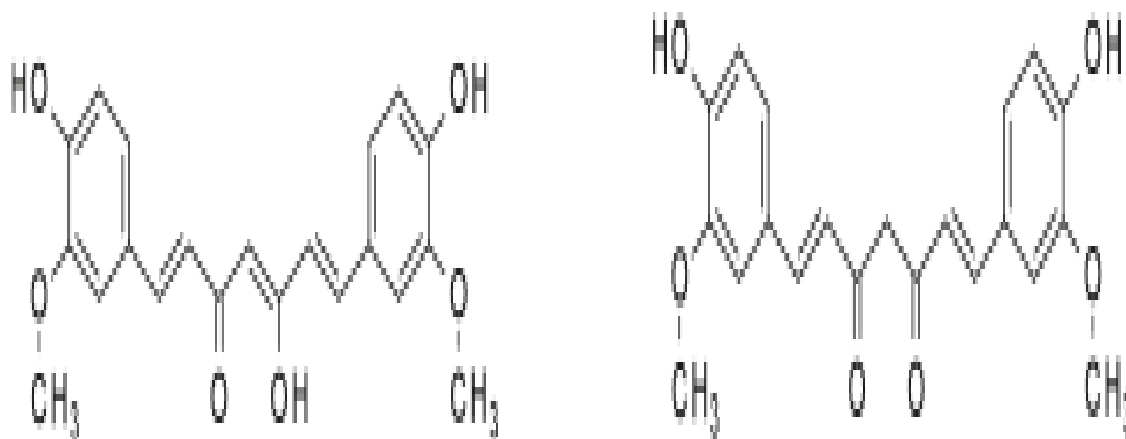
Un ligand est un atome, un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux.

II.3.1. La curcumine

La curcumine est un polyphénol présent dans le rhizome de la plante appelée curcuma longa [10].

Elle a été isolée pour la première fois en 1815 par Vogel et Pelletier et obtenue dans la forme cristalline en 1870 par Daube. Elle est finalement identifiée en tant que (E-E)-1,7-bis(4-hydroxyphényl)-1,6heptadiène-3,5-dione par Rougley et Whiting, Elle a été synthétisée en 1918 par Milobedzka et Lampe [11].

En conditions physiologiques, il existe un équilibre entre une forme énolique et une forme dicétonique, tel qu'on le constate sur figure I.1.



a) Forme enol

b) Forme cétone

Figure I.1 : Structure chimique de la curcumine

La curcumine est une poudre jaune-orange dans un pH compris entre 2,5 et 7, et rouge à pH supérieur à 7. Les différentes caractéristiques de ce composé sont regroupées dans le tableau I.4

Tableau I.4 : Propriétés physiques et chimiques de la curcumine

Propriétés chimiques	Propriétés physiques
Formule brute : $C_{21}H_{20}O_6$ Masse molaire : 368 g/mol	T° de fusion : 183°C Solubilité : Insoluble dans l'eau ; Soluble dans l'éthanol, éther, acide acétique, DMSO (diméthylsulfoxyde).

La curcumine possède une large gamme d'activités pharmacologiques, compris des activités anti-inflammatoires, anticancéreuses, antioxydante, cicatrisantes, des effets antimicrobiens et antiparasitaires. Ses effets anti-inflammatoires et sur la maladie d'Alzheimer sont les plus étudiés [11, 12].

Nombre de ces effets biologiques de la curcumine sont illustrés dans la Figure I.2.

Beaucoup d'études biologiques ne discutent que les activités de la curcumine dues à sa forte activité antioxydante.

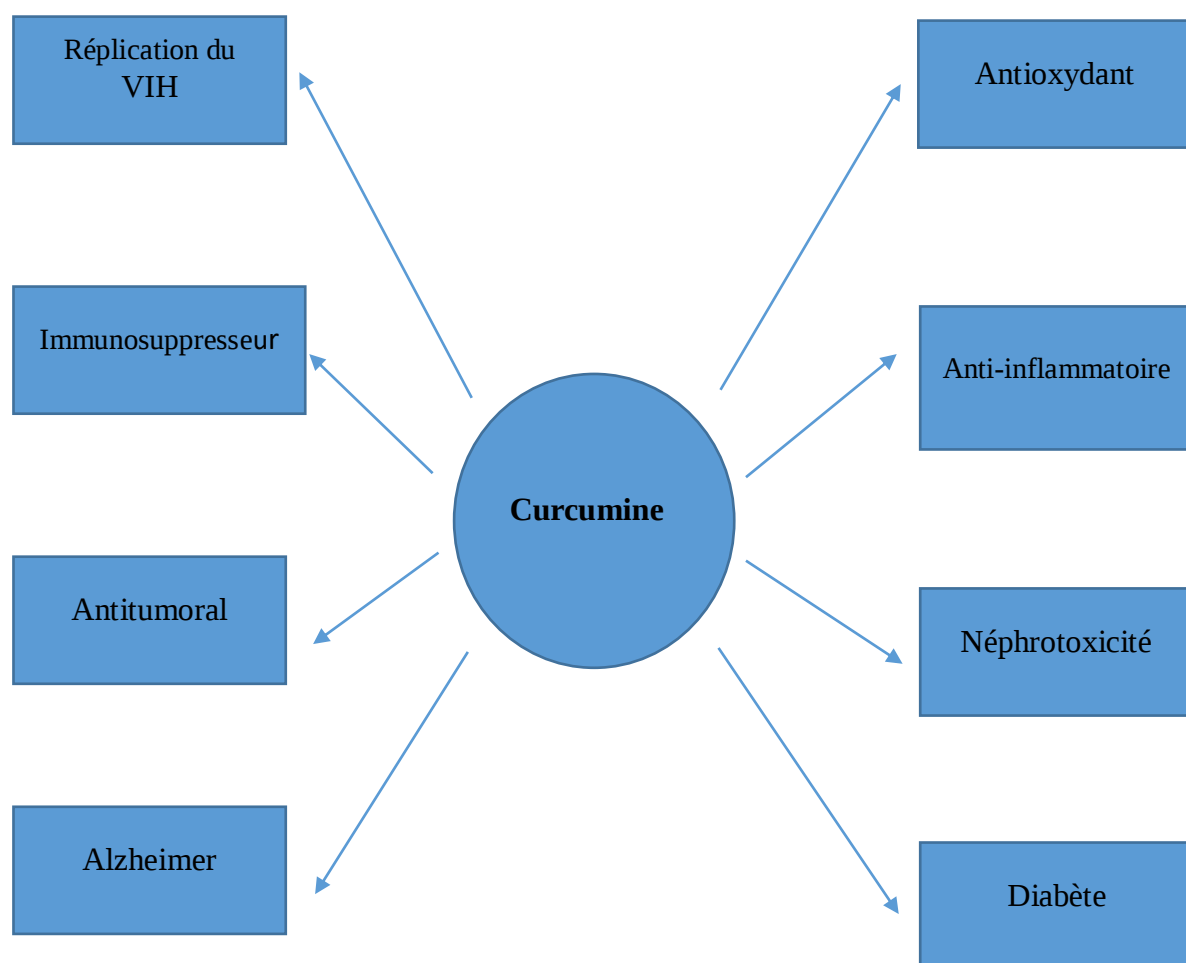


Figure I.2 : Effet potentiel de la curcumine.

II.3.2. La guanine

Elle doit son nom au fait qu'elle fut séparée du guano des oiseaux en 1844 ; plus tard (1879-1884) on l'a établie en tant qu'un des constituants principaux des acides nucléiques. La structure admise de la molécule de la guanine a été proposée en 1875, le composé a été synthétisé pour la première fois en 1900 [13].

Son nom chimique est le 2-amino-6-oxopurine, est une base azotée de la famille des purines (un cycle pyrimidine fusionné à un cycle imidazole), de formule brute $C_5H_5N_5O$. C'est donc une molécule hétérocyclique, puisque les cycles ne sont pas composés uniquement de carbone (ils contiennent de l'azote) (voir la figure I.3) ; Les propriétés physicochimiques de ce ligand sont mentionnées dans le tableau I.5.

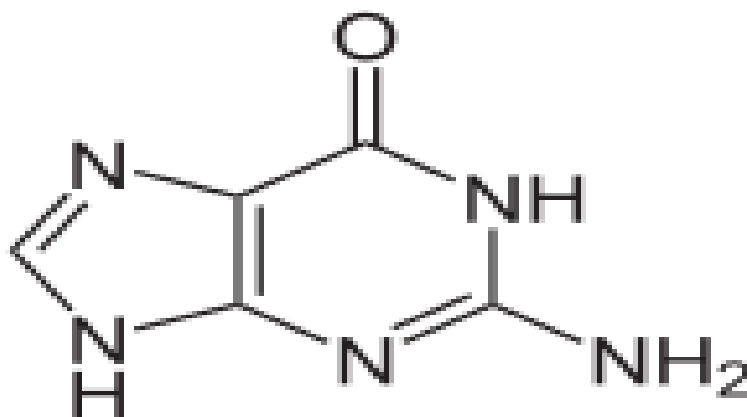


Figure I.3 : structure chimique de la guanine

Tableau I.5 : Propriétés physiques et chimiques de la guanine

Propriétés chimiques	Propriétés physiques
Formule brute : $C_5H_5N_5O$ Masse molaire : 151g /mol	T°de fusion : Plus de 350°C Solubilité : insoluble dans l'eau ; Soluble dans les acides dilués et les alcalis peu solubles dans l'éthanol et l'éther diéthylique.

III. Complexes des métaux de transition avec la curcumine et la guanine

III.1. Complexes simples

III.1.1. Complexes avec curcumine

Des complexes simples de métaux Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), et Zn(II) avec la curcumine ont été synthétisés par Moamen S. dans un mélange eau -éthanol dans un PH basique (entre 8 et 9). Ces composés ont été caractérisés par analyse élémentaire, conductimétrie, UV-visible et IR. Les spectres UV des composés indiquent la géométrie octaédrique des composés [14].

Gubendran A. et al ont synthétisé et étudié l'application pharmaceutique de complexes cuivre (II) curcumine, les résultats de caractérisation de ce complexe par IR indiquent que la curcumine est liée au cation métallique Cu(II) de manière bidentée, et l'étude de l'activité antibactérienne des composés indique que le complexe a un rôle dans diverses applications biologiques [15].

III.1.2. Complexes avec la guanine

Des complexes de type $[M(\text{Gua})_2]\text{Cl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ où ($M = \text{Cr(II)}, \text{Fe(III)}$; Gua = guanine) ont été synthétisés par Chester M. Mikulski et al dans un milieu légèrement basique. Des analyses, IR et RMN indiquent la géométrie tétraédrique de ces composés.

Un complexe avec le Cu(II) et la guanine a été préparé par Md. Sohel Rana, l'étude de ce composé a montré que la guanine est coordonnée de manière bidentate avec les atomes N et O à l'atome central. Une étude électrochimique a été effectuée également pour ce complexe afin de déterminer les espèces redox dans la solution du complexe [16].

Par ailleurs, un autre complexe avec le nickel et la guanine de formule $[\text{Ni}(\text{Gua})(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé, la structure de ce composé a été étudiée par diffraction des rayons X, cette dernière indique que la coordination métal-ligand se fait par l'azote N7 du nucléotide [17].

III.2. Complexes mixtes avec la curcumine et avec la guanine

Des complexes mixtes des métaux Cu(II), Ni(II), Co(II), et Co(III) à base de la curcumine et le tryptophane ont été synthétisés. Ces derniers sont caractérisés par les méthodes spectroscopiques (IR, UV-visible) et la conductimétrie. Les différentes données spectrales indiquent la géométrie tétraédrique pour ces complexes [18].

Autres complexes de Cu(II) et Ni(II) avec la curcumine, la cytosine et l'histidine synthétisés et caractérisés par l'analyse conductimétrique et spectroscopique (IR, UV-visible). Ces analyses montrent la coordination de la curcumine et les bases azotes (cytosine et histidine) aux cations métalliques [19].

De nouveaux complexes mixtes avec la curcumine comme ligand principal et 1,10 phénanthroline (phen) comme ligand secondaire par la réaction d'un sel de nitrate de M(II) ou M(II) : Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), ont été synthétisés dans un mélange eau-éthanol sous atmosphère d'azote

Les composés obtenus ont la formule $[M(\text{cur})(\text{phen})]\text{NO}_3$ ont été caractérisés par l'analyse élémentaire, la conductivité et les méthodes spectroscopiques IR et UV-visible.

Les résultats révèlent que la curcumine dans chaque complexe est coordonnée au métal M(II) par un mode bidentate et que les complexes ont une aptitude antibactérienne supérieure à celle de la curcumine [20].

De nouveaux complexes mixtes de la guanine ont été synthétisés avec le Fe (III) de formule générale $[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Gua})_x]\text{nH}_2\text{O}$, ces derniers ont été caractérisés par l'analyse élémentaire, conductivité métrique méthodes spectroscopiques (IR et UV-visible), ainsi que l'analyse thermogravimétrie (ATG). Les résultats de ces analyses ont révélé que les complexes synthétisés ont une géométrie octaédrique et possèdent une activité antioxydante [21].

CHAPITRE II
PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction

Dans cette partie, nous avons mis en évidence une méthode d'optimisation de la complexation, ensuite, nous avons décrit le protocole que nous avons adopté pour synthétiser les complexes.

Au final nous avons décrit les méthodes physicochimiques et spectroscopiques (UV-visible et Infrarouge) utilisées pour caractériser les complexes synthétisés ainsi qu'un aperçu sur la microscopie électronique à balayage.

II. Optimisation de la complexation

II.1. Effet de la concentration du métal sur la coordination des ligands

Pour optimiser la complexation entre le métal et les ligands, une étude spectroscopique (UV-visible) a été réalisée afin de déterminer le rapport molaire M/L1/L2 (M=Fe, L1=Curcumine et L2=guanine) nécessaire pour la synthèse des complexes; pour cela des solutions ont été préparées, celles des ligands, de la curcumine à 10^{-5}M ($1,84 \cdot 10^{-4}\text{ g}$) dans l'éthanol, de la guanine à 10^{-5} M ($7,5 \cdot 10^{-5}\text{g}$) dans l'eau à chaud on ajoutant une base, et des solutions aqueuses de sel métallique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à des concentrations $0,25 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ($1,1 \cdot 10^{-4}\text{g}$), $0,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ($2,02 \cdot 10^{-4}\text{g}$) et $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ($4,04 \cdot 10^{-4}\text{g}$).

Nous avons mélangé dans une cuve en quartz, 2ml de la solution de la curcumine avec 1ml de la solution de la guanine, puis analysé par spectroscopie UV-visible, ensuite nous avons introduit les solutions de sel préparées précédemment l'une après l'autre, après chaque ajout une analyse UV-visible a été réalisée.

