



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



UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE.

THEME

**Préparation et étude des complexes de cobalt (III) à la curcumine,
à l'orthophénylènediamine et à la diméthylglyoxime avec la
bromoaniline et un halogène (Cl, Br ou I)**

Présenté par :

M^{elle} ARKOUB EL HADJ Meriem & M^{me} AMARI Nabila

Évalué devant le Jury composé de :

Nom	Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
M. KADOUCHE	Slimane	MCA	UMMTO	Président
M ^{me} . BENZAOUZ	Amina	MCB	UMMTO	Examinatrice
M. BERRADJ	Omar	MCA	UMMTO	Encadrant

Remerciements

Nous remercions d'abord Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé, la patience, la puissance et la volonté pour mener à terme nos études et préparer le mémoire de Master.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de la faculté des sciences de l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, sous la direction du docteur BERRADJ Omar. Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre gratitude et notre profonde reconnaissance pour sa disponibilité, sa grande patience, ses pertinents conseils et pour les efforts qu'il a consenti durant la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions le professeur ADKHIS Ahmed, directeur du laboratoire LPCM, de nous avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour tout le matériel qu'il a mis à notre disposition.

Nos plus sincères remerciements à monsieur KADOUCHE Slimane et madame BENZAOUZ Amina de l'UMMTO, pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce manuscrit.

Nos remerciements vont également aux membres de laboratoire LPCM et aux administratifs de la faculté des sciences pour leurs accueils, leur gentillesse et leur aide.

Sans pouvoir les citer tous, nous n'oublions pas tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à ce travail et nous tenons à les remercier bien sincèrement.

Dédicaces

Nous dédions ce travail de fin d'étude à :

***Nous très chers parents qui ont toujours cru en nous à
travers leur amour et leur affection***

Toutes nos familles

***Tous nos ami(e)s et toute personne qui nous a soutenu
et aidé pour finaliser ce mémoire***

***Particulièrement, à nos enseignants qui ont contribué à
l'élaboration de ce travail.***

Liste des figures

Figure I. 1 : cobalt.....	4
Figure I.2: curcumine (enol et ceto).....	7
Figure I.3 : structures céto-énoliques de la curcumine en fonction des types de solvants	8
Figure I.4: orthophénylènediamine	9
Figure I.5: Diméthylglyoxime	10
Figure I.6: 4- Bromoaniline	11
Figure II.1: Dispositifs expérimental de la synthèse des complexes de cobalt(III)	13
Figure II. 2: dispositif de filtration des complexes	14
Figure II.3 : Schéma général de l'appareil de l'infrarouge	16
Figure II.4: Schéma général de l'appareil de UV visible	17
Figure.II.5 : un voltamogramme	18
Figure. II.6 : schéma de principe d'un MEB	20
Figure III.1: schéma de synthèse des complexes de cobalt à la diméthylglyoxime [Co(Hdmg) ₂ (Ani-Br)X].	23
Figure III.2: Spectre d'adsorption de ligand Curcumine	31
Figure III.3: Spectre d'adsorption de ligand Ani-Br	32
Figure III.4: Spectre d'adsorption du complexe [Co(Cur) ₂ (Ani-Br)Br]	32
Figure III.5: Spectre d'adsorption de ligand OPD.....	33
Figure III.6: Spectre d'adsorption de complexe [Co(OPD) ₂ (Ani-Br)Br]	34
Figure III.7: structure proposée pour les complexes à l'OPD	34
Figure III.8: Spectre d'adsorption du complexe [Co(Hdmg) ₂ (Ani-Br)Cl]	36
Figure III.9: structure possible pour les complexes à l'H ₂ dmg	36
Figure III.10: Spectre électronique d'absorption de la curcumine dans DMSO.....	38
Figure III.11: Spectre électronique d'absorption de l'orthophénylènediamine dans DMSO.....	38
Figure III.12: Spectre électronique d'adsorption de déméthylglyoxime dans DMSO	39
Figure III.13: Spectre électronique d'absorption de la bromoaniline dans DMSO.....	39
Figure III.14: Spectre électronique d'absorption du complexe [Co(Cur) ₃] dans DMSO	40
Figure III.15: Spectre électronique d'adsorption du complexe [Co(OPD)(Br-Ani) I] Cl ₂ dans DMSO	41

Figure III.16 :Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Br-Ani})\text{I}]\text{Cl}_2$ dans DMSO	42
Figure III.17 : voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})(\text{Ani-Br})\text{Cl}]$	45
Figure III.18 : Image du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_3]$ obtenue par MEB.....	47
Figure III.19 : Image du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ani-Br})\text{Br}]$ obtenue par MEB	47
Figure IV.1 : Balance d'équilibre entre les systèmes pro-oxydant et antioxydants.....	48
Figure IV.2 : Réaction de test DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl)	49

Liste des tableaux

Tableau I.1: cobalt	5
Tableau I. 2 : Propriété chimique de cobalt	5
Tableau I.3: Propriétés physique de cobalt.....	6
Tableau I.4: propriétés physicochimiques de la diméthylglyoxime	9
Tableau I.5: propriété physicochimique de l'orthophénylènediamine.....	11
Tableau I.6: proprieties physiques et chimiques de la bromoaniline.....	12
Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques des complexes à la curcumine	25
Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques des complexes à l'orthophénylènediamine.....	26
Tableau III.3: propriétés physico-chimiques des complexes à la diméthylglyoxime	27
Tableau III.4 : solubilité des complexes à la curcumine	28
Tableau III.5: solubilité des complexes à l'orthophénylènediamine	29
Tableau III.6: solubilité des complexes à la diméthylglyoxime.....	30
Tableau III.7: Donnés infrarouge des complexes de cobalt à la curcumine : I: [Co(cur) ₂ (Ani-Br) Cl], II: [Co(cur) ₂ (Ani-Br) Br], III: [Co(cur) ₂ (Ani-Br) I] et IV: [Co(cur) ₃].....	33
Tableau III.8: Donnés infrarouge des complexes à l'orthophénylènediamine.....	35
Tableau III.9 : Données IR caractéristiques des ligands et de leur complexes I.[Co(H ₂ dmg)(Ani-Br)Cl], II.[Co(H ₂ dmg)(Ani-Br)Br] et III.[Co(H ₂ dmg)(Ani-Br)I].....	37
Tableau III.10: Données des spectres d'absorption électronique des ligands et de leurs complexes.....	43
Tableau III.11: Données électrochimique des ligands, des sels de cobalt et des complexes dans le DMSO	46
Tableau IV.1 : Résultats de l'activité antioxydante des complexes	52

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I: partie bibliographique

I.1: Métaux de transition	3
I.1.1: Propriétés Chimiques des métaux de transition	3
I.1.2: Importance industrielle et économiques des métaux de transition	3
I.1.3: Toxicité –importance biologique des métaux de transition.....	3
I.2 : Le cobalt	4
I.2.1: Propriétés physiques et Chimiques de cobalt.....	5
I.3: Aperçu théorique sur les ligands	6
I.3.1: curcumine	6
I.3.2: orthophénylènediamine	8
I.3.3: diméthylgloxime	10
I.3.4: 4-bromoaniline	11

Chapitre II: Techniques expérimentales

II.1 :Synthèse et préparation des complexes	13
II.2 : Analyse physico-chimique des complexes	14
II.2.1 analyse conductimétrique.....	14
II.2.2 : Point de fusion	15
II-3 Analyse spectroscopique	15
II.3.1spectroscopie infrarouge (IR).....	15
II.3.2 :spectroscopie ultravid et visible (UV-Visible)	17
II.3.3 : voltamétrie cyclique(Vc)	18
II.4 : La microscopie électronique à balayage (MEB)	19

Chapitre III: synthèse, propriétés et caractérisation des complexes

III.1. Synthèse des complexes	21
III.1.1. Synthèse des complexes de cobalt (III) à la curcumine.....	21
III.1.2. Synthèse des complexes de cobalt (III) à l'orthophénylènediamine	22

III.1.3. Synthèse des complexes à la diméthylglyoxime	23
III.2. Propriété physico-chimique complexes synthétisé.....	24
III.3. solubilité des complexes dans différents solvants	28
III.4. Caractérisation des complexes	31
III.4.1. Spectrophotométrie infrarouge	31
III.4.1.1. Complexes de cobalt (III) à la curcumine.....	31
III.4.1.2. Complexes de cobalt(III) à l'orthophénylènediamine	33
III.4.1.1: complexes de cobalt (III) à la diméthylglyoxime	35
III.4.2. Spectrophotométrie UV-visible	37
III.4.2.1. Spectres électroniques des ligands	37
III.4.2.2: Spectres électroniques des complexes	39
Spectres électroniques des complexes à la curcumine.....	39
Spectres électroniques des complexes à l'orthophénylènediammine.....	40
Spectres électroniques des complexes à la déméthylglyoxime.....	41
III.4.3. Comportement électrochimique des complexes	44
III.5 : Microscopie électronique à balayage (MEB).....	46

Chapitre IV: Application biologique

IV.1. Définition des antioxydants.....	48
IV.2. Définition des radicaux libres	48
IV.3 : Etude de l'activité antioxydante.....	49
IV.3.1 : Test du piégeage du radical libre DPPH°	49
IV.3.2. Protocole d'étude de l'activité antioxydante.....	50
IV.3.3. Calcul des " IC50"	50
IV.3.4. Résultats et discussions de l'activité antioxydante des complexes synthétisés.....	50
Conclusion	53

Références bibliographiques

Annexes

Introduction

En chimie inorganique, un complexe ou un composé de coordination est considéré comme un poly atomique constitué d'un ou plusieurs cations auquel sont liés des molécules organiques, appelés ligands. La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique.

Les complexes les plus étudiés sont ceux de métaux de transition grâce à leurs domaines d'applications biologique et environnementale [1].

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d [2].

Les complexes sont formés par des métaux de transition et par d'autres éléments. Aujourd'hui, tous les composés de métaux de transition, sauf quelques exceptions, sont considérés comme des complexes.

Le père de la chimie de coordination moderne est ALFRED WERNER, né en 1866. A cette époque, on savait que l'oxydation des sels de cobalt(II) rendus alcalins par l'ammoniac aqueux menait à la formation de sels de cobalt(III) [3].