II.2. Effet du temps sur la complexation

Une analyse spectroscopique par UV-visible a été réalisée sur un mélange M/L₁/L₂, du rapport molaire 1/2/1 préparé dans le mélange eau/éthanol, les spectres d'absorption ont été enregistrés toutes les 10 mn pendant 1heure de temps.

III. Dispositif de la synthèse

III.1. Montage à reflux

La synthèse des complexes a été réalisée à l'aide d'un montage à reflux (figure II.1) qui est constitué:

- Un réfrigérant
- Un ballon à fond rond avec un barreau magnétique.
- Une plaque chauffante avec agitation magnétique

Principe :

Le montage à reflux permet de réaliser des réactions à température constante sans perdre de solvants ni de réactifs. Le réfrigérant a pour rôle de condenser les vapeurs qui s'échappent du mélange réactionnel évitant ainsi les pertes des réactifs et des produits lors de la synthèse.

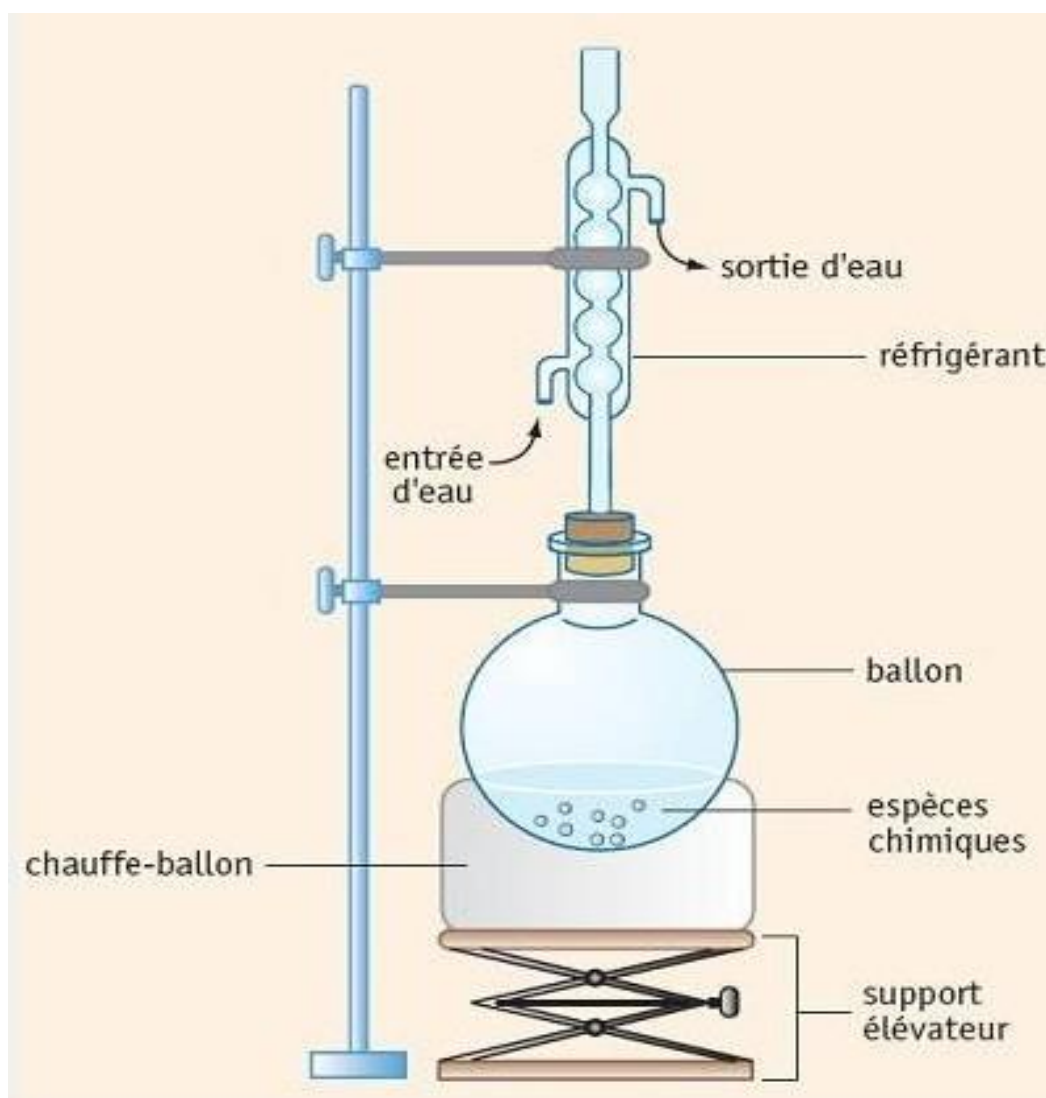


Figure II.1 : Dispositif de synthèse des complexes

III.2. Filtration

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux.

III.3. Réactifs utilisés

Les caractéristiques physiques et chimiques des réactifs utilisés sont décrites dans le tableau II.1

Tableau II.1: Caractéristiques physiques et chimiques des réactifs utilisés lors de la synthèse.

Formule	Nom	Masse molaire(g/mol)	Etat physique	Couleur
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de fer	403,66	Sel	Blanc
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Chlorure de chrome	266,28	Sel	Vert foncé
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de manganèse	250,83	Sel	Rose claire
$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$	Curcumine	368,38	Poudre	Jaune-orange
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$	Guanine	151,13	Poudre	Blanche

III.4. Synthèse des complexes

III.4.1. Synthèse des complexes simples (complexe1, complexe2, complexe3)

Dans un ballon de 250 ml on introduit 1 mmol de sel [$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,266g) **ou** $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,250g) **ou** $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,403g)] dissout dans 25 ml d'eau avec 2 mmol de la curcumine (0,736 g) dissout dans 50 ml de l'éthanol. Le PH est ajusté à 9 par l'ajout d'une solution de NaOH. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à une température de 50 à 60° C durant 3h.

Le précipité obtenu est filtré et lavé avec l'éthanol puis séché pendant plusieurs jours à l'air libre.

Les trois complexes simples sont synthétisés selon les réactions suivantes :

Complexe (1) :



Complexe (2) :



Complexe (3) :

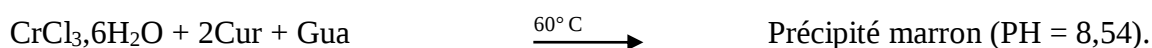


III.4.2. Synthèse des complexes mixtes (complexe 4, complexe 5, complexe 6)

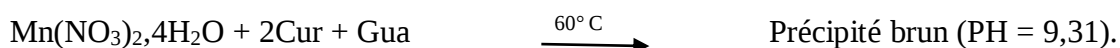
Dans un ballon de 250 ml on introduit 1 mmol de sel [$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,266g) **ou** $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,250g) **ou** $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,403g)] dissout dans 25 ml d'eau avec 2 mmol de la curcumine (0,736 g) dissout dans 50 ml de l'éthanol. Le mélange est maintenu sous agitation et chauffage pendant 15 min, ensuite nous avons ajouté 1mmol (0.151g) de la guanine dissout préalablement dans 25 ml d'eau distillée sous chauffage et agitation magnétique après ajout de NaOH. Après 3h d'agitation et chauffage (50 à 60°C) un précipité est obtenu. Nous l'avons filtré et laissé sécher pendant plusieurs jours.

Les trois complexes mixtes sont synthétisés selon les réactions suivantes :

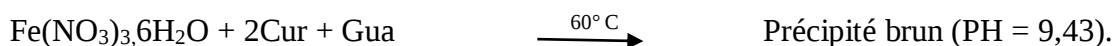
Complexe (4) :



Complexe (5) :



Complexe (6) :



IV. Techniques de caractérisation

Pour caractériser les complexes synthétisés au cours de ce travail, différentes techniques d'analyse physico-chimiques et spectrales ont été utilisées.

IV.1. Analyses physico-chimiques

IV.1.1. Analyse conductimétrique

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre du type Consort C3030 à $T=25^{\circ}\text{C}$. Les mesures ont été prises pour des solutions des complexes de concentration égale à 10^{-3} M dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). La valeur de la conductivité équivalente molaire a été déterminée après étalonnage du conductimètre.

IV.1.2. Point de fusion

Les points de fusion des composés étudiés ont été déterminés en utilisant des tubes capillaires à l'aide d'un appareil digital de type MPM-H2.

IV.2. Analyses spectrales

IV.2.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons. Elle est utile pour déterminer les types de liaisons présentes dans une molécule. Elle nous a permis de déterminer les sites qui interviennent dans la formation des liaisons dans les complexes, en comparant les spectres IR des complexes à ceux des ligands correspondants [22].

Les spectres infrarouges des ligands et des complexes ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre, dans le domaine allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Les produits synthétisés sont échantillonnés sur une surface en diamant. Les spectres IR représentent la Transmittance (T) exprimée en (%) en fonction du nombre d'onde ($\bar{\nu}$) (cm^{-1}).

IV.2.2. Spectroscopie UV- Visible

La Spectroscopie UV- Visible basée sur l'absorption d'une énergie élevée ($\lambda=200\text{-}800\text{ nm}$) permettant aux électrons de valence des atomes et des molécules de passer d'un état fondamental à un état excité (transition électroniques). Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert [23].

Les spectres électroniques d'absorption des ligands et des complexes ont été enregistrés en solution dans le DMSO à des concentrations de 10^{-3} M et 10^{-5} M, les analyses ont été réalisées dans le domaine spectral 200 - 800 nm en utilisant des cuves en quartz de trajet optique approprié, introduites dans un spectrophotomètre UV-visible de marque thermo scientifique piloté par un micro-ordinateur. Les spectres UV-Visible représentent graphiquement l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ (nm).

IV.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière, nous permet d'analyser et de reconstruire une image de la surface des différentes particules d'un échantillon.

Cette technique est réalisée à l'aide d'un appareil MEB de type « Philips ESEM XL 30 ».

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Introduction

Dans ce chapitre nous avons exploité les résultats des différentes techniques d'analyses afin d'obtenir des informations sur les structures des différents complexes synthétisés.

II. Optimisation de la complexation

II.1. Effet de la concentration du métal sur la coordination des ligands

Le spectre d'absorption du mélange curcumine-guanine (figure III.1), montre deux bandes d'absorption dans le domaine de l'ultra-violet à 245 et 273 nm correspondant à la transition électronique $\pi - \pi^*$, et une troisième bande dans le visible à 430 nm qui est attribuée à la transition $n - \pi$ [24].

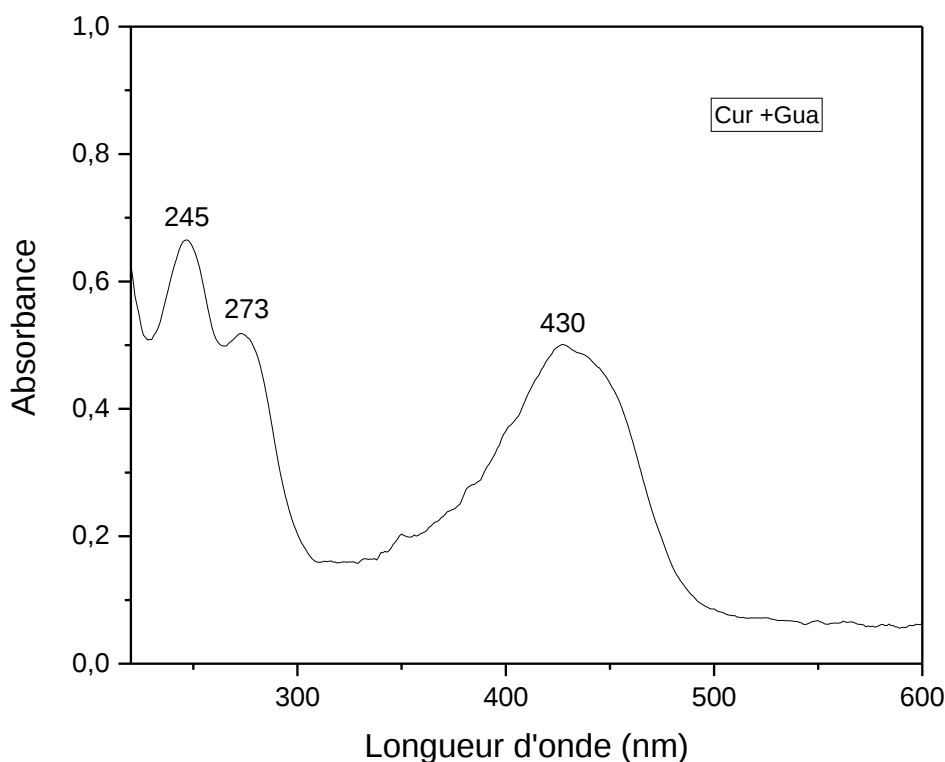


Figure III.1: Spectre d'absorption des ligands curcumine-guanine.

L'addition d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à une solution de curcumine-guanine (10^{-5}M) dans l'éthanol-eau induit à des modifications dans le spectre d'absorption. Nous avons observé un fort effet hypochrome sur les trois bandes 245 ; 273 et 430 nm. (Figure III.2)

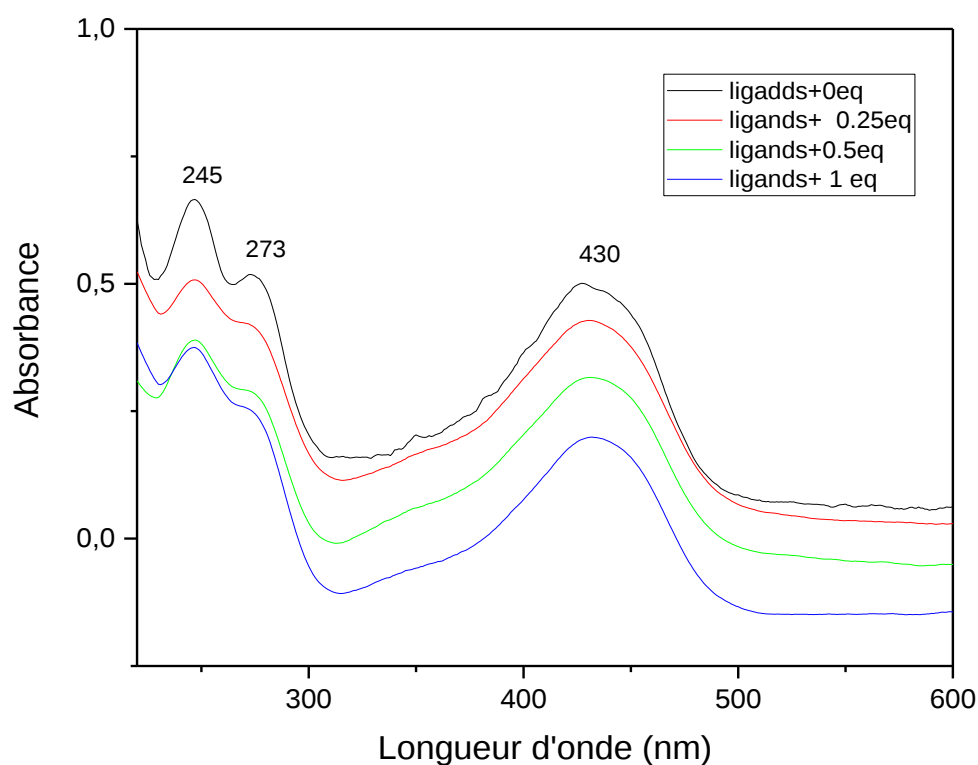


Figure III.2 : Spectre d'absorption des ligands en l'absence et présence de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

II.2 - Effet de la concentration du métal sur l'absorbance des ligands

L'absorbance a été analysée en fonction de la concentration du cation métallique ($\text{Fe}(\text{III})$). La forme du spectre d'absorption présenté sur la figure III.3 varie fortement en présence du cation. L'absorbance a été enregistrée à trois longueurs d'onde différentes afin d'obtenir un maximum d'informations.

Les trois courbes représentent une diminution d'absorbance en fonction de la variation du rapport molaire métal /ligands, un palier est atteint à partir d'un rapport équimolaire métal / guanine et de 2 équivalents de la curcumine.

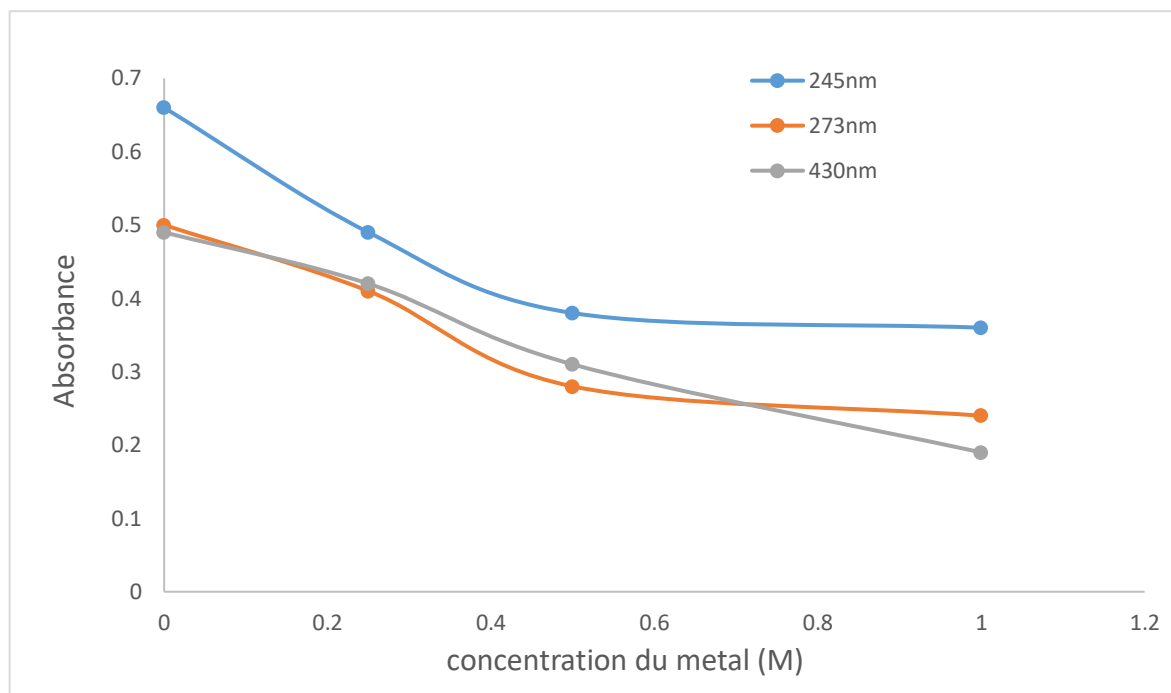


Figure III.3 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration aux longueurs d'onde 245 nm, 273 nm, et 430 nm.

II .3. Effet du temps sur la complexation

Les spectres de la figure III.4 montrent l'effet du facteur temps sur la coordination métal-ligands (curcumine-guanine). On observe un effet hyperchromique sur les bandes de longueur d'onde 245 ,273 et 430 nm ce qui confirme l'augmentation de l'absorbance en fonction du temps.

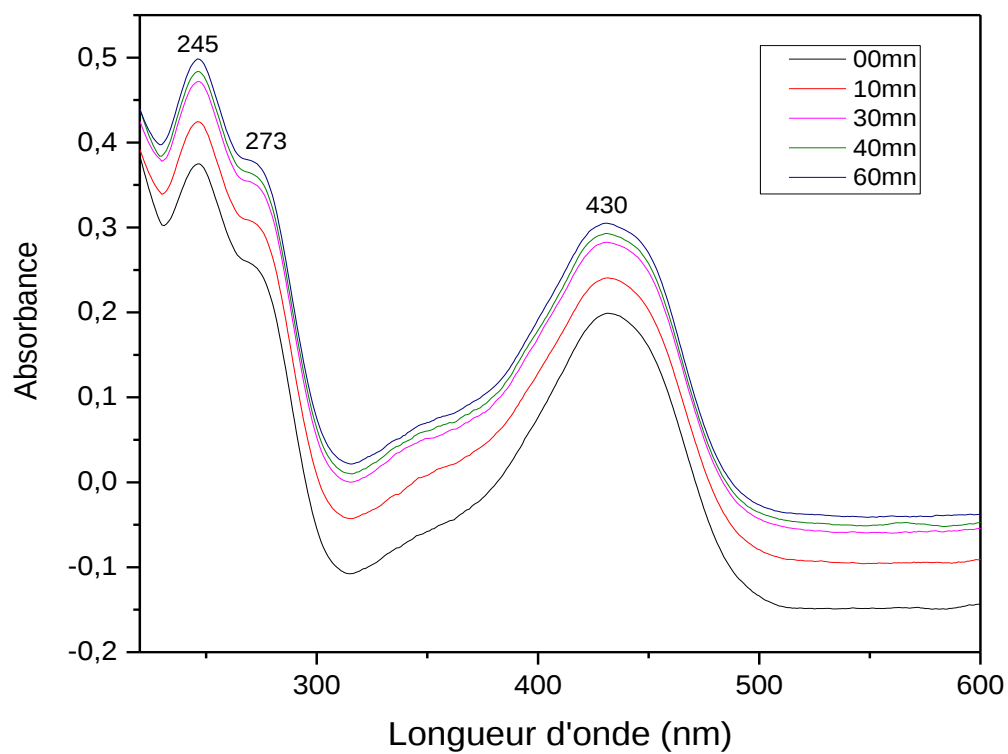


Figure III.4 : Variation de l'absorbance du mélange métal-ligands en fonction du temps.

III. Propriétés physico-chimiques des complexes synthétisés

Le tableau III.1 regroupe les propriétés physiques et chimiques des complexes que nous avons synthétisés.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques des complexes.

Complexe	Couleur	Masse Molaire (g/mol)	Rendement (%)	Solubilité	Point de fusion (°C)	Conductivité $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
Complexe 1	Brune	786,75	33	DMSO	280	6,49
Complexe 2	Orange	789,69	33	DMSO	280	5,62
Complexe 3	Brune	790,60	47	DMSO	250	7,11
Complexe 4	Marron	937,88	34	DMSO	340	7,63
Complexe 5	Brune	940,82	39	DMSO	320	23
Complexe 6	Brune	941,73	15	DMSO	350	21,30

L'ensemble des complexes sont des poudres colorées, leur point de fusion supérieur à 200°C ce qui indique qu'ils sont stables à l'air et à température ambiante.

Les tests de solubilité montrent que ces complexes sont solubles dans le DMSO et non soluble dans l'eau et l'éthanol, la mesure de la conductivité sur l'ensemble des complexes indique que ces derniers sont neutres (non électrolytes) et possédant des conductivités faibles qui varient de 5 à 23 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

IV. Analyses spectroscopiques

IV.1. Spectrophotométrie infrarouge

La comparaison des spectres infrarouges des ligands avec ceux des complexes correspondants nous a permis d'identifier les sites de coordination.

Lors de la complexation, on observe des déplacements, la disparition ou l'apparition de nouvelles bandes.

IV.1.1. Etude des spectres IR des ligands

Le spectre IR de la curcumine (figure III.5) présente une bande large dans la région 3478 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation (OH) de la fonction alcool. Un pic intense localisé à 3080 cm^{-1} qui correspond à la vibration ($=\text{C}-\text{H}$) [25].

Trois pics d'intensité moyenne observés à 1627 , 1511 et 1431 cm^{-1} correspondent respectivement à ($\text{C}=\text{O}$), ($\text{C}=\text{C}$) de l'aliphatique et ($\text{C}=\text{C}$) de l'aromatique [26].

Le spectre présente aussi une bande à 1281 cm^{-1} attribuée à la fonction ($\text{C}-\text{O}$) du phénol et une autre à 807 cm^{-1} due à la vibration de déformation ($\text{C}=\text{CH}$).

Le spectre IR de la guanine montre des bandes à 3314 cm^{-1} et 3114 cm^{-1} dues aux différents modes de vibration N-H de la fonction amine primaire et secondaire ; un dédoublement à 1693 cm^{-1} et 1669 cm^{-1} correspondant à la vibration ($\text{C}=\text{O}$) de l'amide, une autre bande de vibration 2845 cm^{-1} et 2690 cm^{-1} due au groupement ($\text{C}-\text{H}$) [27].

Le spectre de la guanine est illustré dans la figure III.6.

Tableau III.2 : Principales bandes d'absorption infrarouge des ligands.

Composés	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(=\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aliphatique	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique	$\delta(\text{CO})$ phénol	$\nu(\text{C}=\text{CH})$
Curcumine	3478	-	3080	1627	1511	1431	1281	807
Guanine	-	3314 3114	-	1693 1669	-	-	-	-

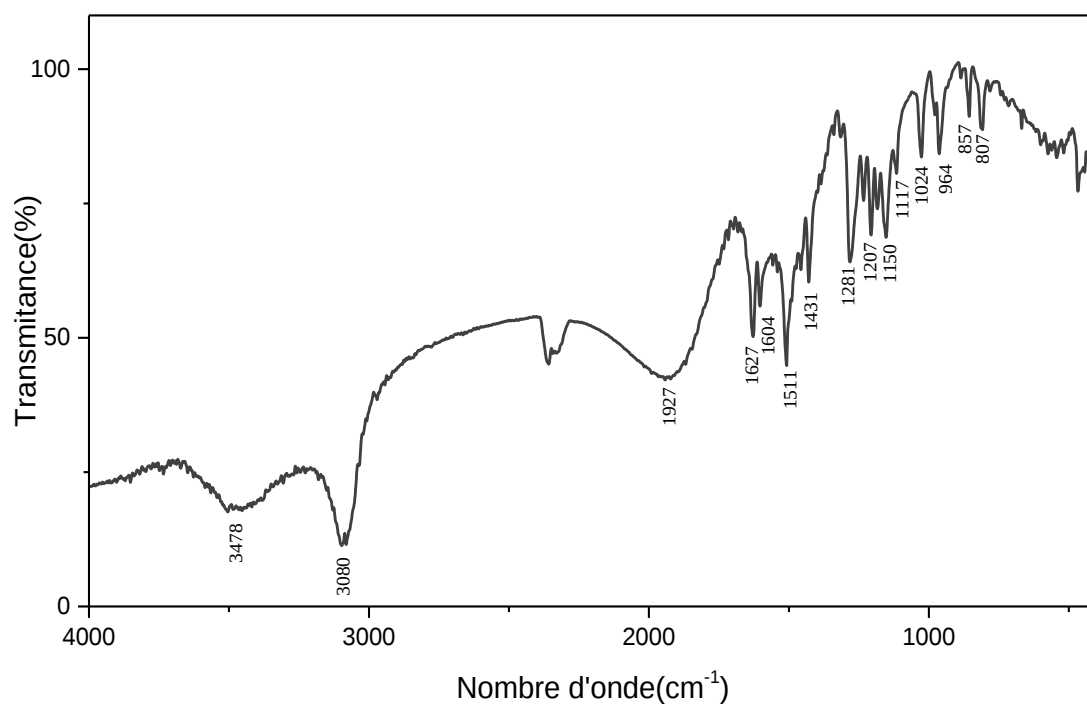


Figure III.5 : Spectre IR de la curcumine.

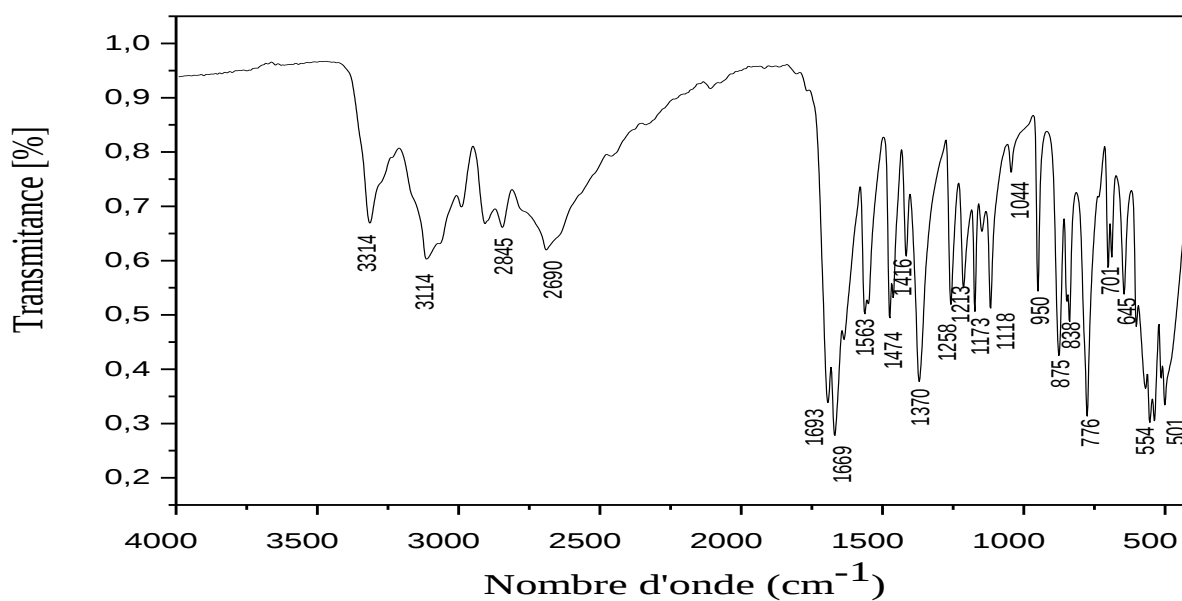


Figure III.6 : Spectre IR de la guanine

IV.1.2. Etude des spectres IR des complexes simples

La comparaison des spectres IR des complexes simples illustrés dans les figures (III.7, III.8, III.9) avec ceux de ligand curcumine nous a permis de relever les points suivants :

La bande d'absorption de la vibration (OH) observée à 3478 cm^{-1} dans le spectre de la curcumine libre est déplacée dans les complexes 1, 2 et 3 vers 3432 cm^{-1} , 3443 cm^{-1} et 3452 cm^{-1} respectivement. La bande de forte intensité caractéristique de $\nu(\text{=C-H})$ de la curcumine observée à 3080 cm^{-1} est observée dans les spectres des complexes dans l'intervalle $3085 - 3064\text{ cm}^{-1}$.