En fait, beaucoup de complexes métalliques naturels sont des complexes de ligands mixtes contenant deux molécules différentes ou plus [4]. Si le ligand est une macromolécule, elle se lie avec plusieurs sites de coordination [2]. En outre, des complexes de ligands mixtes s'avèrent généralement, biologiquement plus actifs que le ligand lui-même [5].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse des complexes mixte de cobalt (III) à la base de la curcumine, l'orthophénylènediamine et la diméthylglyoxime avec la bromoaniline et un halogène (Cl, Br ou I). Après l'identification des différents composés obtenus, nous nous sommes aussi intéressés à l'évaluation de leurs propriétés biologiques.

En plus de l'introduction et de la conclusion, le manuscrit de ce mémoire est organisé en quatre chapitres:

- Chapitre I: Partie bibliographique
- Chapitre II: Techniques expérimentales
- Chapitre III: Synthèse, propriétés et caractérisation des complexes
- Chapitre IV: Application biologique

Chapitre I

Partie bibliographique

I.1. Métaux de transition

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique, ils constituent essentiellement le bloc d. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse, et comme centres actifs en chimie biologique. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables, ils sont utilisés dans la vie de tous les jours (fer, cuivre, zinc ...).

Ces éléments de transition ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, des complexes moléculaires de structures très variables, Leurs configurations électroniques sont le plus souvent $3d^n S^2$, $4d^n 5S^2$, $5d^n 6S^2$ d'où ils sont regroupés en trois catégories. [6]

I.1.1. Propriétés chimiques des métaux de transition

Tous les éléments de transition sont des métaux. Ils sont presque tous durs, à haute température de fusion d'ébullition. La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux «nobles » non attaqués (Cu, Ag et Au). Leur chimie est déterminée par la sous-couche d; les électrons d sont très sensibles à l'environnement chimique. En solution aqueuse, les ions des éléments de transition donnent lieu à une chimie très colorée. Les équilibres acido-basiques, oxydo-réduction, de précipitation et les potentiels d'électrode sont au cœur de la chimie analytique. Les substitutions de ligands et les échanges d'électrons sont au cœur de la cinétique et de la catalyse. [7]

I.1.2. Importance industrielle et économique des métaux de transition

On trouve les éléments de transition vraiment partout, de l'industrie mécanique comme éléments structuraux (fer, aciers, fonte) aux industries électriques et électrotechniques (conductivité magnétisme), et de l'industrie des pigments (fer – bleu de Prusse-, titane, zinc ...) à la catalyse homogène et hétérogène.

I.1.3. Toxicité –importance biologique des métaux de transition

Certains éléments de transition sont essentiels à la vie, ils jouent un rôle importants dans les systèmes biologiques : transfert d'électrons – protéines fer-soufre, protéines bleues à cuivre,

cytochromes -Fe ; transport de substrats, transfert de groupes : dioxyde de carbone (anhydrase carbonique-Zn-), de dioxygène (hémoglobine, hémérytrine-Fe-), oxotransferases au molybdène, superoxyde dismutase –Cu, Fe, Mn-, co-enzyme B12 – Co.

Un certain nombre d'éléments du bloc d sont dangereux : cadmium et mercure. Mais le plus souvent les éléments peuvent être à la fois indispensables (le fer) et toxiques quand ils sont en excès: le fer en excès contribue à créer des radicaux à base d'oxygène qui font des dégâts irréversibles dans les tissus (stress oxydant). Les complexes de platine(II) peuvent être très toxiques mais sont utilisés dans des traitements anticancéreux pour s'attaquer davantage aux tissus cancéreux qu'aux autres [8].

I.2. Cobalt

Le cobalt figure (I.1) est un élément chimique relativement rare dans la croûte terrestre. Métal blanc, doué de propriétés magnétiques et est très présent dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt. Des contacts de la peau avec un sol ou de l'eau contenant du cobalt peut aussi augmenter l'exposition. Le cobalt présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B₁₂, qui est essentielle. Le cobalt est utilisé pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production de globules rouges. Le cobalt est un élément de la première rangée des métaux de transition et peut manifester quatre états d'oxydation, +1, +2, +3 et +4, ce dernier étant très instable mais tout de même important en biologie. Le plus stable est l'état +2 ; Ce métal de transition fait partie de groupe du fer [9, 10, 11].

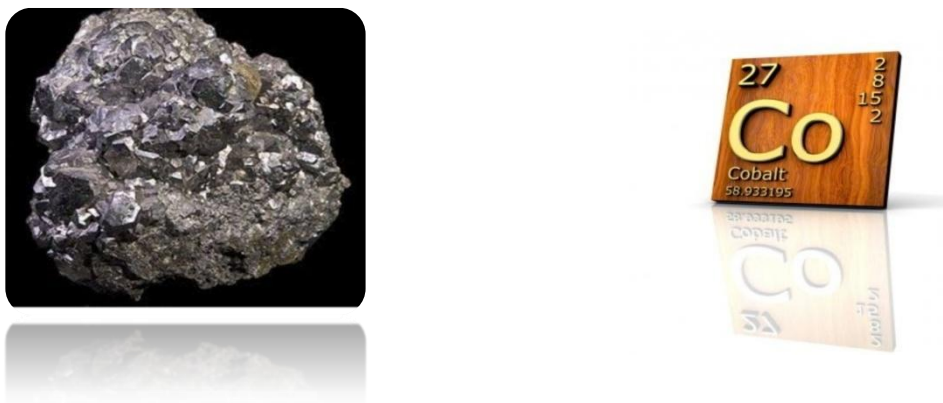


Figure I. 1 : cobalt

I.2.1: Propriétés physiques et Chimiques de cobalt

L'identité, les propriétés physique et chimique du cobalt sont présenté dans les tableaux I.1, I.2 et I.3.

Tableau I.1: cobalt

Cobalt	
Symbole	Co
Numéro atomique	27
Période	4 ^e Période
Groupe	9
Bloc	D
Famille d'éléments	Métal de transition
Configuration électronique	[Ar] 4s ² 3d ⁷
Découverte	Découverte par Brandt vers 1735

Tableau I. 2: Propriété physique de cobalt

État ordinaire	Solide (ferromagnétique)
Masse volumique	8,9 g .cm ⁻³
Dureté	5
Couleur	Blanc
Point de fusion	1495°C
Volume molaire	6,67 ×10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹
Conductivité électrique	17,2×10 ⁶ S.m ⁻¹
Solubilité	Dans DMSOET L'eau
Pression de vapeur	175 Pa à1494,85 °C
Chaleur massique	420 J.Kg ⁻¹

Tableau I.3: Propriétés Chimiques de cobalt

Masse atomique	58,933194 u
Rayon atomique	135pm(125) pm
Rayon de covalence	126 ±3 pm 150±7 pm
État oxydation	+1 +2 +3 +4
Oxyde	Amphotère
Electronégativité	1,88
Energie de première ionisation	757 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1666,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3226 kJ.mol ⁻¹

I.3. Aperçu théorique sur les ligands

Le mot ligand vient du verbe grec «ligare» (avoir l'intention de se lier), appelé aussi coordinat. Un ligand est un composé nucléophile soit chargé négativement ou bien neutre avec un doublet d'électrons libres, permettant d'attaquer facilement les centres de faible densité électronique tel que les ions des métaux de transition [12].

I.3.1. Curcumine

La curcumine naturelle, isolée des rhizomes de *Curcuma longa* L. est un mélange de curcumine (constituant majoritaire) de déméthoxycurcumine et de bis-déméthoxycurcumine. Structurellement, la curcumine fait partie d'un groupe moléculaire contenu dans le curcuma appelé « curcuminoïdes ». Son nom chimique est (1*E*,6*E*)-1,7-bis(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-1,6-heptadiène-3,5-dione. Sa structure chimique a été identifiée en 1910 par Lampe et Milobedzka.

Dans l'organisme humain, la forme ouverte du tautomère énolique sera prédominante en raison de la présence de l'eau du plasma et des acides aminés polaires des protéines. Ceci explique le grand potentiel d'interactions de la curcumine dans le corps humain. D'autre part, la curcumine est capable de modifier sa structure spatiale pour agir le plus efficacement sur son site d'action. Elle s'adapte à la configuration spatiale de la protéine sur laquelle elle se fixe grâce à ses trois doubles liaisons : on parle de conformère [14].

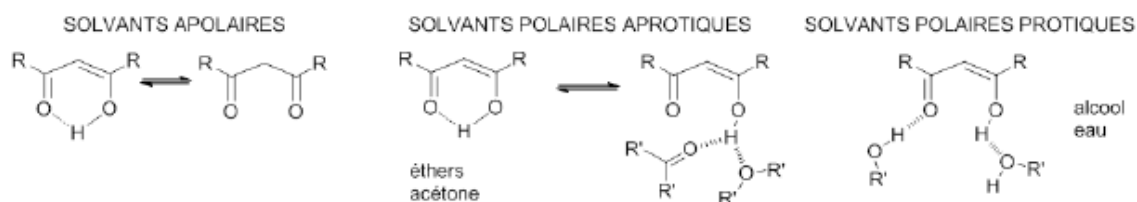


Figure I.3 : structures céto-énoliques de la curcumine en fonction des types de solvant

La valeur de son log P assez élevée fait que la curcumine est un composé pratiquement insoluble dans l'eau. Par conséquent sa chaîne centrale peut interagir avec des aminoacides hydrophobes dans des sites actifs de protéines. Le deuxième avantage de cette lipophilie est la capacité de la curcumine à interagir avec les biomembranes.

Toutes ces propriétés font que cette molécule peut réagir avec un grand nombre de cibles au sein de l'organisme. Cependant la curcumine possède une faible biodisponibilité[15].

I.3.2. Orthophénylènediamine

L'orthophénylènediamine est une phénylènediamine dans laquelle les deux groupes amino sont ortho l'un par rapport à l'autre. Il a un rôle de donneur d'hydrogène. Il dérive d'un hydrure de benzène.