La bande correspondant à la vibration (C-O) de la forme cétone observée dans la curcumine à 1627 cm^{-1} est localisée dans la région $1637\text{-}1617\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres des complexes.

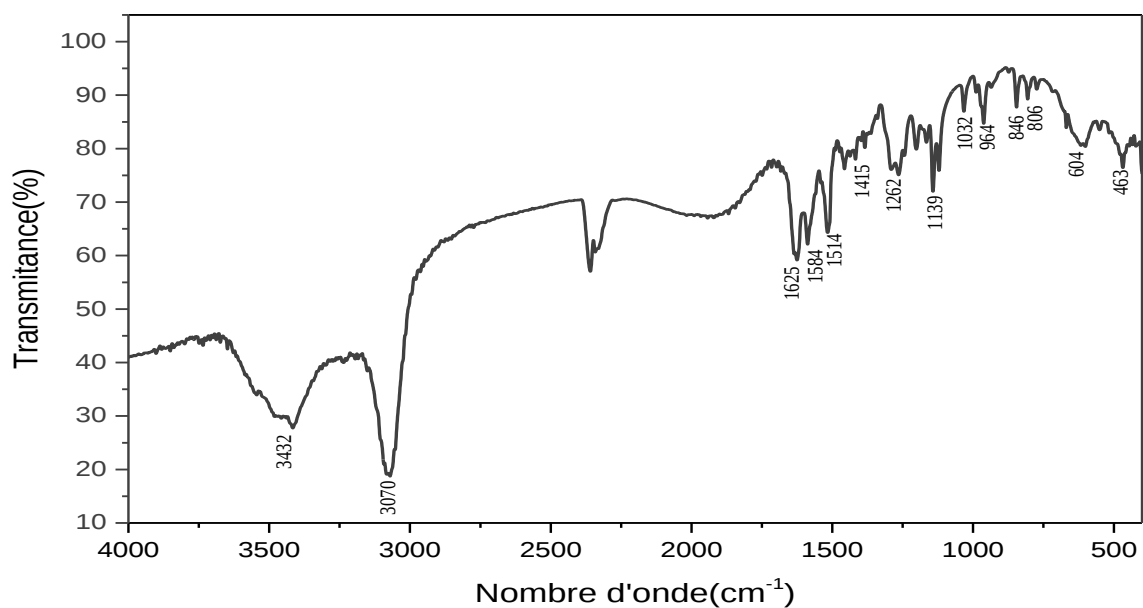
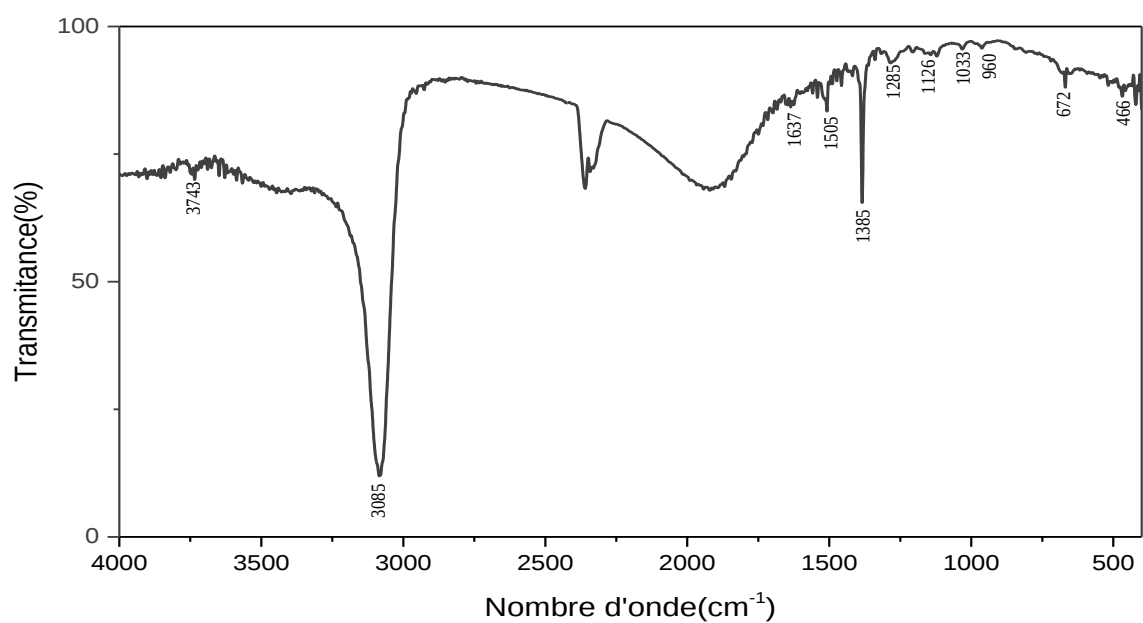
Le pic observé à 1281 cm^{-1} dans le spectre de la curcumine qui est attribué à la vibration de déformation $\delta(\text{CO})$ de phénol est localisé dans l'intervalle $1285\text{-}1262\text{ cm}^{-1}$ dans les trois complexes.

Dans les spectres des complexes (complexe 1, complexe 2, complexe 3) on constate l'apparition de nouvelles bandes à 463 , 466 et 466 cm^{-1} respectivement, qui sont attribuées probablement à la liaison M-O, ce qui confirme la coordination du métal avec la curcumine par l'oxygène de la fonction C=O de la curcumine [28].

L'ensemble de ces observations sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Principales bandes d'absorption de la curcumine et des complexes simples.

Composes	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{=C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{CO})$ phénol	$\nu(\text{M-O})$
Curcumine	3478	3080	1627	1281	-
Complexe 1	3432	3070	1625	1262	463
Complexe 2	3443	3085	1637	1285	466
Complexe 3	3452	3064	1617	1282	466

**Figure III.7 :** Spectre IR du complexe 1**Figure III.8 :** Spectre IR du complexe 2

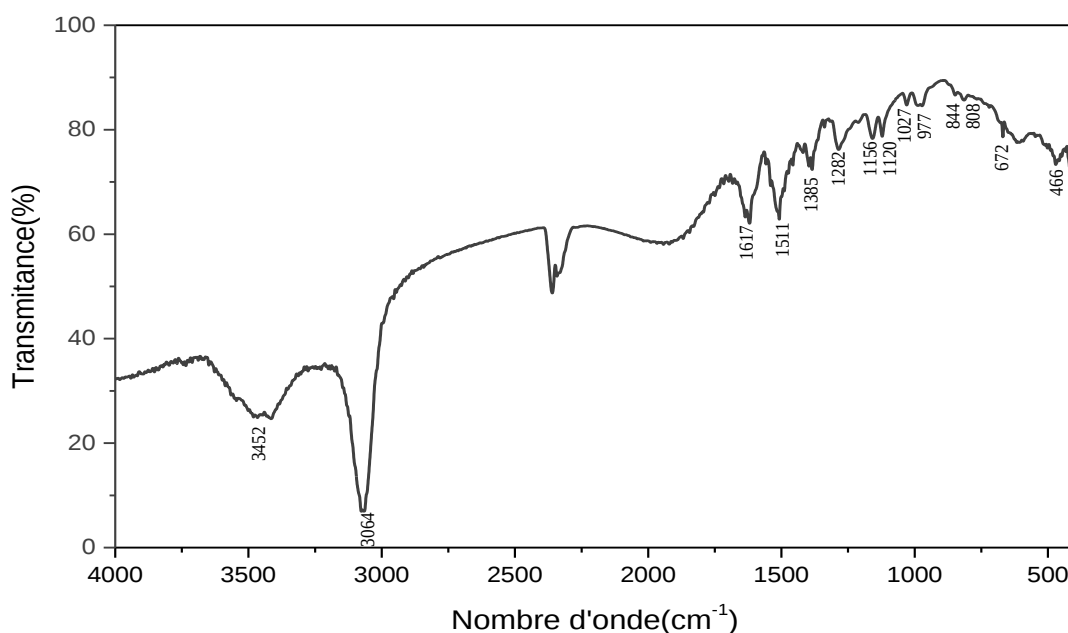


Figure III.9 : Spectre IR du complexe 3

IV.1.3. Etude des spectres IR des complexes mixtes

Les spectres IR des complexes 4, 5 et 6 sont illustrés sur les figures (III.10, III.11 et III.12).

La bande correspondante à la vibration (OH) observée dans la curcumine à 3478 cm^{-1} est déplacée vers 3475 cm^{-1} dans les trois complexes. La bande caractéristique de la vibration (N-H) de l'amine présentée dans la guanine libre localisée à 3314 cm^{-1} est déplacée dans les trois complexes vers l'intervalle $3420\text{-}3307\text{ cm}^{-1}$.

Les pics présents sur la région $1693\text{-}1669\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de la guanine sont déplacés vers la région $1700\text{-}1671\text{ cm}^{-1}$, ces pics sont attribués à la vibration (C=O). Le pic observé à 1281 cm^{-1} qui est due au $\delta(\text{CO})$ dans la curcumine libre est déplacé vers 1259 cm^{-1} dans les trois complexes.

Les spectres des trois complexes ont montré des nouvelles bandes de faible intensité dans la région $476\text{-}426\text{ cm}^{-1}$ attribués aux vibrations (M-O) due à la formation de la liaison métal-oxygène de la fonction CO de la curcumine et d'autres nouvelles bandes dans l'intervalle $602\text{-}596\text{ cm}^{-1}$, attribués à la liaison (M-N) formée entre le métal et l'azote de la fonction amine de la guanine [29].

Tableau III.4: Principales bandes d'absorption de la curcumine, la guanine et des complexes mixtes.

Composes	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{CO})$ phénol	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$
Curcumine	3478	-	1627	1281	-	-
Guanine	-	3314	1693-1669	-	-	-
Complex 4	3474	3312	1700-1674	1259	476	602
Complex 5	3475	3307	1700	1259	426	596
Complex 6	3474	3420	1697-1671	1257	464	599