La 1,2-phénylènediamine apparaît sous forme de cristaux monocliniques incolores si elle est pure (cristaux jaune brunâtre de qualité technique ou un solide brun sableux) elle est utilisée dans la fabrication de colorants, la photographie et la synthèse organique.

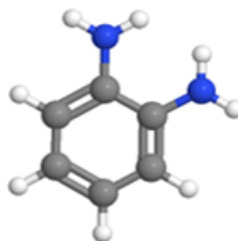
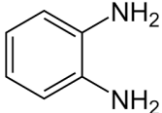


Figure I.4: orthophénylènediamine

Tableau I.4: propriété physicochimique de l'orthophénylènediamine

 Structure de l'orthophénylènediamine			
Propriétés chimiques		Propriétés physique	
Formule	C ₆ H ₈ N ₂ [Isomères]	T° fusion	103 °C ²
Masse molaire	108,1411 ± 0,0058 g/mol C 66,64 %, H 7,46 %, N 25,9 %	T° ébullition	257 °C ²
		Solubilité	54 g.l ⁻¹² à 20 °C
Solubilité	Soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther. Légèrement soluble dans l'eau ordinaire et soluble dans l'eau chaude	Masse volumique	1,14 g/cm ³² à 20 °C
		couleur	blanche à jaune pâle
		Point d'éclair	110 °C ²

Remarques

OPD est sensible à l'humidité et à l'air, donc il faut garder dans un récipient hermétiquement fermé et dans un endroit sec et bien ventilé elle est incompatible avec les agents oxydants forts.

Applications

L'o-phénylènediamine est utilisée dans la production de plastiques, de composés photochimiques et de composé anticorrosion pour le cuivre.

Il réagit avec l'acide nitreux pour obtenir le benzotriazole, qui trouve son application comme inhibiteur de corrosion. Elle est utilisée dans la préparation des produits pharmaceutiques comme le tiabendazole, le morinamide...

I.3.3. Diméthylglyoxime

La diméthylglyoxime est un composé chimique décrit par la formule $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$. Son abréviation est **dmg H₂** pour la forme neutre, et **dmgH** pour la forme anionique. Ce solide incolore est le dérivé dioxime de la dicétone butane-2,3-dione (également connue sous le nom de diacétyle). Le dmgH_2 est utilisé dans l'analyse du palladium ou du nickel. Ses complexes de coordination présentent un intérêt théorique en tant que modèles pour les enzymes et en tant que catalyseurs. De nombreux ligands apparentés peuvent être préparés à partir d'autres dicétones, par exemple le benzile [16].

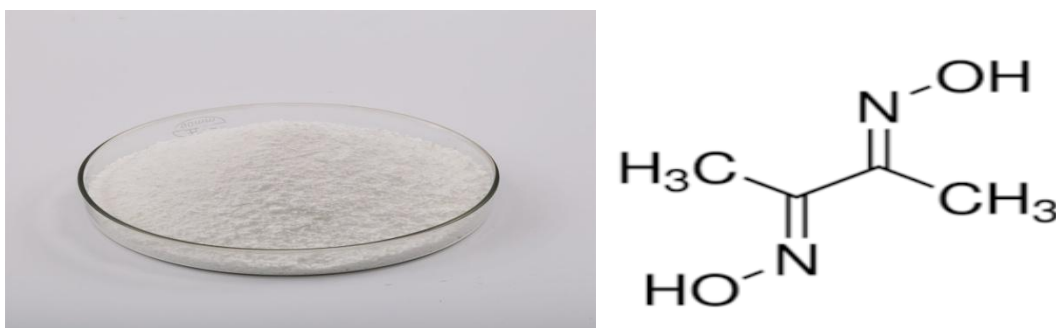


Figure I.5: Diméthylglyoxime

La diméthylglyoxime peut être préparé à partir de butanone d'abord par réaction avec du nitrite d'éthyle pour donner le biacétyl monoxime. La deuxième oxime est installée à l'aide d'hydroxylamine monosulfonate de sodium [17].

Tableau I.5: propriétés physicochimiques de la diméthylglyoxime.

Formule chimique	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂
Masse molaire	116,120 g·mol ⁻¹ Apparence Blanc/Blanc Cassé Poudre
Densité	1,37 g / cm ³
Point de fusion	240 à 241 °C (464 à 466 °F ; 513 à 514 K)
Point d'ébullition	Se decompose
solubilité dans l'eau	Faible
Moment dipolaire	0
Principaux Dangers	(Toxique, Irritant pour la peau et les yeux)

I.3.4. 4-Bromoaniline

La 4-bromoaniline est un composé dans lequel une molécule d'aniline est substituée par un atome de brome en position *para*. Disponible dans le commerce, ce composé peut être utilisé comme bloc de construction, par exemple dans la préparation de p-bromo biphényl via la réaction de Gomberg-Bachmann.

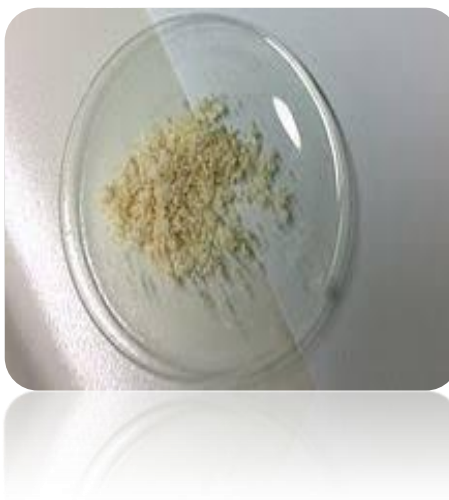
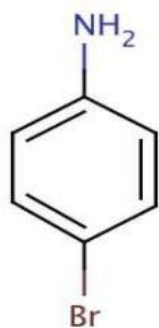
**Figure I.6:** 4- Bromoaniline

Tableau I.6: propriétés physiques et chimiques de la bromoaniline

Propriétés	
Formule chimique	C_6H_6BrN ou bien $BrC_6H_4NH_2$
Masse molaire	$172,02 \text{ g mol}^{-1}$
Densité	$1,5 \text{ g / cm}^3$
Point de fusion	$60 \text{ à } 64 \text{ }^\circ\text{C}$ ($140 \text{ à } 147 \text{ }^\circ\text{F}$; $333 \text{ à } 337 \text{ K}$)
Solubilité dans l'eau	$<0,1 \text{ g/100 ml}$ à $23 \text{ }^\circ\text{C}$
Susceptibilité magnétique (χ)	$-84,06 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$

La 4-bromoaniline peut être fabriquée en faisant réagir de l'aniline avec du brome avec une protection du chlorure d'acétyle [18].

Chapitre II

Techniques expérimentales

La préparation des complexes par voie de synthèse et en suite leurs identifications, nécessite l'utilisation d'un matériel et des méthodes bien spécifiques.

II.1. Synthèse et préparation des complexes

Les complexes de cobalt (III) ont été préparés en faisant réagir le sel de cobalt (II) avec les ligands en utilisant deux dispositifs expérimentaux a et b (figure II.1). Pour séparer les composés solides résultants de la réaction de précipitation, nous avons utilisé la filtration (figure II.2)

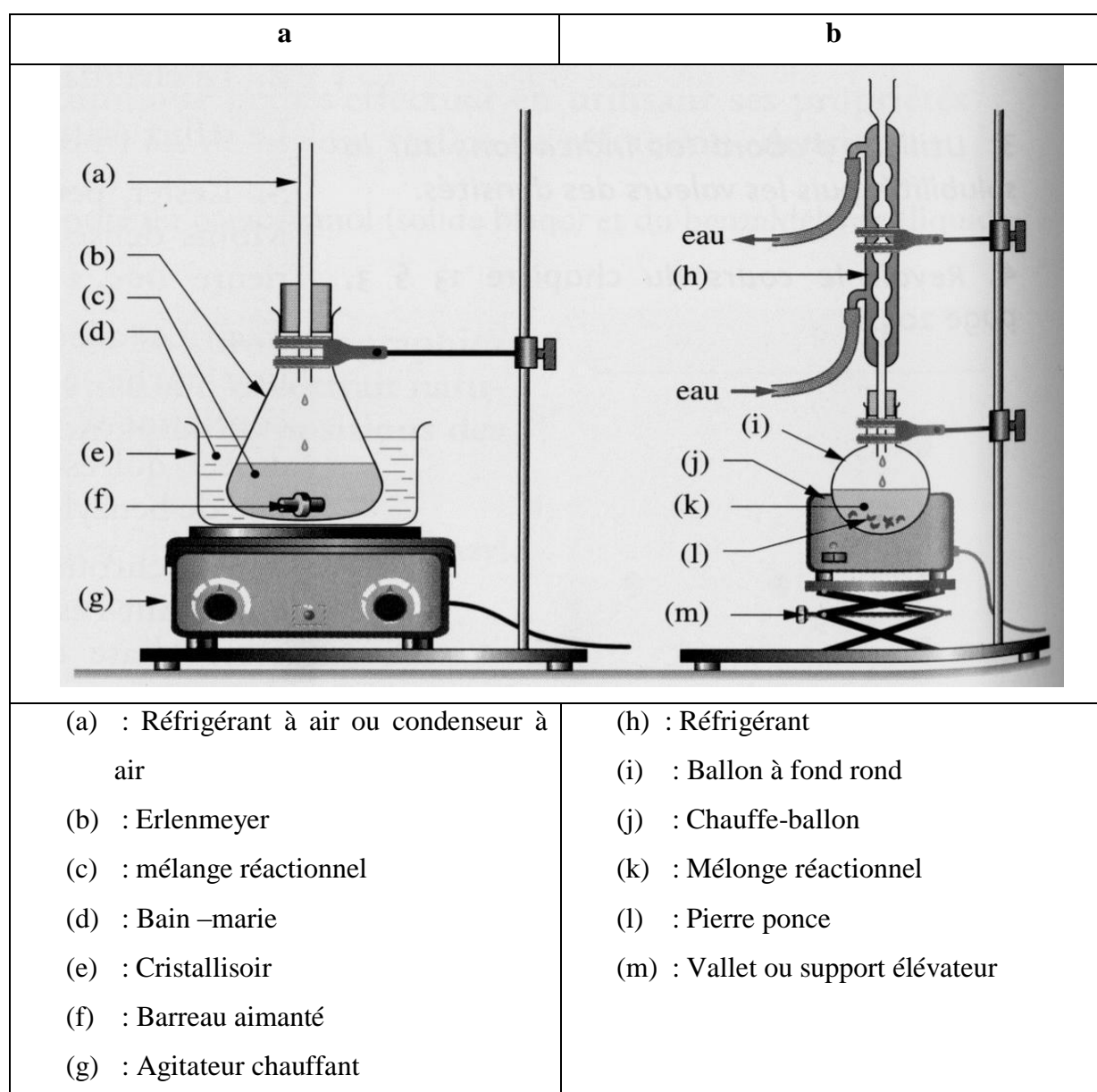


Figure II.1: Dispositifs expérimental de la synthèse des complexes de cobalt(III)

Le montage (a) est constitué d'un erlenmeyer qui par un tube d'adducteur est relié à une trompe à eau pour assurer un apport d'air permanent, Ainsi les mélanges réactionnels sont maintenus sous une atmosphère riche en oxygène et le cobalt (II) s'oxyde en cobalt (III). La réaction se déroule sous chauffage et agitation jusqu'à la précipitation.

Le montage (b) est un système fermé où le ballon contenant le milieu réactionnel est surmonté d'un réfrigérant à eau qui est une pièce de verrerie ouvert dans les parois sous refroidies par une circulation d'eau continue. Lors du chauffage, le solvant (et éventuellement les composés dissous) s'évapore. Arrivant dans le réfrigérant, les vapeurs sont condensent et le liquide retombe goutte à goutte dans le milieu réactionnel. Pour oxydé lion de cobalt (II) en ion de cobalt (III) on rajoute quelque goutte de H_2O_2 [19].

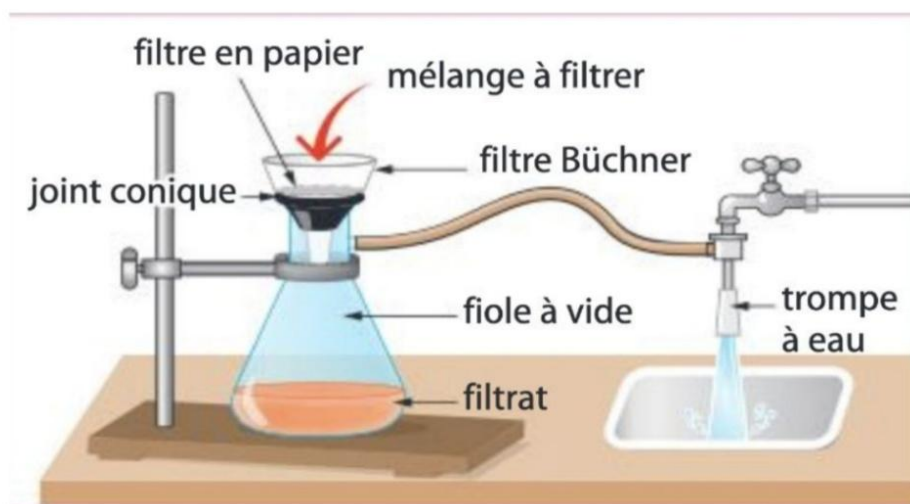


Figure II. 2: dispositif de filtration des complexes

II.2. Analyse physico-chimique des complexes

II.2.1. analyse conductimétrique

La conductivité représente l'aptitude d'une solution à conduire le courant électrique.

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre qui est muni d'une sonde plongée dans un becher qui contient des solutions de complexes dissous dans le DMSO à une concentration égale à $10^{-3}M$, l'électrode doit être rincée après chaque utilisation.

Le conductimètre donne directement les valeurs de la conductivité parce qu'il est déjà réglé et étalonné au moyen d'une solution de KCl. Les lectures se sont faites à une température ambiante de laboratoire de 27°C, Au final, les résultats que nous avons obtenus avec (uS.cm⁻¹ l'unité de la conductivité spécifique) se sont convertis à l'unité de la conductivité molaire Λ_m en $\Omega^{-1}.cm. mol^{-1}$. La conductivité dépend de la nature des ions présents dans la solution et elle augmente avec leur concentration et avec la température de la solution.

II.2.2. Point de fusion

Le point de fusion ou température de fusion d'un solide est une grandeur physique qui caractérise, à une pression donnée, la température de changement d'état solide-liquide.

Le point de fusion des complexes étudiés ont été déterminés en utilisant un appareil à tube capillaire, où l'échantillon est placé dans un capillaire, lui-même placé dans un bloc de métal chauffé progressivement. La fusion de l'échantillon est alors repérée visuellement, tandis qu'un gradient de température est appliqué au bloc de métal. Cette méthode, bien que plus lente, est néanmoins plus précise.

II.3. Analyse spectroscopique

II.3.1. spectroscopie 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 (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule [20].

Principe

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique.

La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000 cm⁻¹ (0,7-2,5 μ m) en longueurs d'onde); l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm⁻¹ (2,5-25 μ m), et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm⁻¹ (25-1000 μ m).

La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après

qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge (figure II.3). Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière [21].

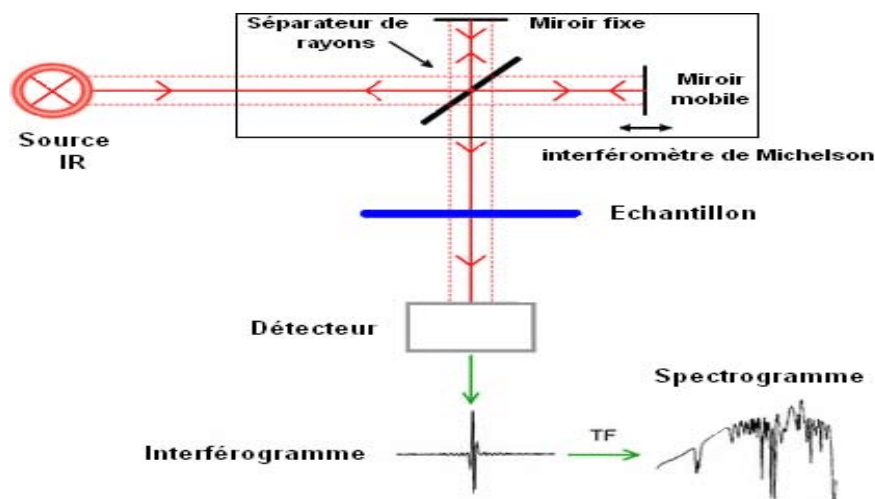


Figure II.3 : Schéma général de l'appareil de l'infrarouge

Il existe différents types de vibrations:

- Les vibrations d'élongation, généralement intenses
- Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan et hors plan [22].

Transmittance

Considérons un faisceau d'intensité I_0 qui il traverse un milieu absorbant d'épaisseur L et ressort avec une intensité I :

La transmittance d'un milieu est le rapport: $T = I/I_0$

L'intensité d'une radiation est une énergie et s'exprime en watt/m²

T dépend de nombreux paramètres: l'épaisseur, la longueur d'onde de la radiation traversant le milieu et la nature du milieu.

II.3.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par un échantillon donné, qui est lié aux transitions électroniques susceptibles de se produire entre différents niveaux d'énergies.

A l'état fondamental, un électron absorbe une radiation d'une énergie E lui permettant d'atteindre un niveau d'énergie supérieure (état excité). Pour l'UV les radiations sont entre 200 nm et 400 nm, et les radiations visibles sont comprises entre 400 et 800 nm [23].

Principe de la spectrophotométrie UV visible

Les spectromètres UV-visible comportent une source de lumière suivie d'un monochromateur d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre.

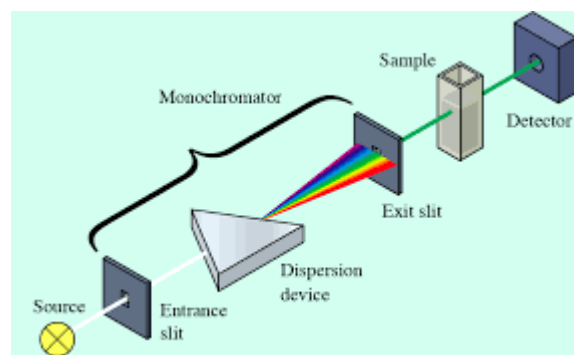


Figure II.4: Schéma général de l'appareil de UV visible

Absorbance

L'absorbance est la grandeur :

$A = \log(1/T)$, Elle n'a pas d'unité.

Loi de Beer Lambert

Lorsqu'un milieu transparent de longueur L absorbe une radiation, l'intensité varie selon la loi de Lambert-Beer : $I = I_0 e^{-\epsilon \cdot L}$

ϵ est un coefficient d'extinction qui dépend de la longueur d'onde et du milieu traversé.

-Il y a 4 zones de longueur d'onde pour l'UV:

UVA : 380 - 315 nm peu dangereux

UVB : 315 - 280 nm dangereux

UVC : 280 - 200 nm très dangereux

UVV : 200 - 100 nm extrêmement dangereux [24].

II.3.3 : Voltamétrie cyclique

Elle Consiste à effectuer un balayage de potentiel aller/retour à la vitesse ‘V’, et permet aussi l’étude des transferts d’électrons et la détermination des constantes standards de transfert d’électrons. Le premier balayage s’appelle le «balayage aller», celui de retour s’appelle le «le balayage inverse» et cela donne un balayage qui s’appelait un voltamogramme cyclique I en fonction de E (I/E).

Le voltamogramme cyclique permet l’étude des réactions chimiques couplées aux transferts d’électrons. L’analyse des voltamogrammes en fonction de la vitesse du potentiel permet de discriminer des mécanismes réactionnels et de déterminer les constantes de vitesse.