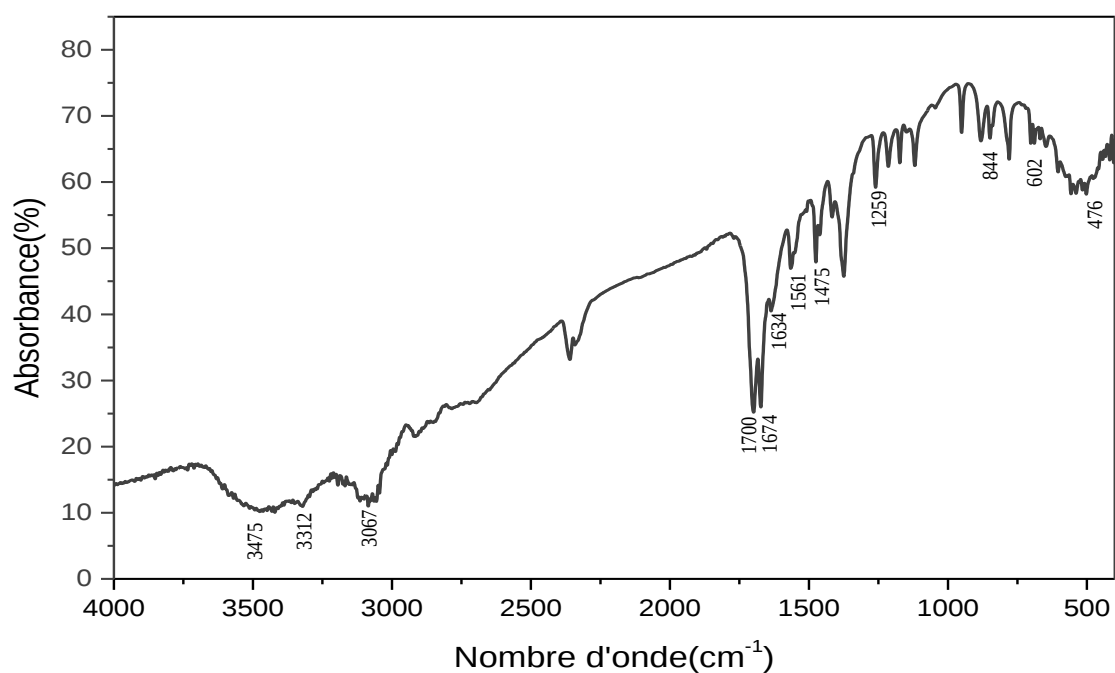


Figure III.10 : Spectre IR du complexe 4

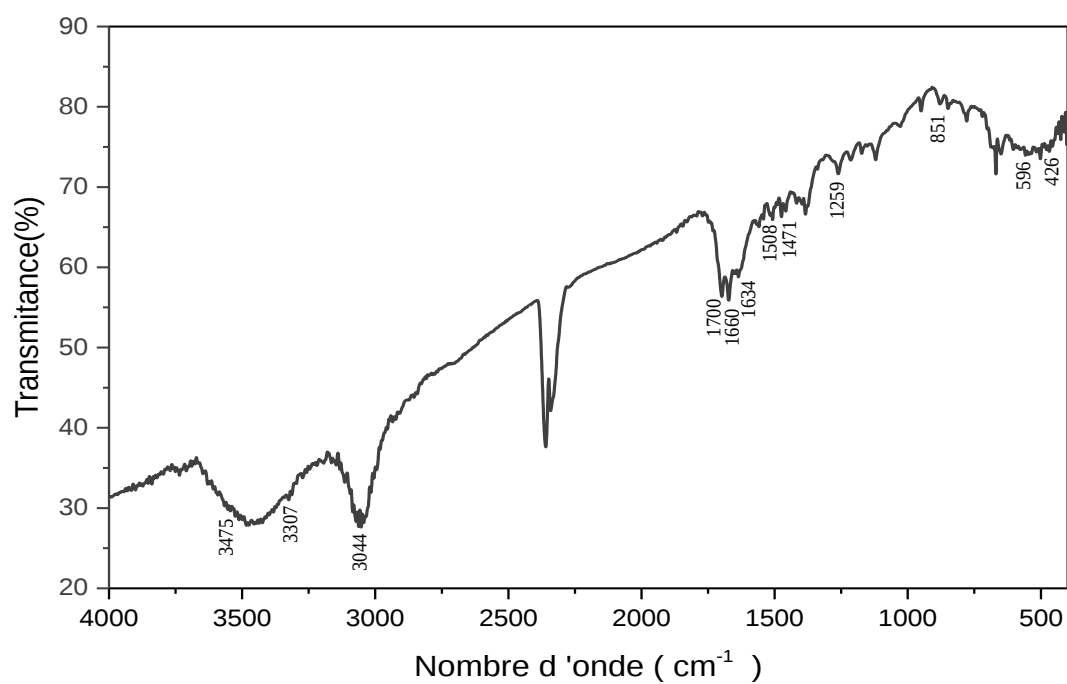


Figure III.11 : Spectre IR du complexe 5

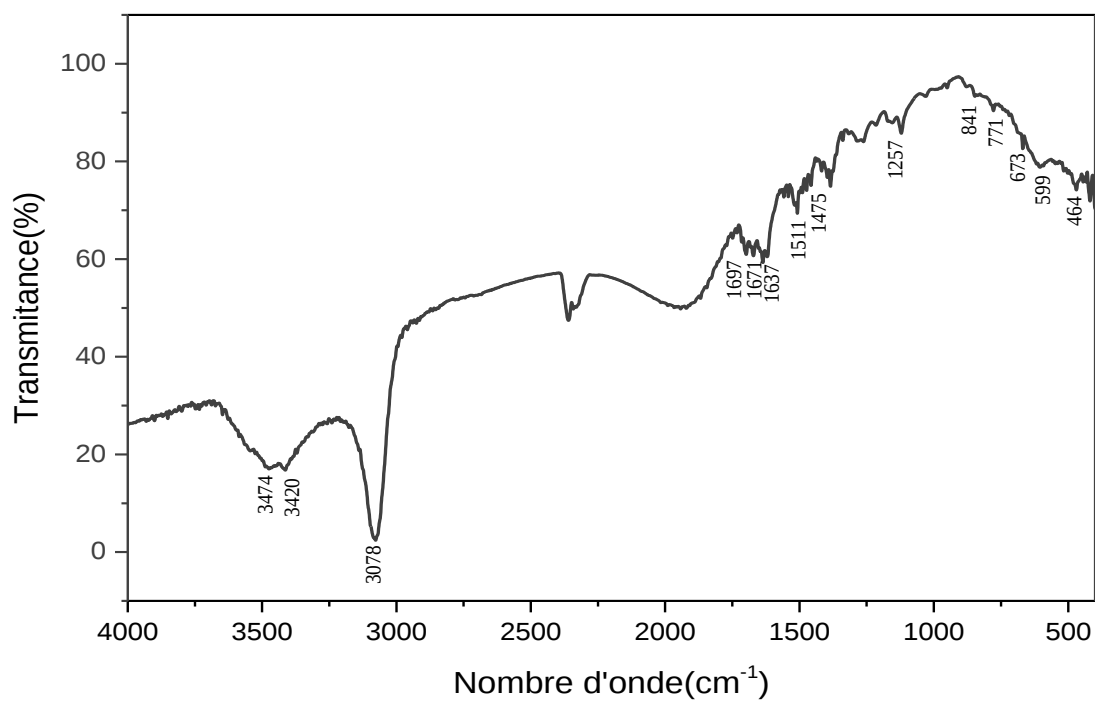


Figure III.12 : Spectre IR du complexe 6

IV.2. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible nous renseigne sur l'environnement de l'ion métallique dans les complexes. Les informations qui concernent les complexes synthétisés sont obtenues par comparaison des spectres des ligands seuls avec celui de complexe contenant ces ligands après complexation.

IV.2.1. Etude des spectres UV des ligands

Le spectre de la curcumine (Figure III.13) montre deux bandes d'absorption, une dans le domaine de l'ultra-violet à 271 nm qui correspond à la transition $\pi - \pi^*$, et une maximum d'absorption dans le visible à 430 nm qui est attribuée à la transition $n - \pi^*$.

Par ailleurs le spectre d'absorption de la guanine (Figure III.14) présente une seule bande d'absorption à 273 nm correspondante à la transition $\pi - \pi^*$.

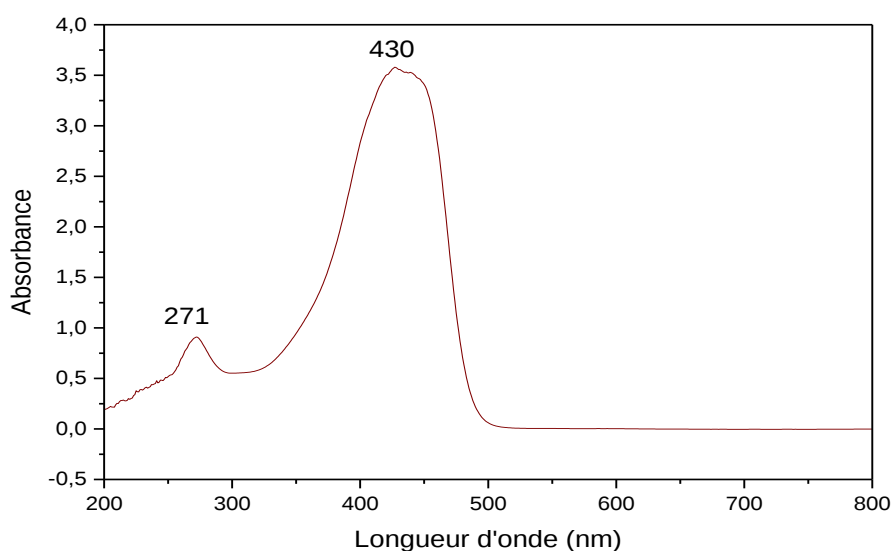


Figure III.13 : Spectre UV de la curcumine

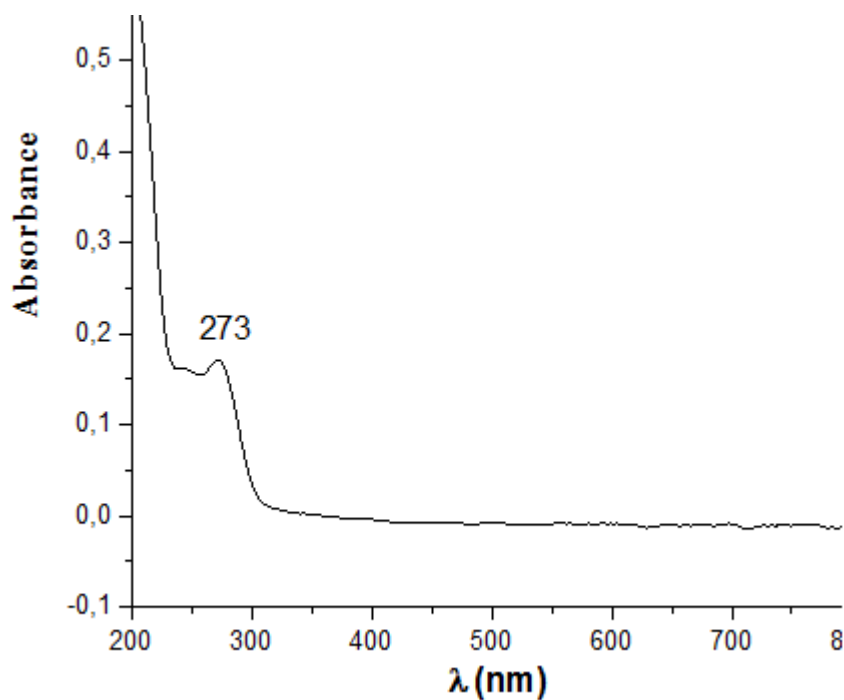


Figure III.14 : Spectre UV de la guanine

IV.2.2. Etude des spectres UV des complexes simples

Les résultats d'absorption électroniques de la curcumine et des complexes sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Résultats d'absorption électroniques de la curcumine et des complexes.

Composes	$\lambda(\text{nm})$	Transition électronique
Curcumine	271	$\pi - \pi^*$
	430	$n - \pi^*$
Complex 1	278	$\pi - \pi^*$
	432	d-d
Complex 2	274	$\pi - \pi^*$
	428	d-d
Complex 3	270	$\pi - \pi^*$
	435	d-d

La bande caractéristique de la transition $\pi - \pi^*$ observée dans le spectre de la curcumine s'est déplacée au environ de 270-278 nm dans les spectres d'absorptions des complexes 1, 2 et 3 (Figure III.15, III.16, III.17) cela confirme la présence du ligand curcumine dans les composés synthétisés.

D'autres bandes sont apparues dans les trois complexes dans le domaine du visible au environ de 428-435 nm correspondant à la transition d-d, qui une caractéristique d'une géométrie octaédrique.

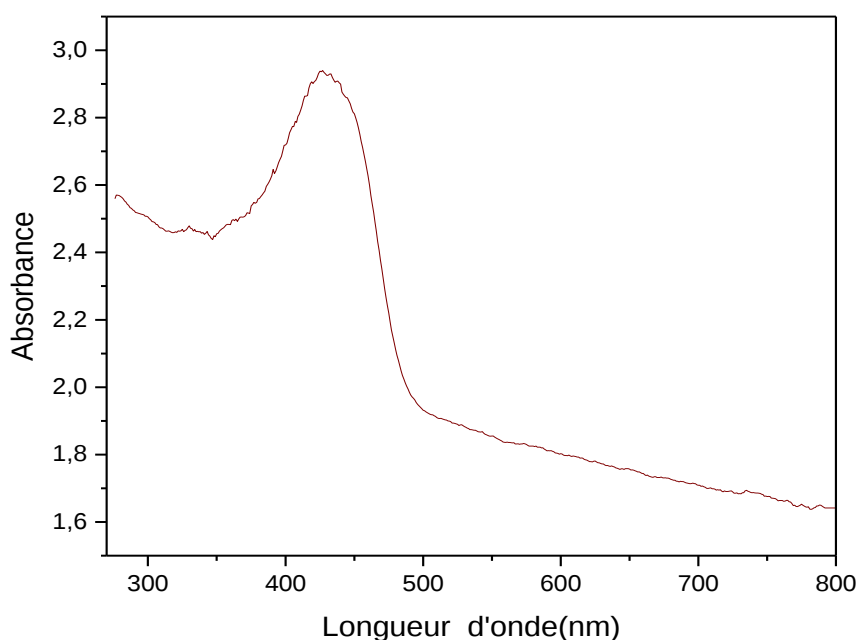


Figure III.15 : Spectre UV du complexe 1

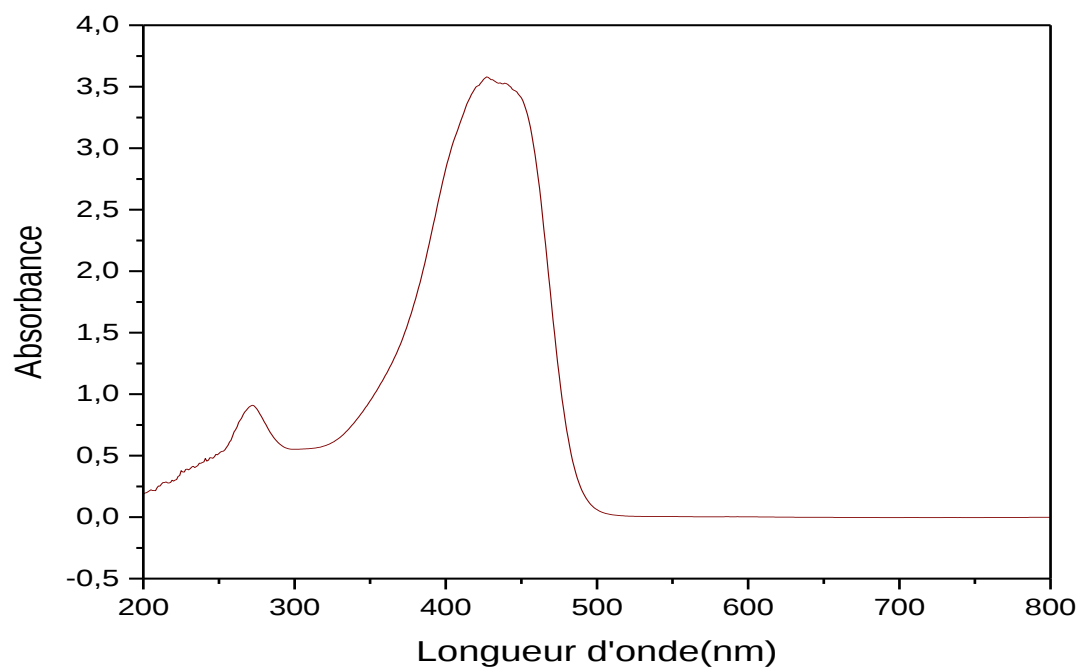


Figure III.16 : Spectre UV du complexe 2

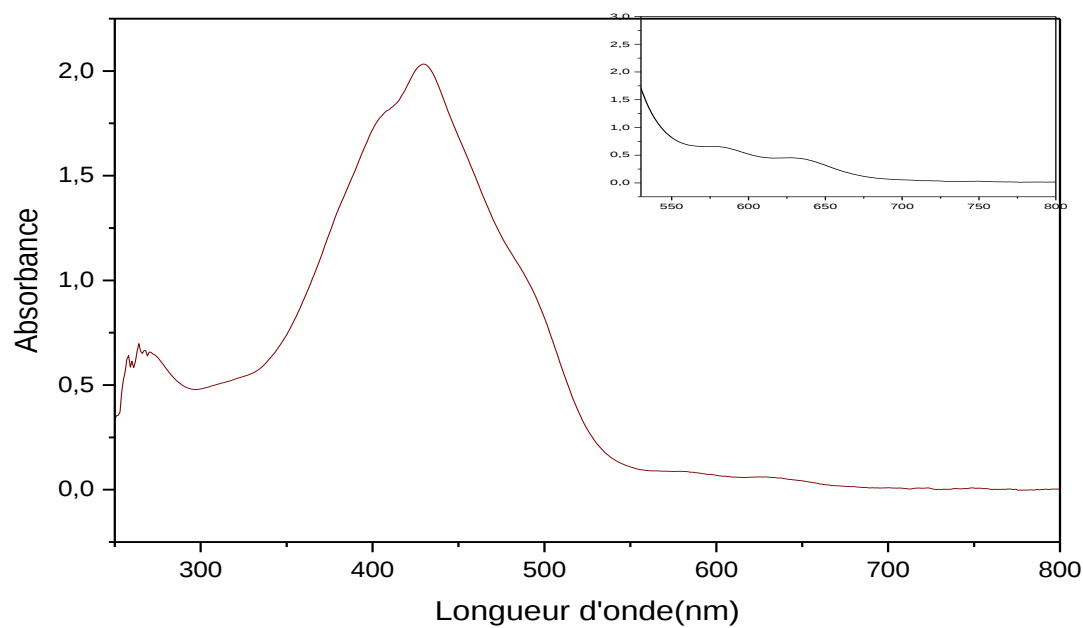


Figure III.17 : Spectre UV du complexe 3

Ces résultats décrivent une structure pseudo octaédrique pour l'ensemble des complexes simples (figure III.18) où les deux molécules de la curcumine sont dans le plan équatorial et les sites de coordination axiaux sont occupé probablement par les ions Cl^- et NO_3^- selon le type de sel métallique et aussi par les molécules d'eau.