La figure II.5 représente les voltamogrammes normalisés d’un mécanisme de transfert d’électron E suivi d’une réaction chimique C:

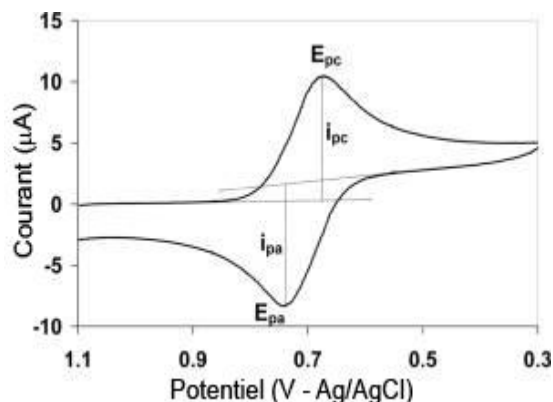
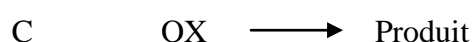


Figure.II.5 : un voltamogramme



Principe

La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure. Alors, le montage utilise généralement une électrode de référence, une électrode de travail et une contre-électrode

(aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire).

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail et de la contre électrode en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction puis chute lorsque la concentration est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui ré-oxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction et produit un courant de polarité inversée lors du balayage,

Caractéristiques principales des voltammogramme Sont

-Les potentiels des pic aller "E_{pa}" et retour "E_{pcr}"

-Les courants de pic aller "I_{pa}" et retour "I_{pcr}".

-Le potentiel $E^{\circ} \approx E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pcr})/2$.

-La séparation des pic $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pcr}$.

-le rapport des pic $R_{Ip} = I_{pr} / I_{pa}$: ce rapport devrait être égale à 1 pour un simple transfert d'électron.

-L'allure des courbes I/E dépend de la constante K°, mais également de la vitesse V de balayage de potentiel. On peut alors classer les systèmes électrochimiques Selon la vitesse [25] :

*Système rapide (réversible) pour $K^{\circ} > 0.3 V^{1/2}$.

*Système très lent (irréversible) pour $K^{\circ} < 2.10^{-5} V^{1/2}$

II.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, au XXI^e siècle, un grand nombre de constructeurs proposent des microscopes à balayage de séries équipés de détecteurs

d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1nm et 20 nm. La figure II.6 montre le schéma de principe d'un MEB.

Une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser, l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie et qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires pour amplifier le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un *canon à électrons* qui joue le rôle d'une source réduite par des *lentilles électroniques* qui jouent le même rôle vis-à-vis de faisceau d'électrons et des lentilles conventionnelles, *photoniques* dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés en permettent de soumettre la sonde à un *balayage* du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la *colonne électronique*

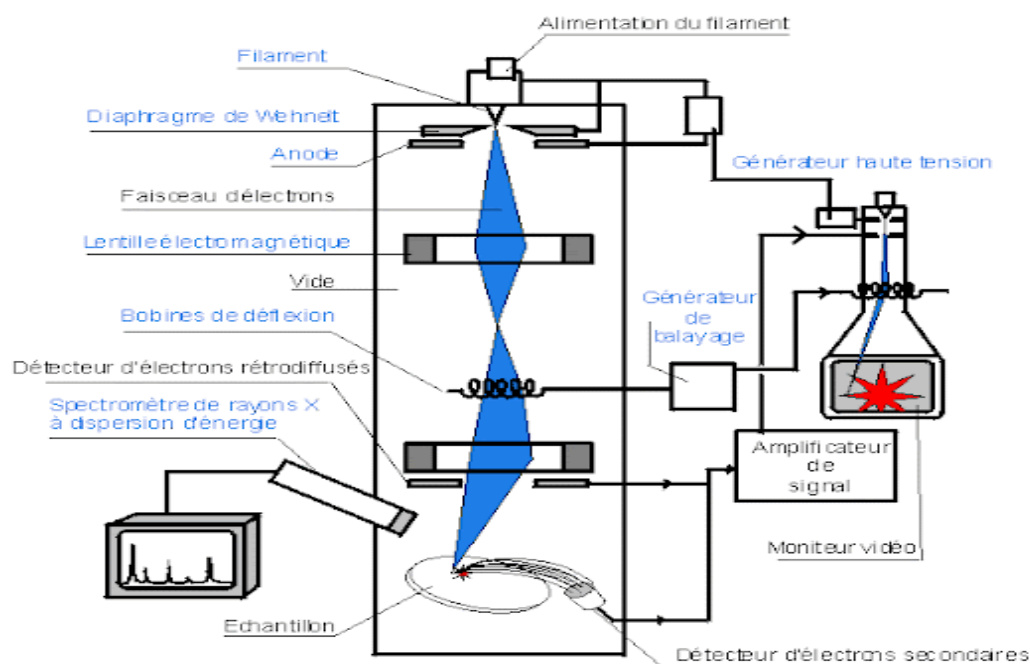


Figure. II.6 : schéma de principe d'un MEB

Chapitre III

Synthèse, propriétés et caractérisation des complexes

III.1. Synthèse des complexes

III.1.1. Synthèse des complexes de cobalt (III) à la curcumine

Synthèse de $[\text{Co}(\text{cur})_2(\text{Ani-Br})(\text{Cl})]$

Nous avons introduit dans un ballon à reflux 1 mmol (0,24g) de chlorure de cobalt ($\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissout dans 5 ml de H_2O et 1mmol (0,172g) de bromoaniline dissout dans 10 ml de l'éthanol absolu. Après quelques minutes, on a rajouté 1,08 mmol (0,4 g) de curcumine dissout dans 20 ml de l'éthanol absolu par petites proportions, plus 2ml de H_2O_2 pour oxyder le cobalt (II) en cobalt (III) et quelques gouttes de NaOH, le pH de milieu est maintenu à 6. Après 2h d'agitation et de chauffage de la solution à $T=60\text{C}^\circ$, un précipité marron est formé, ce dernier est filtré. Le solide obtenu est séché dans l'étuve pendant une journée à $T=50\text{C}^\circ$.

Synthèse de $[\text{Co}(\text{cur})_2(\text{Ani-Br})(\text{Br})]$

Dans un erlenmeyer qui, par un tube d'adducteur est relié à une trompe à eau, et à $T=60\text{C}^\circ$ on a mélangé les ligands: 1mmol (0,37g) de curcumine, 1mmol (0,17 g) de Ani-Br et 1mmol (0,103 g) de NaBr dissoutes préalablement dans 40 ,10 et 5 ml d'éthanol absolu, respectivement. Après quelques minutes on a versé 1 mmol (0,35 g) de nitrate de cobalt hydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissoute dans 5 ml de l' H_2O par petites proportions. A la solution obtenue on a additionné quelques gouttes de NaOH et ramené le pH à 6. Après l'agitation sous une atmosphère riche en oxygène dans le but d'oxyder l'ion cobalt (II) en ion cobalt (III) et pendant 2h30 min de réaction, un précipité rouge brique est formé. Il est d'abord filtré puis isolé et séché dans l'étuve pendant une journée à 50C° .

Synthèse de $[\text{Co}(\text{cur})_2(\text{Ani-Br})(\text{I})]$

Ce complexes a été synthétisé par la même méthode que celle utilisée pour le complexe qui l'a précédé ($[\text{Co}(\text{cur})_2(\text{Ani-Br})(\text{Br})]$) avec les mêmes quantités des produits dans les mêmes volumes des solvant, mais dans cette synthèse nous avons remplacé le NaBr par 1mmol (0.166 g) de KI. Le pH du milieu est maintenu à 6. Au bout de 2h de réaction un précipité rouge à été obtenu, filtré et séché dans une étuve à $T=50\text{C}^\circ$ durant une journée.

Synthèse de [Co(cur)₃]

A une solution aqueuse contenant 0,5 mmol (0,145g) de nitrate de cobalt dissouts dans 5 ml de H₂O, nous avons ajouté 1,5 mmol (0,55g) de curcumine dissoutes dans 60 ml d'éthanol absolu par petites proportions avec quelques gouttes de NaOH. Après une heure d'agitation dans un erlenmeyer à T=60C°, la solution prend une coloration marron de pH=6. Le mélange obtenu est laissé à l'air libre pendant 24 h et il s'est formé un précipité marron. Ce dernier est filtré puis séché à T=50C° à l'étuve durant une journée.

III.1.2. Synthèse des complexes de cobalt (III) à l'orthophénylèndiamine

Les trois complexes [Co(OPD)₂(Ani-Br)(Cl)]Cl₂, [Co(OPD)₂(Ani-Br)(Br)]2NO₃ et [Co(OPD)₂(Ani-Br) I)]2NO₃, ont été synthétisés par le même procédé. Nous avons dissout le sel de cobalt dans 5 ml de l'eau distillé, puis on a rajouté les ligands. Le Ani-Br dissout dans un mélange eau/éthanol (5ml d'H₂O + 5ml d'éthanol) en suite on a versé l'OPD dissout dans 15ml d'H₂O + 15ml d'éthanol par petites proportions avec quelques gouttes de NaOH. Les réactions ont eu lieux dans un erlenmeyer et sont maintenues sous une atmosphère riche en oxygène avec un chauffage de 50 à 60C° et sous agitation. Après quelques heures on a obtenu des solutions hétérogènes que nous avons laissées à l'aire libre pendant une journée. Un précipité c'est formé, il est isolé par filtration puis séché dans une étuve à T=50C° durant une journée.

Dans la premier synthèse ([Co(OPD)₂(Ani-Br)Cl]Cl₂), nous avons mélangé 1mmol (0,476g) de chlorure de cobalt CoCl₂.6H₂O, 0,432 g de l'OPD et 0,346 g de Br-Ani. Les réactifs sont dissouts dans les volumes des solvants mentionnées précédemment durant 2h à un pH =12. un précipité noir ont été obtenus puis filtré et séché.

Dans la deuxième synthèse ([Co(OPD)₂(Ani-Br)(Br)]2NO₃), nous avons remplacé le chlorure de cobalt par 0,582g de nitrate de cobalt (CoNO₃)₂.6H₂O) et ajouté au milieu réactionnel 0,206 g de NaBr, dissout dans 10ml d'H₂O et 10 ml d'éthanol à un pH=12. La réaction a duré 2h 35min puis nous avons récupéré un précipité vert après filtration et qui nous avons ensuite séché.

Dans la troisième synthèse ($[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{Ani-Br})(\text{I})]2\text{NO}_3$), nous avons remplacé le NaBr par 0,332 g de KI dissout dans 10ml d' H_2O et 10 ml de l'éthanol à un $\text{pH} = 8$. Après 2h de temps un précipité vert a été obtenu, filtré et séché.

III.3. Synthèse des complexes à la diméthylglyoxime

Nous avons préparé la série de complexes de cobalt à la diméthylglyoxime en utilisant des solutions du sel métallique et de deux ligands avec un halogène (figure III.1). 10 ml d'une solution aqueuse de sel de cobalt (II) sont ajoutés à 40 ml d'une solution éthanolique chaude de diméthylglyoxime (0,46 g, 4 mmol). A ce mélange, de la bromoaniline (0,35 g, 2 mmol) est ajoutée préalablement dissoute dans 20 ml d'éthanol absolu. Le mélange résultant a été laissé sous agitation constante dans une atmosphère d'air riche en oxygène pendant quelques heures à une température de 50°C . Puis un précipité solide a été obtenu, il a été recueilli par filtration sur verre fritté et lavé successivement, à l'eau et à l'éthanol pour éliminer toutes traces de métal ou de ligands, puis à l'éther éthylique et laissé sécher.

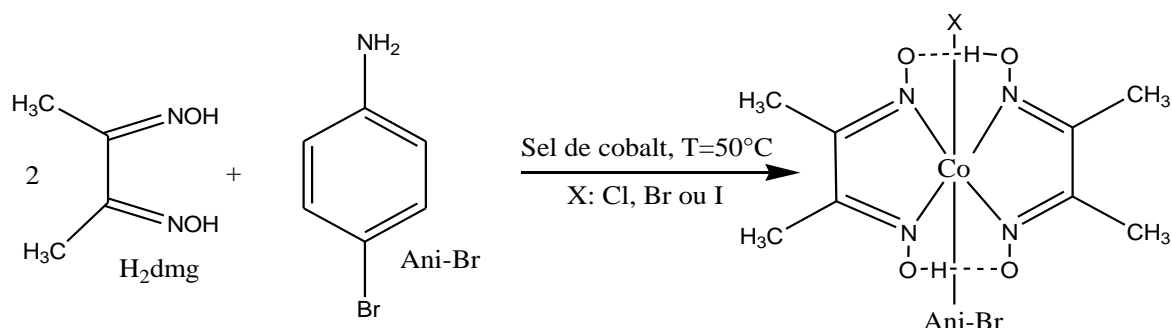


Figure III.1: schéma de synthèse des complexes de cobalt à la diméthylglyoxime $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ani-Br})\text{X}]$.

Synthèse de $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ani-Br})\text{Cl}]$

Le complexe chloré $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ani-Br})\text{Cl}]$ a été préparé en utilisant une solution aqueuse de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,56 g, 2 mmol). Le précipité est obtenu après 4 heures de réaction.

Synthèse de $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ani-Br})\text{Br}]$

La méthode de synthèse de ce complexe est similaire à celle utilisée pour le complexe chloro, sauf que le sel métallique utilisé est $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,58 g, 2 mmol) avec l'ajout de NaBr (0,21 g, 2 mmol) préalablement dissous dans 10 ml d'eau distillée. La réaction a duré 8 heures.

Synthèse de [Co(Hdmg)₂(Ani-Br)I]

La synthèse du complexe iodo a été réalisée dans les mêmes conditions que pour le complexe bromo, sauf que NaBr a été remplacé par KI (0,33 g, 2 mmol). Le temps de la réaction est de 7 heures et 30 minutes.

III.2. Propriété physico-chimique complexes synthétisé

Les propriétés physico-chimiques des trois séries de complexes sont rassemblées dans les tableaux III.1, III.2 et III.3.

Tous les complexes synthétisés sont des poudres colorées. Les complexes avec la curcumine présentent, soit une couleur marron foncé, soit une couleur rouge foncé, les complexes avec l'orthophénylèndiammine présentent aussi deux couleur soit vert foncé soit noir et les complexes à la diméthylgloxime sont présents avec une couleur brune.

Ces complexes sont des solides résistant à la chaleur et trié stable à l'aire et à température ambiante, leur température de fusion est supérieure à 200C°.

Les conductivités des complexes sont déterminées dans des solutions de DMSO à des concentrations de 10⁻³. D'après les valeurs rapportées dans les tableaux III.1, III.2 et III.3 on établit que la plus part des complexes sont neutres (non électrolytes), et possédant une conductivité qui varie de 21 à 41,3 Ω⁻¹.cm. mol⁻¹ pour les complexes de cobalt à la curcumine, de 7 à 49,5 Ω⁻¹.cm. mol⁻¹ pour les complexes de cobalt à la OPD et de 3 à 34.9 Ω⁻¹.cm. mol⁻¹ pour les complexes de cobalt à l' H₂dmg .

Tous ces complexes sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans le mélange (eau+ éthanol) et très solubles dans éthanol, méthanol, acétone, acétonitrile, DMSO et DMF (tableaux III.4, III.5 et III.6).

Exemple de calcul du rendement des complexes:

$$R = (m_{\text{exp}} / m_{\text{théo}}) \times 100$$

$$R = (0.26/0.38) \times 100 = 68\%$$

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques des complexes à la curcumine

Propriété Composé	Formule brute	Masse molaire	Couleur	Etat physique	Rendement (%)	Conductivité molaire: Λ_m ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Température de fusion (c°)
Cur	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$	368.38	Jaune foncé	Poudre	/	2.88	170
[Co(cur) ₂ (Ani-Br)Cl]	$\text{CoC}_{48}\text{H}_{44}\text{BrClNO}_{12}$	1003	Rouge foncé	Poudre	28%	21.3	209
[Co(cur) ₂ (Ani-Br)Br]	$\text{CoC}_{48}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{NO}_{12}$	1047	Marron	Poudre	19%	76.5	227
[Co(cur) ₂ (Ani-Br)I]	$\text{CoC}_{48}\text{H}_{44}\text{BrINO}_{12}$	1095	Rouge foncé	Poudre	33%	41.3	250
[Co(cur) ₃]	$\text{CoC}_{63}\text{H}_{58}\text{O}_{18}$	1163	Marron	Poudre	21.5%	31.3	237

Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques des complexes à l'orthophényldiamine

Propriété Composé	Formule brute	Masse molaire	Etat physique	Couleur	Rendement (%)	Conductivité molaire : Λ_m ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Température de fusion (c°)
OPD	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	108.1	Poudre	Brun	/	/	109
$[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{Ani-Br})\text{Cl}]\text{Cl}_2$	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{BrCl}_3\text{N}_2$	445.14	Poudre	Ver foncé	65%	20.8	280
$[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{Ani-Br})\text{Br}] 2\text{NO}_3$	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$	598.28	Poudre	Ver foncé	23 %	49.5	257
$[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{Ani-Br})\text{I}] 2\text{NO}_3$	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{BrI Cl}_2\text{N}_2$	645.28	Poudre	Ver foncé	48%	29	>350

Tableau III.3: propriétés physico-chimiques des complexes à la diméthylglyoxime

Propriété Composé	Formule brute	Masse molaire	Etat physique	Couleur	Rendement (%)	Conductivité molaire: Λ_m ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Température de fusion($^{\circ}\text{C}$)
H ₂ dmg	C ₄ H ₇ N ₂ O ₂	116.12	Poudre	Blanc	/	/	150
[Co(Hdmg) ₂ (Ani-Br)Cl]	CoC ₁₄ H ₂₀ BrClN ₅ O ₄	486.5	Poudre	Brun	54%	25.2	245
[Co(Hdmg) ₂ (Ani-Br)Br]	CoC ₁₄ H ₂₀ Br ₂ N ₅ O ₄	541	Poudre	Brun	27%	34.9	247
[Co(Hdmg) ₂ (Ani-Br)I]	CoC ₁₄ H ₂₀ IBrN ₅ O ₄	588	Poudre	Brun	38%	14.2	240

III.3. solubilité des complexes dans différents solvants

Tableau III.4 : solubilité des complexes à la curcumine

Solvant / Composé	Eau distillée	Ethanol	Méthanol	Acétone	Acetonitrile	Eau/éthanol	DMSO	DMF
Cur	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble
[Co(Cur) ₂ (Ani-Br)Cl]	Insoluble	Peu Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble
[Co(Cur) ₂ (Ani-Br) Br]	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
[Co(Cur) ₂ (Ani-Br)I]	Insoluble	Peu Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble
[Co(Cur) ₃]	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble

Tableau III.5: solubilité des complexes à l'orthophénylèndiamine

Solvant / Composé	Eau distillée	Ethanol	Méthanol	Acétone	Acétonitrile	Eau/éthanol	DMSO	DMF
OPD	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble
[Co(OPD) ₂ (Ani-Br)Cl]Cl ₂	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble
[Co(OPD) ₂ (Ani-Br)Br]2NO ₃	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
[Co(OPD) ₂ (Ani-Br)I]2NO ₃	Insoluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble

Tableau III.6: solubilité des complexes à la diméthylglyoxime

Solvant \ Composé	Eau distillée	Ethanol	Méthanol	Acétone	Acétonitrile	Eau/éthanol	DMSO	DMF
H ₂ dmg	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble
[Co(H ₂ dmg) ₂ (Ani-Br)Cl]	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble
[Co(Hdmg) ₂ (Ani-Br)Br]	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
[Co(Hdmg) ₂ (Ani-Br)I]	Insoluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble	Peu Soluble	Soluble	Soluble

III.4. Caractérisation des complexes

III.4.1. Spectrophotométrie infrarouge

III.4.1.1. Complexes de cobalt (III) à la curcumine

Le spectre IR de la curcumine (figure III.2), présente une bande large et intense dans la région 3341cm^{-1} , cette bande est généralement attribuée à la fréquence de vibration d'élongation de O-H de la fonction phénol [26]. Deux bandes d'absorption sont localisés à 1595 et 1498 cm^{-1} , elles correspondent respectivement à $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}=\text{C})$ [27]. Une bande d'absorption est située à 1269 cm^{-1} , cette bande correspond à la vibration de déformation $\delta(\text{C}-\text{O})$ phénol [28]. La bromoaniline présente trois bandes d'absorption à 1600 , 3475 et 1476 , elles correspondent à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aliphatique}}$, $\nu(\text{N}-\text{H})$ et $\nu(\text{C}-\text{N})$, respectivement.