En se basant sur ces conclusions nous avons attribué les formules chimiques pour les trois complexes simples :

Complexe 1	→	$[\text{Cr}(\text{Cur})_2\text{Cl}](\text{H}_2\text{O})_n$
Complexe 2	→	$[\text{Mn}(\text{Cur})_2\text{NO}_3](\text{H}_2\text{O})_n$
Complexe 3	→	$[\text{Fe}(\text{Cur})_2\text{NO}_3](\text{H}_2\text{O})_n$

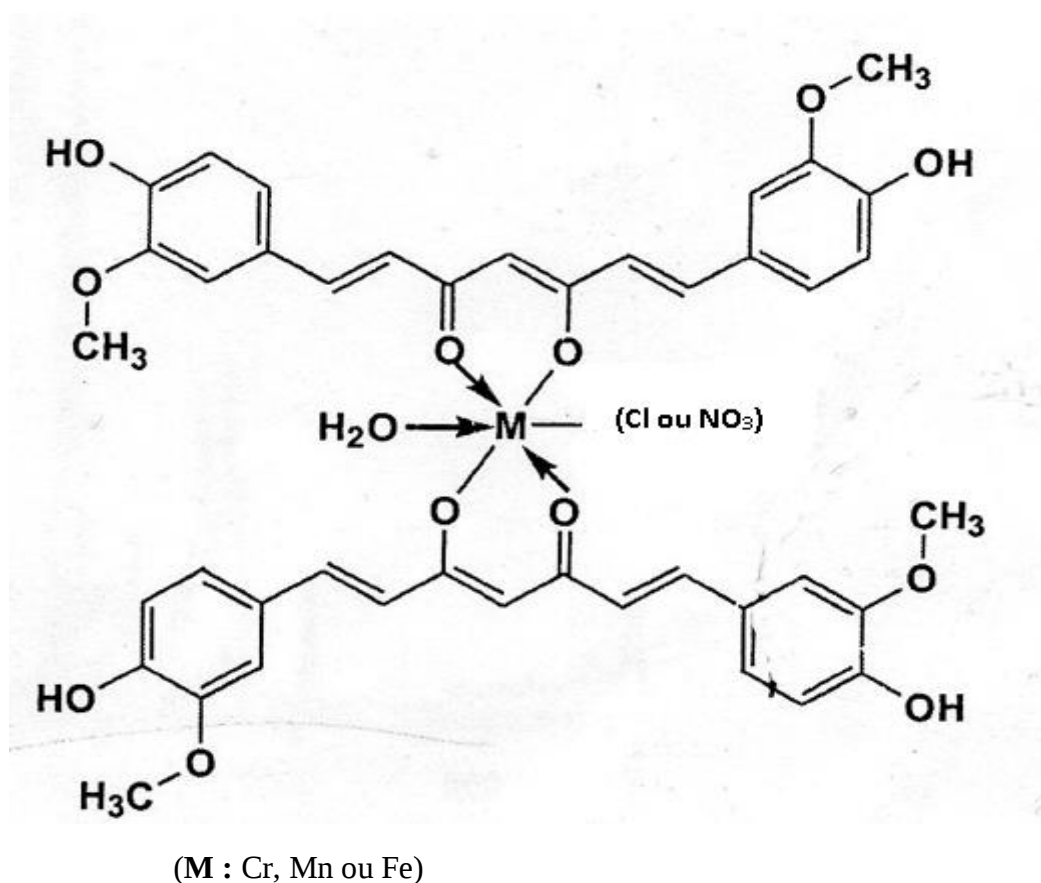


Figure III.18 : La structure proposée des complexes simples

IV.2.3. Etude des spectres UV des complexes mixtes

Les résultats d'absorption électroniques de la curcumine de la guanine et des complexes mixtes sont regroupés dans le tableau III.6.

Les spectres UV des complexes 4, 5 et 6 sont illustrés sur les figures III.19, III.20 et III.21 respectivement

Tableau III.6 : Résultats d'absorption électroniques de la curcumine de la guanine et des complexes mixtes.

Composés	$\lambda(\text{nm})$	Transition électronique
Curcumine	271	$\pi - \pi^*$
	430	$n - \pi^*$
Guanine	273	$\pi - \pi^*$
Complex 4	293	$\pi - \pi^*$
	431	d-d
Complex 5	285	$\pi - \pi^*$
	440	d-d
Complex 6	275	$\pi - \pi^*$
	432	d-d

Les spectres d'absorptions des complexes 4, 5 et 6 exhibent deux bandes d'absorptions l'une se trouve dans la région 293-275 nm qui est due à la transition $\pi - \pi^*$ ce qui confirme la présence des ligands dans les complexes.

Une autre bande située dans la région 431-440 nm, cette bande correspond à la transition d-d qui est une caractéristique d'une géométrie octaédrique où les deux molécules de la curcumine sont dans le plan équatorial, la guanine occupe un site axial et l'autre site est probablement occupé par les ions Cl^- ou NO_3^- .

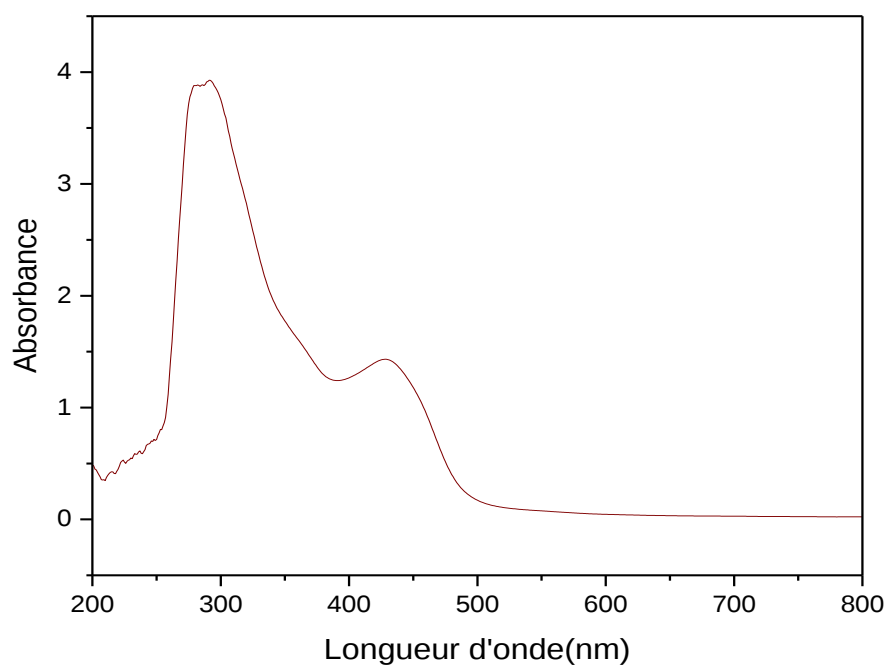


Figure III.19 : Spectre UV du complexe 4

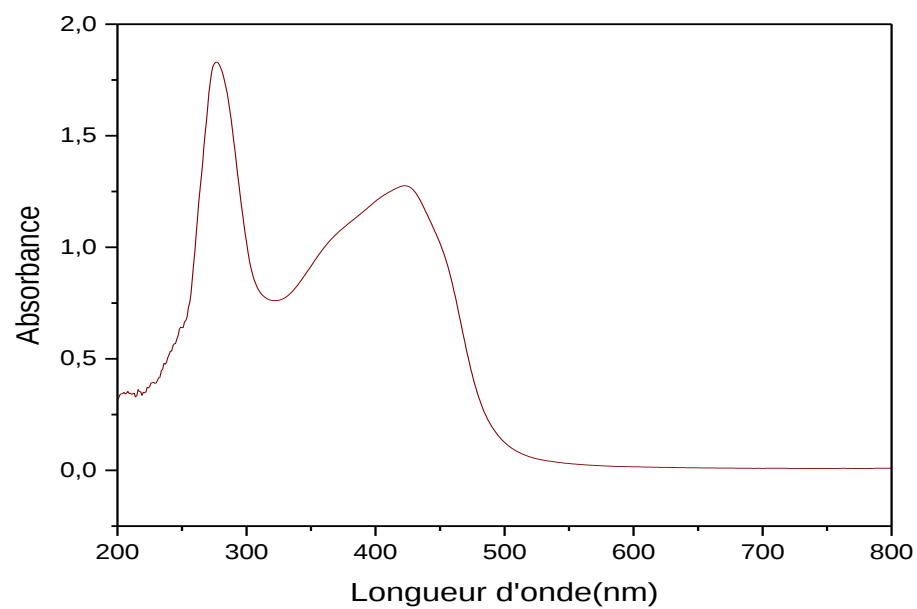


Figure III.20 : Spectre UV du complexe 5

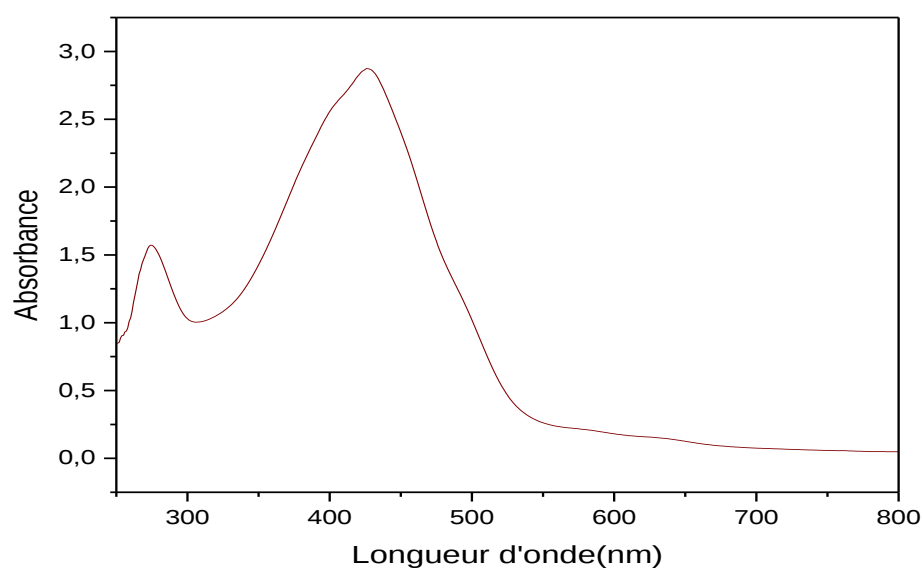
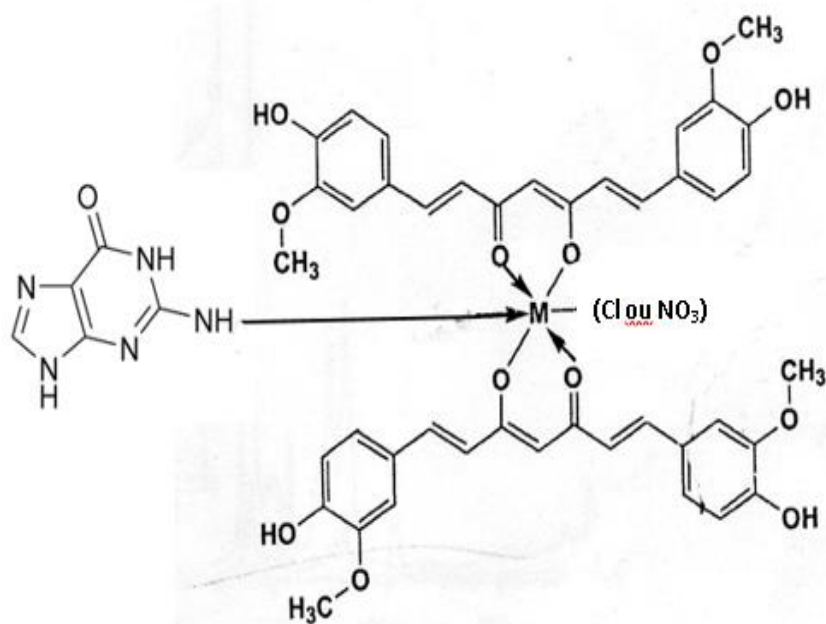


Figure III.21 : Spectre UV de complexe 6



(M : Cr, Mn ou Fe)

Figure III.22 : La structure proposée des complexes mixtes

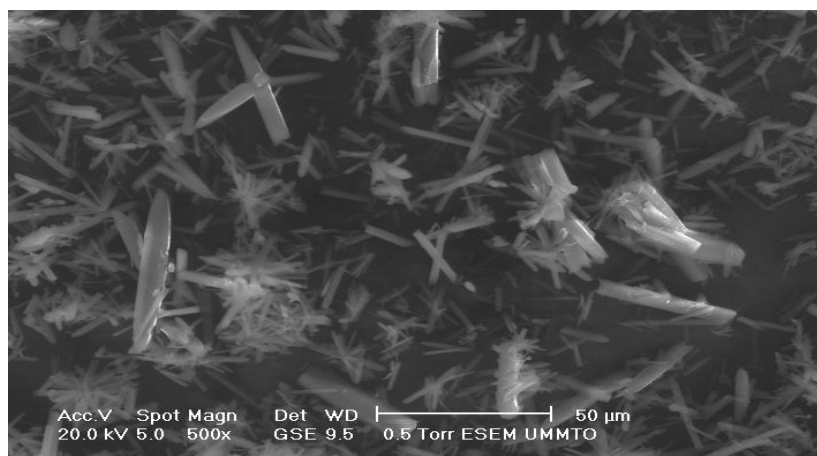
Les formules des complexes mixtes suggérés sont :



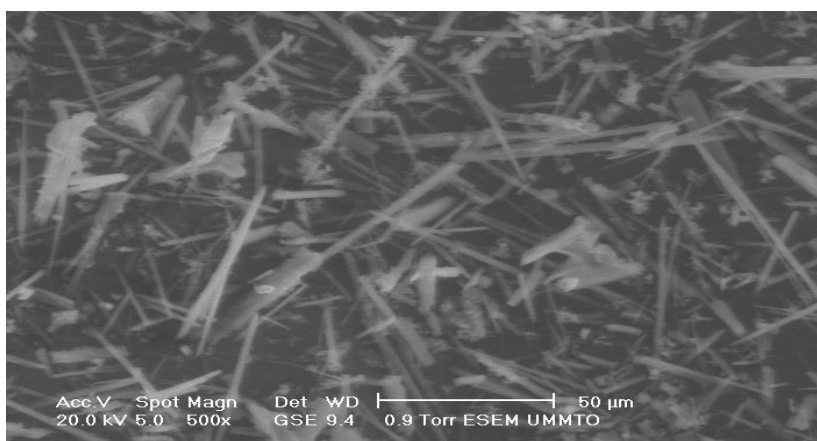
IV.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images réalisées par le MEB sur les complexes simples et les complexes mixtes sont représentées respectivement sur les figures III.23 et III.24.