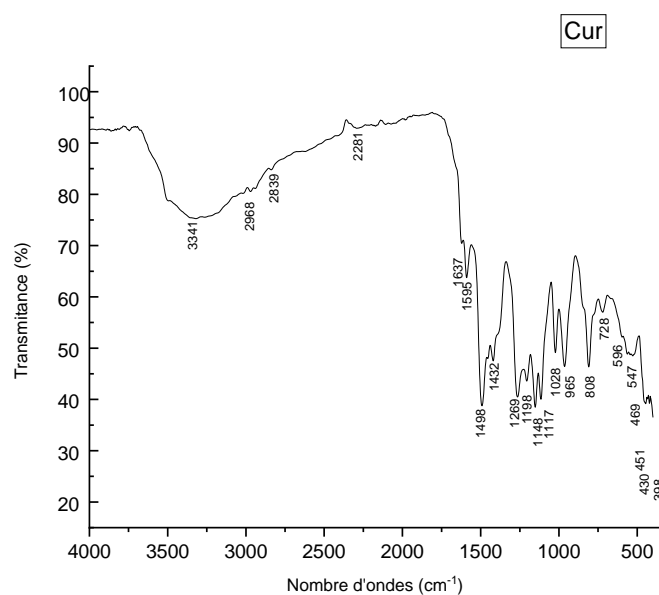


Figure III.2: Spectre d'adsorption de ligand Curcumine

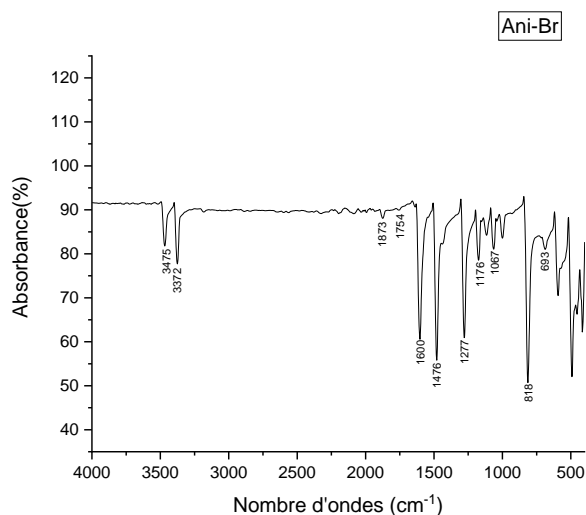


Figure III.3: Spectre d'adsorption de ligand Ani-Br

Les vibrations d'élongations des complexes ont subi un léger déplacement par rapport à celles de la curcumine et de la bromoaniline libres, ce qui montre la coordination de ces ligands au métal.

Deux nouvelles bandes sont apparues dans tous les complexes; une dans le domaine de 506 à 557 cm^{-1} , (Tableau III.7) et qui est due la liaison Co-O confirme la coordination du ligand curcumine avec le métal par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène [29, 30, 31]. Une autre entre 437 et 466 cm^{-1} peut confirmer la formation de liaison entre le ligand bromoaniline et le cobalt par l'intermédiaire de l'atome d'azote [32]. Le spectre d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{cur})_2(\text{Ani-Br})\text{Br}]$ est donné par la figure III.4

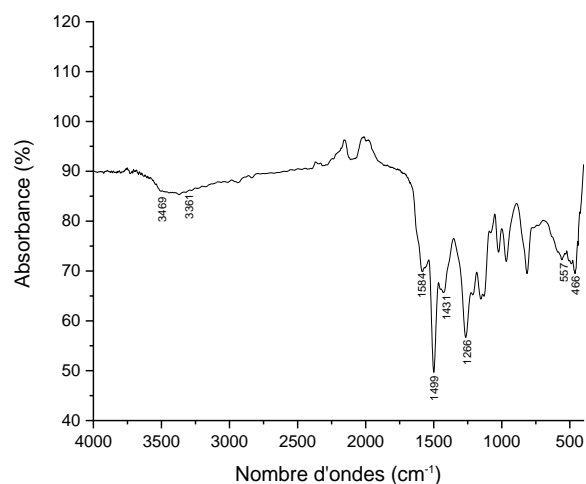


Figure III.4: Spectre d'adsorption du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ani-Br})\text{Br}]$

Tableau III.7: Données infrarouge des complexes de cobalt à la curcumine : **I:** [Co(cur)₂(Ani-Br) Cl], **II:** [Co(cur)₂(Ani-Br) Br], **III:** [Co(cur)₂(Ani-Br) I] et **IV:** [Co(cur)₃]

Complex	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ali}}$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\bar{\nu}(\text{C-O})_{\text{phé}}$	$\nu(\text{Co-O})$	$\nu(\text{Co-N})$
Cur	3341	1595	1498	-	-	1269	-	-
Ani-Br	-	-	1600	3475	1476	-	-	-
I	3372	1584	1454	3457	1505	1265	545	466
II	3361	1584	1431	3469	1499	1266	557	437
III	3389	1584	1419	-	1499	1266	545	454
IV	3360	1590	1487	3745	-	1260	506	460

III.4.1.2. Complexes de cobalt(III) à l'orthophénylènediamine

Le ligand orthophénylènediamine (figure III.5) possède des bandes d'absorption à 1624, 3372, 1488 et 3037 qui sont attribuées, respectivement, à la vibration d'élongation $\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-N})$ et $\nu(\text{=CH})$

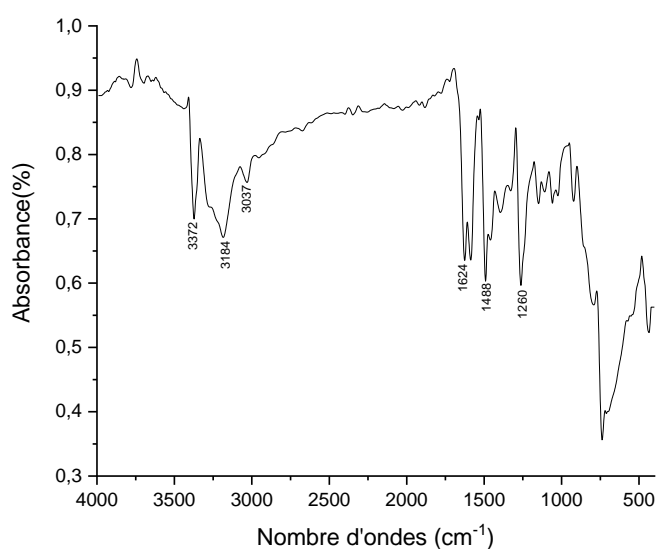


Figure III.5: Spectre d'adsorption de ligand OPD

Les spectres IR des complexes $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{Ani-Br})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{Ani-Br})\text{Br}]2\text{NO}_3$ et $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{Ani-Br})\text{I}]2\text{NO}_3$, présentent une bande large dans la région 3094-3214 (tableau III.8), et qui peut être attribuée aux vibration d'élongation $\nu(\text{N-H})$, énormément décalée vers des valeurs inférieures. Pour la bande de vibration d'élongation $\nu(\text{C-N})$ qui se trouve dans les deux ligands OPD et Ani-Br à 1488 et 1476 cm^{-1} est légèrement décalée dans les complexes vers des valeurs entre 1482 et 1488 cm^{-1} , la même remarque pour les bandes de vibration d'élongation $\nu(\text{C=C})$, $\nu(=\text{CH})$.

Une nouvelle bande apparaisse à 434-483 cm^{-1} dans les spectres des complexes mais absente dans les spectres des ligands, peut être attribuée à une vibration d'élongation (Co-N) [33].

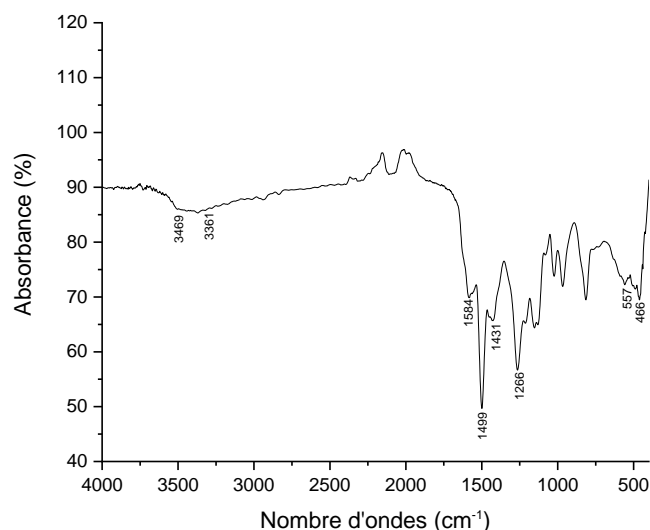


Figure III.6: Spectre d'adsorption de complexe $[\text{Co}(\text{OPD})_2(\text{Ani-Br})\text{Br}]$

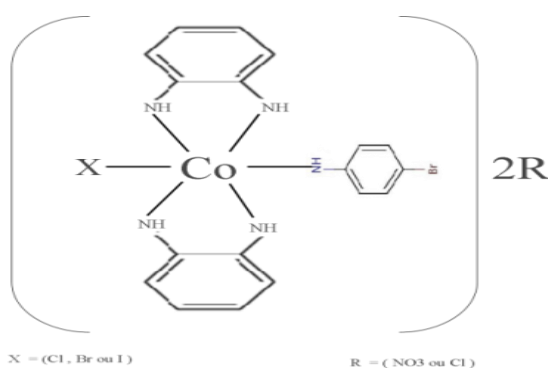


Figure III.7: structure proposée pour les complexes à l'OPD

Tableau III.8: Données infrarouge des complexes à l'orthophénylènediamine

Complex	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(=\text{CH})_{\text{aro}}$	$\nu(\text{Co}-\text{N})$
OPD	1624	3372	1488	3037	-
Ani-Br	1600	3475	1476	3185	-
[Co(OPD)₂(AniBr)Cl] Cl₂	1618	3185	1482	2975	483
[Co(OPD)₂(Ani-Br)Br] 2NO₃	1607	3214	1482	2975	460
[Co(OPD)₂(Ani-Br)I] 2NO₃	1641	3094	1488	3020	534

III.4.1.1: complexes de cobalt (III) à la diméthylglyoxime

Dans le spectre IR des ligands H₂dmg libre, les bandes d'adsorptions à 3209, 1622, 1143 sont attribuées, respectivement, aux vibrations d'élongation $\nu(\text{O}-\text{H})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{N}-\text{OH})$, une bande à 1364 est attribuée à la vibration de déformation $\delta(\text{CH}_3)$ [35].