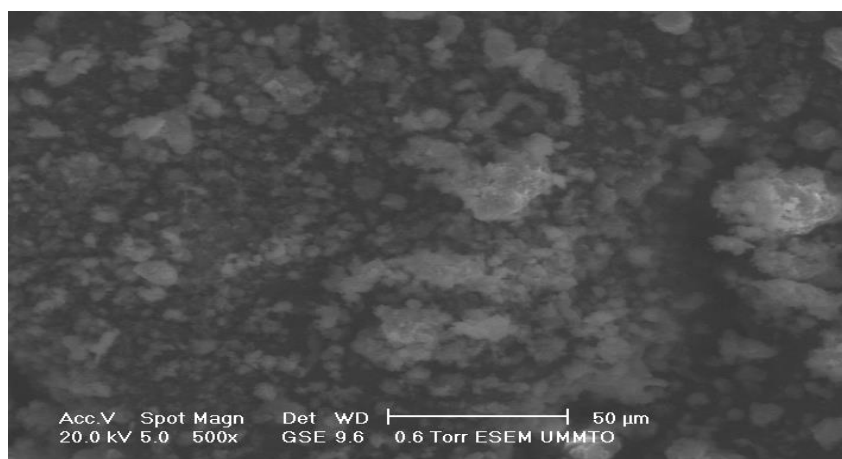
La comparaison des images de la surface entre deux catégories de complexes simple et mixtes nous a permis de constater une différence de morphologie entre ces derniers.



a) Image de complexe 1

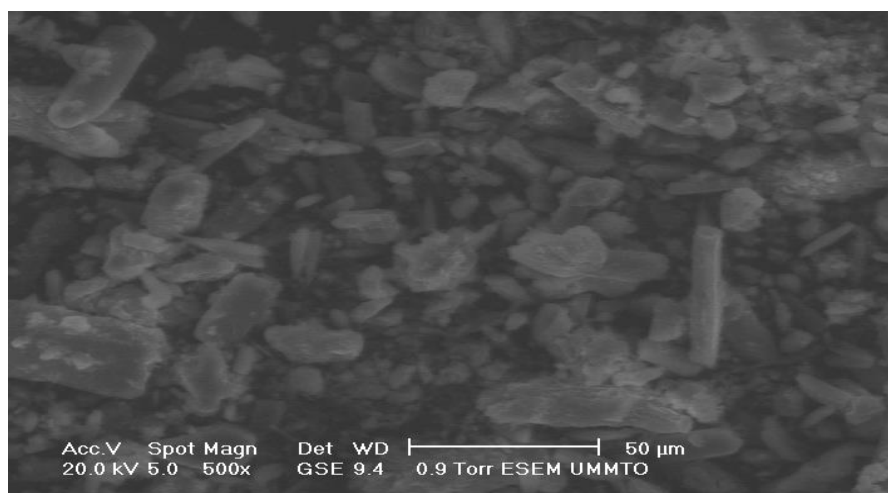


b) Image de complexe 2

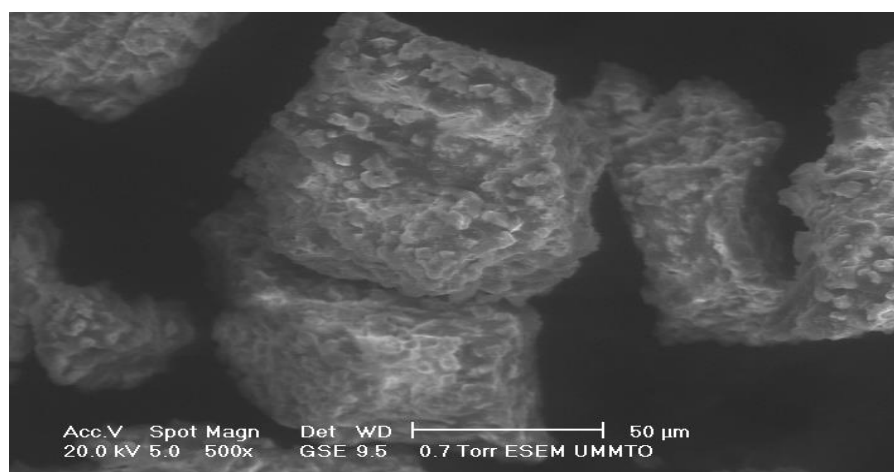


c) Image de complexe 3

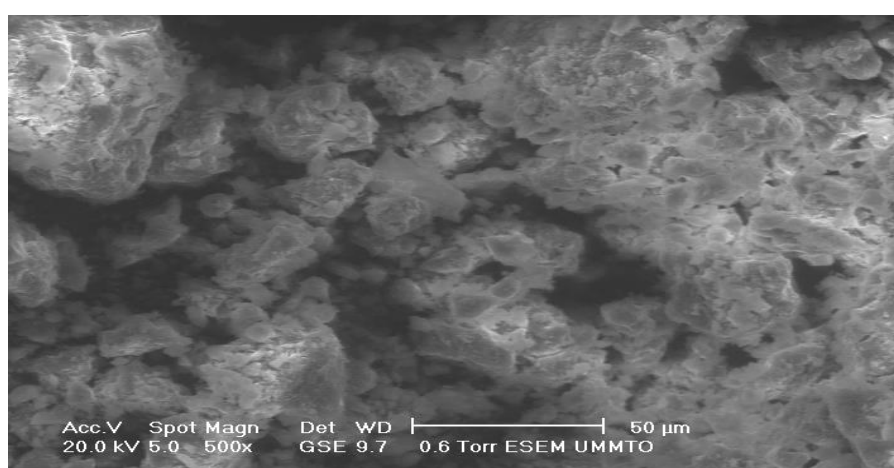
Figure III.23 : Images MEB des complexes simples



a) Image de complexe 4



b) Image de complexe 5



c) Image de complexe 6

Figure III.24 : Images MEB des complexes mixtes

CHAPITR IV
ACTIVITE ANTIOXYDANTE

I. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié le pouvoir antioxydant des complexes mixtes synthétisés par la méthode spectrophotométrique en utilisant le radical libre DPPH $\cdot$ (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl).

II.1. Définition d'un antioxydant

Un antioxydant peut être défini comme une substance capable, à faible concentration, d'entrer en compétition avec d'autres substrats oxydables et ainsi retarder ou empêcher leur oxydation [30].

Les antioxydants sont aussi des molécules naturellement produites par le corps ou bien apportées par l'alimentation pour combattre les effets toxiques des radicaux [31].

Les antioxydants les plus connus sont le β -carotène (provitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C) et le tocophérol (vitamine E).

II.2. Définition d'un radical libre

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules portant un électron non apparié. Cette propriété rend ces éléments très réactifs du fait de la tendance de cet électron à se réappairer, déstabilisant ainsi d'autres molécules [32].

III. Etude de l'activité antioxydante

III.1. Test de piégeage du radical libre DPPH $\cdot$

Le principe

La technique au DPPH est largement employée pour évaluer l'activité antioxydante. Elle est rapide et facile à mettre en œuvre comparée à d'autres méthodes, elle s'effectue à température ambiante [33].

Le composé 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH $\cdot$) (Figure IV.1) est l'un des premiers radicaux libres utilisés pour étudier l'activité antioxydante des composés phénoliques.

La mesure de l'efficacité d'un antioxydant se fait en mesurant la diminution de la coloration mauve caractéristique de radical DPPH $\cdot$ à une absorbance de 517 nm. La réduction du radical par un donneur d'hydrogène (RH) conduit à la formation de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazole (DPPH $_2$) de couleur jaune selon le mécanisme réactionnel indiqué sur la figure IV.2.

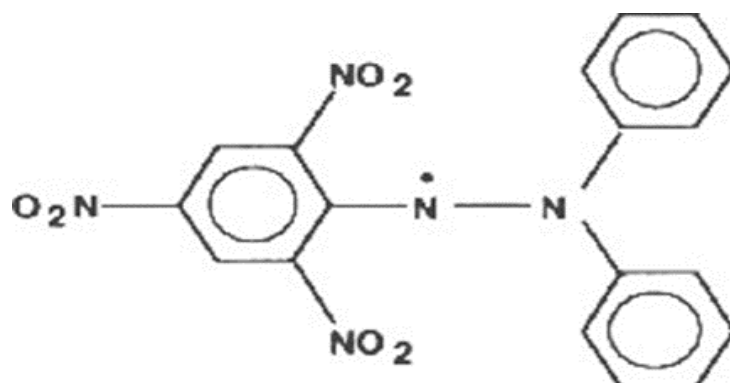
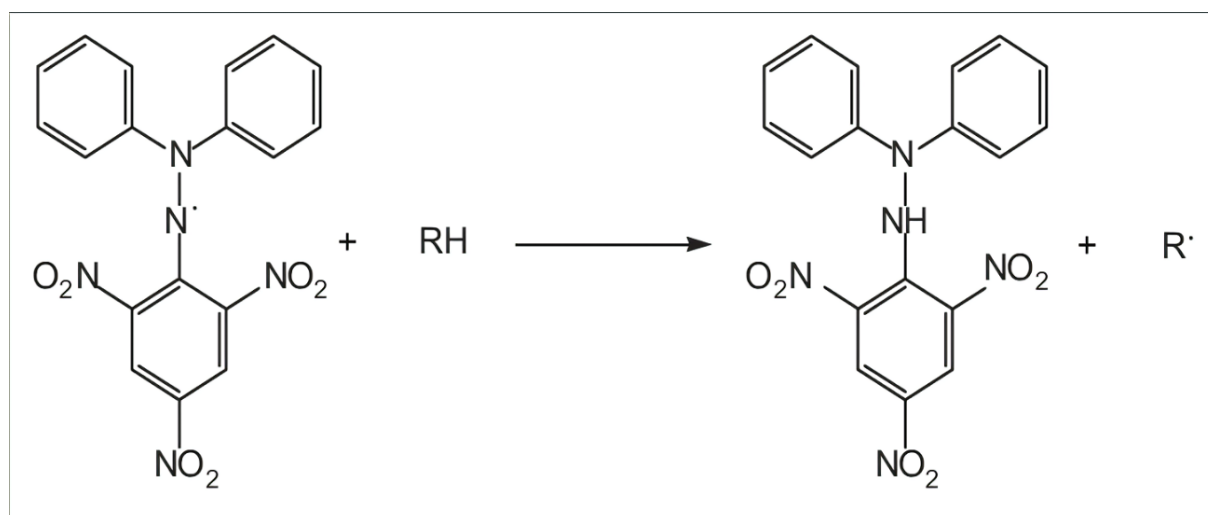


Figure IV.1 : Structure du radical libre DPPH[•] (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle).



FigureIV.2 : Réduction du radical DPPH[•]

Le passage de la forme radicalaire (DPPH[•]) à la forme réduite (DPPH₂) s'accompagne d'une diminution de l'absorbance qui s'exprime en tant qu'activité antioxydante ou inhibition des radicaux libres en pourcentage (RSA %) en utilisant la formule suivante : [34]

$$\text{RSA (\%)} = [(A_c - A_s) / A_c] \times 100$$

A_c : Absorbance du DPPH

A_s : Absorbance de l'échantillon

III.2. Le Protocol expérimentale

- Préparation d'une solution de DPPH (4mg) dans 100 ml d'éthanol conservée à l'abri de la lumière afin d'éviter la décoloration du DPPH.
- Préparation des solutions des trois complexes mixtes (complexe 4, complexe 5 et complexe 6) à des concentrations 10⁻², 5.10⁻³, 2.5.10⁻³ et 1.25.10⁻³ M dans le DMSO.
- A un volume de 0.5ml de chaque solution du complexe dans des tubes, 2 ml d'une solution du radical DPPH ont été ajoutés.
- Les tubes sont placés dans l'obscurité à température ambiante pendant 30 mn. Une analyse par spectroscopie électronique d'absorption (UV-visible) a été effectuée pour chaque solution.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux d'antioxydant de référence qui est l'acide ascorbique (A.A).

III.3. Résultats et discussions de l'activité antioxydante des complexes

Les pourcentages d'inhibition des complexes et de l'antioxydant témoin (A-A) sont présentés dans la figure IV.3.

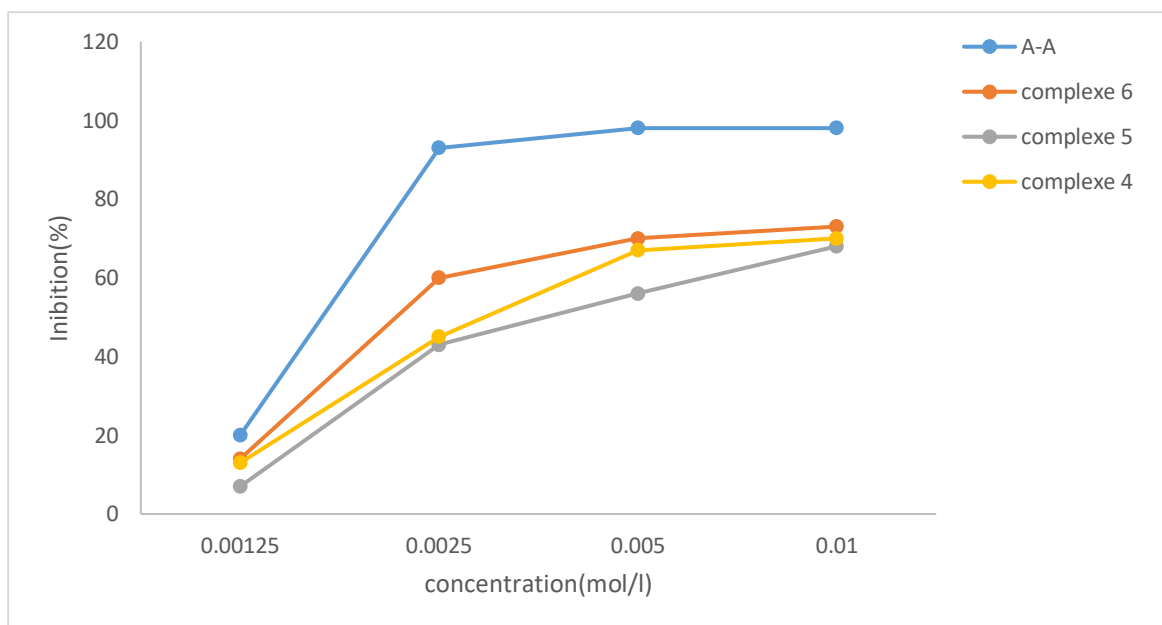


Figure IV.3 : Activité de piégeage des radicaux libres DPPH par l'acide ascorbique et les complexes mixtes.

Les pourcentages d'inhibition des complexes 4, 5 et 6 vont de 7% à 73% à des concentrations comprises entre $1,25 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} mol/l. Cependant ceux de l'acide ascorbique varient de 20% à 98% à des concentrations de $1,25 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2} mol/l.

III.4. Calcul des « IC₅₀ »

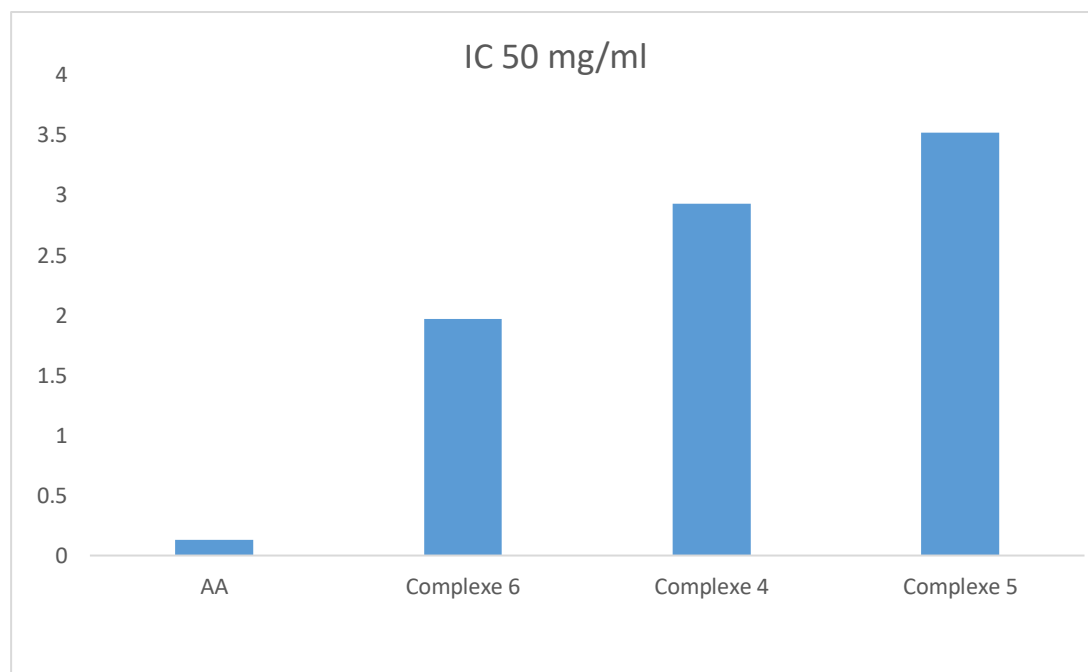
La valeur IC₅₀ est la concentration massique d'échantillon pour l'obtention de 50% de la forme réduite du radical DPPH· déterminée graphiquement à partir de la courbe du pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction de la concentration. Plus la valeur de IC₅₀ est basse plus l'activité antioxydante d'un composé est grande.

Les valeurs IC₅₀ des trois complexes mixtes et de l'acide ascorbique sont regroupées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Valeurs IC₅₀ des complexes et de l'acide ascorbique.

Composés	IC ₅₀ (mg/ml)
A-A	0,13
Complexe 6	1,97
Complexe 4	2,93
Complexe 5	3,52

Les complexes 4, 5 et 6 ont montré une activité antioxydante, avec des valeurs IC₅₀ variant de 1,97 et 3,52 mg/ml tandis que l'acide ascorbique présente une valeur de 0,13 mg/ml (Figure IV.4).



FigureIV.4 : valeurs d'IC₅₀ des complexes et de l'acide ascorbique.

La comparaison des valeurs de IC₅₀ des complexes par rapport à l'antioxydant témoin (A.A), permet de conclure que le complexe qui possède l'activité antioxydante la plus élevée est le complexe 6 suivi du complexe 4 puis le complexe 5. Cette activité est due probablement à un mécanisme donneur de protons ou transfert d'électrons du complex vers le radical DPPH.

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons synthétisé des complexes simples et mixtes de Cr(III), Mn(II) et Fe(III) avec deux ligands, la curcumine et la guanine.

Avant la synthèse des complexes, une optimisation de la complexation a été réalisée dans le but de trouver le rapport molaire du métal et des ligands qui donnent une meilleure complexation.

Les complexes synthétisés sont des poudres colorées stables à l'air et à température ambiante, ils sont non électrolytes, solubles dans le DMSO et insolubles dans l'eau.

Les complexes obtenus ont été caractérisés par spectrométrie d'absorption IR et UV- visible ainsi que par microscopie électronique à balayage.

L'étude des spectres IR des complexes a montré que la coordination des cations métalliques avec les ligands est réalisée par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène de la curcumine et par l'atome d'azote de la guanine.

L'étude par spectrophotométrie d'absorption électronique UV-visible des complexes nous a permis de confirmer la présence des ligands dans les complexes, ainsi que la leur structure géométrique qui est une pseudo-octaédrique où les deux molécules de la curcumine sont dans le plan équatorial et les sites de coordination axiales sont occupé probablement par les ions Cl^- et NO_3^- dans les complexes simple, et dans les complexes mixtes les deux molécules de la curcumine sont dans le plan équatorial, la guanine occupe un site axial et l'autre site est probablement occupé par les ions Cl^- ou NO_3^- .

La microscopie électronique à balayage nous a permis de voir la surface morphologique de chaque complex.

L'activité antioxydante des trois complexes mixtes a été évaluée par un test de DPPH. Cette dernière a révélé que les complexes de la curcumine et de la guanine possèdent une activité antioxydante.

Pour compléter ce travail d'autre analyses sont nécessaires comme l'analyse élémentaire qui va nous permettre de déterminer la formule chimique exacte des complexes synthétisés.

Il serait souhaitable de faire des applications biologiques vu l'intérêt et les propriétés des ligands utilisés et la stabilité des complexes synthétisés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

- [1] Bruce.M, Ronaldo.P, J.Inorg.Nucl. Chem, (1981) 425
- [2] Berradj.O, synthèse et caractérisation de complexes de cobalt (III) et de cuivre (II) avec la diméthylglyoxime et des composés organiques amines, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou), (2018).
- [3] Khanolkhar.V, Jahagirdar.D, Khanolkhar.D, J.Inorg.Nucl. Chem, (1973)
- [4] Werner.A, Miolati.A, (1893)
- [5] Michael.j, Hammud.H, Kbbani.A, McManus.G. J, Ghannoum.M. A, Masoud.M. S, chem crystallogr, 2009, p853-863.
- [6] Zhang.P, Peng.J, Xiantion.A, Jing-Quan.S, Hai-Jun.P, Zhu.M, Wong.y, 2009
- [7] Bercher.P, Une histoire des microbes, Paris, 2007
- [8] Bougherra.H, Synthèse et caractérisation de complexes du cuivre(II) avec la diméthylglyoxime, une série d'acides aminés, les bases puriques et l'orthophénylènediamin. Thèse de doctorat : Université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou), (2018).
- [9] <https://www.futura-sciences.com>.
- [10] Sui.Z, Salto.R, Li.J, Craik.C, Paul.R, Inhibition of the HIV-1 and HIV-2 proteases by curcumin and curcumin boron complexes, bioorganic and medicinal chemistry, (1993), p415-422.
- [11] Cheikh Ali.Z, Études chimiques et biologiques d'Aframomum sceptrum (Zingiberaceae) et de la curcumine, thèse de doctorat, Université Paris Sud, (2012).
- [12] Clauzure.C, Meta-analyses des effets chimioprotecteurs de la curcumine et du thé vert sur la cancérogenèse colorectale chez les rongeurs, thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier de Toulouse, (2007).
- [13] Abane. L, Synthèse et caractérisation de complexes de Fer(III) avec la diméthylglyoxime, des acides aminés et des bases puriques, Thèse de doctorat : Université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou), (2019).

[14] Moamen S. Refat, synthesis and characterization of ligational behavior of curcumin drug towards some transition metal ions: chelation effect on their thermal stability and biological activity, Elsevier, (2013).

[15] Gubendran.A, Amutha.M, Dhanasekran.P, Imayatharasi.A, Vijayalakshmi.M, synthesis, characterization and pharmaceutical application of curcumin metal complex, journal of pharmacy and biological sciences, (2016), p 80-84.

[16] Md. Sohel, Rana. Mohammad, Arifur. Rahman, A. M. Shafiqul Alam; Electrochemistry (2014).

[17] P. De Meester, D. ML Goodgame, A.C. Skapski, B.T. Forgeron; Biochimica et Biophysica Acta, 340 (1974) p 113-115

[18] Cheballah.N, Kacioui.S, Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II), et Co(III) avec la curcumine et le tryptophane, chimie pharmaceutique, université Mouloud Mammeri (Tizi- Ouzou), (2018).

[19] YAKOUBI. Z, Etude de complexes de C(II) et NI(II) avec la curcumine la cytosine et l'histidine. Mémoire de mastère, chimie physique : université Mouloud Mammeri (TIZI-OUZOU), (2021).

[20] Ismail.E.H, Sabry.D. Y, Mahdy.H, Khalil.M.M, Synthèse et caractérisation de certains complexes métalliques ternaires curcumine avec 1,10-phenanthroline et leurs application anticancéreuse journal of scientific Research, (2014), p 509-519.

[21] Adkhis.A, Abane.L, Terrachet.S, Makhloufi.M, Synthesis, DFT/TD-DFT theoretical studies, experimental characterization, electrochemical and antioxidant activity of Fe(III) complexes of bis (dimethylglyoximato) guanine, (2019).

[22] Daoudi.S, Haniche.F, Etude de complexes de Cu(II) ; Ni(II) ; Co(II) et Mn(II) avec la curcumine et une série de bases azotées, mémoire de master, université Mouloud Memmri (2017)

[23] HOCINE.S, méthodes d'analyses spectroscopiques en chimie organiques, office des publications universitaires, (2017).

[24] Jegathalaprathaban.R, Ammavasi.G, Gurusamy.R, Periyakaruppan.A, Synthesis spectra and DNA interactions of certain mononuclear transition metal (II) complexes of macrocyclic tetraaza diacetyl curcumin ligand, journal of molecular structure, (2011), p 169-178.

- [25] Venkatesh.P, Priyadharshini.N, Iyyam Pillai.S, Synthesis, characterization and biological activities of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes with curcumin and methyl salicylaldehyde, journal of pharmaceutical sciences, (2015), p 1491-1505.
- [26] Rajan Sakunthala.P, Puzhavorparambil Velayudhan.M, the possible role of reactive centre's of curcumin in deciding its biological activity, Journal of materials science and engineering, (2014), p 269-278.
- [27] Masouad.M.S. S, Spectrochimica Acta Part 60, (2004), p 1907-1915.
- [28] Kalyanaraman.S, Krishnakumar.V, Ganesan.K, vibrational spectroscopic analysis of cytosine monohydrate and its copper (II) complex, (2007), p 1340-1346.
- [29] Thiravidamani.C, Natarajan.R, Exploration of cellular DNA lesion, DNA-binding and biocidal ordeal of novel curcumin based Knoevenagel Schiff base complexes incorporating tryptophan: Synthesis and structural validation, journal of molecular structure, (2016) p 146-154.
- [30] Tanoh.S, N'gaman-kouassi.C, Boa.D, Mamyrbekova-békro.J. J, Békro.Y, Activité antioxydante des extraits bruts hydroéthanoliques et hydroacétoniques des organes de quatre plantes de Côte d'Ivoire médicinales, (2019)
- [31] Bozin.B, Mimica-Duric.N, Samojlik.I, Goran.A, Igić.R, (2008), phenolics as antioxydants in garlic.
- [32] Harrar. A, Activités antioxydante et antimicrobienne d'extraits de *Rhamnus alaternus* L., mémoire de magister, université Ferhat Abbas Sétif, (2012).
- [33] Djebbar. Dj, Moussouni. S, Etude bibliographique de la teneur en antioxydants et activité antioxydante de quelques huiles d'olives issues de différents pays, (2020).
- [34] Bougandoura.N, Bendimerad.N, Evaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux et méthanolique de *Satureja calamintha* ssp. *Nepeta* (L.) BriqUniversité Abou Bakr Belkaid, BP 119, Tlemcen 13000, Algérie, (2012)

Résumé

L'objectif de ce travail est de synthétiser des complexes simples et mixtes des métaux de transition Cr(III), Mn(II) et Fe(III) avec deux ligands, curcumine et guanine.

Les complexes obtenus sont étudiés et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques et spectroscopiques comme l'analyse conductimétrique, l'infrarouge et l'UV-visible. Tous les produits synthétisés sont sous forme des poudres stables à température ambiante, neutres et de couleurs différents.

Les analyses spectroscopiques IR et UV-visibles nous ont permis de prévoir une géométrie pseudo-octaédrique pour les complexes avec Cr(III), Mn(II) et Fe(III).

L'évolution du pouvoir antioxydant des complexes mixtes a été réalisé en utilisant le DPPH $\cdot$, les résultats ont montré que les complexes ont une activité antioxydante par comparaison a un antioxydant témoin (acide ascorbique).

Mots clés : complexes, métaux de transition, curcumine, guanine, DPPH $\cdot$, antioxydant.

Abstract:

The objective of this work is to synthesize simple and mixed complexes of Cr(III), Mn(II) and Fe(III) transition metals with two ligands, curcumin and guanine.

The complexes formed are studied and characterized by different physicochemical and spectroscopic methods such as conductimetric analysis, infrared and UV-visible. All synthesized products are in the form of stable powders at room temperature, neutral and they have different colors.

IR and UV-visible spectroscopies analyzes allowed us to predict an octahedral geometry for the complex of Cr(III), Mn(II) and Fe(III).

The evolution of the antioxidant power of the complexes was carried out using the DPPH $\cdot$, the results showed that the complexes have antioxidant activity compared to a control antioxidant (ascorbic acid).

Key words: complex, transition metals, curcumin, guanine, DPPH $\cdot$, antioxidant.