Les bandes d'absorption de Ani-Br libre à 3475,1476 sont attribuées, respectivement, a la vibration d'élongation de $\nu(\text{N}-\text{H})$ et $\nu(\text{C}-\text{N})$. [34]

L'examen des spectres IR des complexes en comparaisant avec ceux des ligands correspondants permis de relever les points suivants :

Une bande large dans tous les complexes est attribuées aux vibrations d'élongation de $\nu(\text{O}-\text{H})$ de H₂dmg ou de la molécule d'eau (H₂O).

Une bande a une intensité moyenne dans tous les complexes qui est attribuées aux vibrations d'élongation $\nu(\text{N}-\text{OH})$ et qui est largement décalée ver des valeurs supérieures, par rapport à celle du ligand (H₂dmg) qui est entre 1229 et 1239 cm⁻¹ laisse penser que la diméthylglyoxime est coordonnée au métal par l'atome d'azote de la fonction oxime.

Une autre bande large dans les trois complexes qui est attribuée aux vibrations d'élongation $\nu(\text{N-H})$ et qui est largement décalée par rapport à celle du ligand Ani-Br qui est entre $3562\text{-}3652\text{ cm}^{-1}$, peut confirmer que la bromoalinine est coordonnée au métal par l'atome d'azote de la fonction amine.

Nous constatons aussi l'apparition de deux nouvelles bands d'absorptions, une bande de moyenne intensité à $429\text{-}457\text{ cm}^{-1}$ pour la vibration d'élongation de la liaison Co-N et qui montre une coordination de H_2dmg et Ani-Br au cation métal(Co). Une autre bande de faible intensité à $1605\text{-}1652\text{ cm}^{-1}$ est apparue et qui représente la vibration d'élongation de la liaison O-H...O [35].

Le spectre d'absorption de complexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dmg})_2(\text{Ani-Br})\text{Cl}]$ est présenté dans la figure III.8.

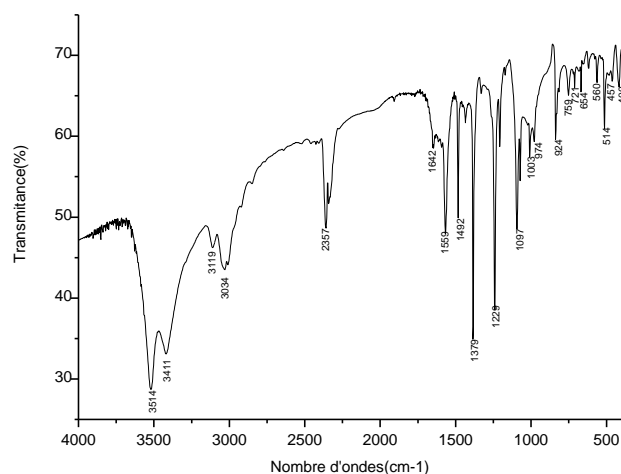


Figure III.8: Spectre d'adsorption du complexe $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ani-Br})\text{Cl}]$

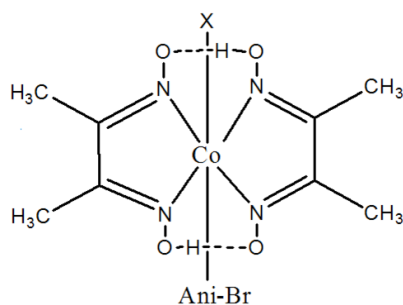


Figure III.9: structure possible pour les complexes à l' H_2dmg

Tableau III.9 : Données IR caractéristiques des ligands et de leur complexes I.[Co(H₂dmg)(Ani-Br)Cl], II.[Co(H₂dmg)(Ani-Br)Br] et III.[Co(H₂dmg)(Ani-Br)I]

Complexe	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{N-OH})$	$\nu(\text{OH...O})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{Co-N})$
H₂dmg	3209	-	1622	-	1143	-	1364	-
Ani-Br	-	3475	-	1476	-	-	-	-
I	3411	3562	1559	1492	1229	1642	1379	457
II	3443	3543	1559	1483	1229	1652	1379	457
III	3411	3652	1558	1433	1239	1605	1389	429

III.4.2. Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres électroniques d'absorption des complexes de cobalt (III) et ceux des ligands ont été enregistrés dans les domaines de l'ultraviolet (200 à 400 nm) et dans le visible (400 à 800 nm). Les spectres d'absorption ont été enregistrés dans le DMSO dans des cuves en quartz, à l'aide d'un spectrophotomètre modèle évolution 220, type THERMO scientifique connecté à un micro-ordinateur dans la gamme spectrale 800-200nm.

Les résultats d'analyse à l'UV-visible des ligands et de leurs complexes sont donnés dans le tableau III.10

III.4.2.1. Spectres électroniques des ligands

Les figures (III.10, III.11, III.12 et III.13) représentent, respectivement, les spectres d'absorptions des ligands curcumine, orthophénylénédiamine, diméthylglyoxime et bromoaniline qui sont réalisés dans le DMSO.

Le spectre de la curcumine montre deux bandes, une dans le domaine de l'ultra-violet à 269 nm, attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [36], et une autre dans le visible, à 434 nm qui est

attribuée à la transition de transfert de charge ligand-métal TC ($L \rightarrow M$). Le spectre électronique d'absorption de l'orthophénylènediamine contient deux bandes de transitions appartenant au domaine de ultra-violet, à 265 et 307 nm, correspondant à la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. La diméthylglyoxime contient une bande dans l'ultraviolet à 270nm, elle est due à la transitions intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ [27], bromoalinine possède deux bandes dans le domaine d'ultraviolet, à 283 et 307 nm elle sont due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

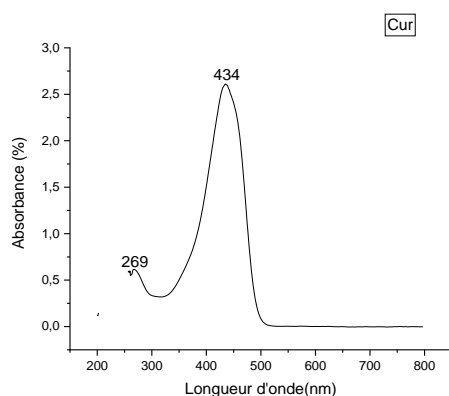


Figure III.10: Spectre électronique d'absorption de la curcumine dans DMSO

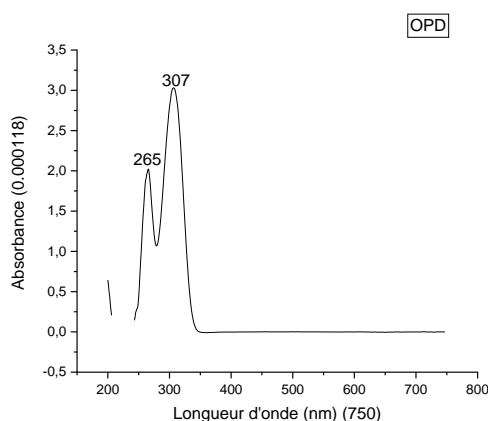


Figure III.11: Spectre électronique d'absorption de l'orthophénylènediamine dans DMSO

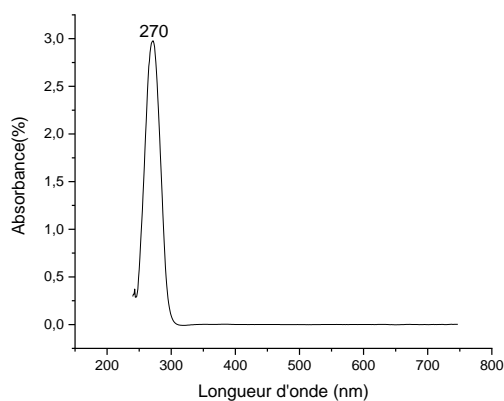


Figure III.12: Spectre électronique d'adsorption de déméthylglyoxime dans DMSO

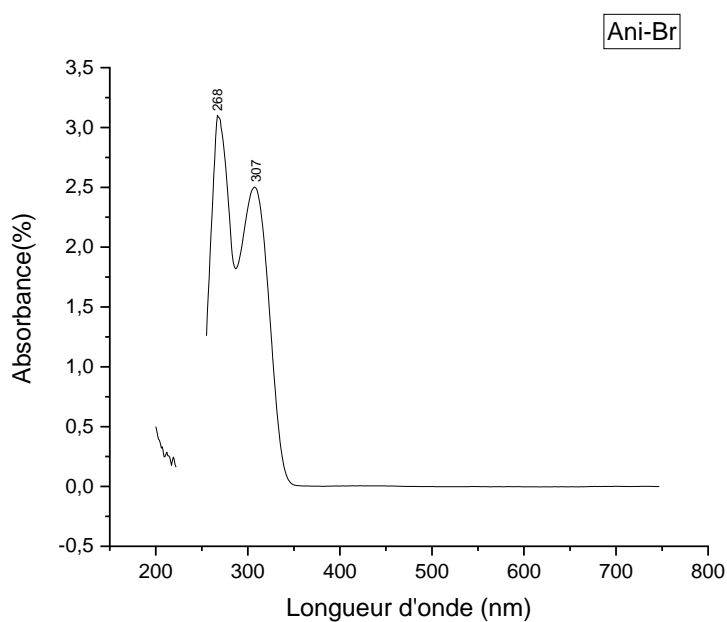


Figure III.13: Spectre électronique d'absorption de la bromoaniline dans DMSO

III.4.2.2: Spectres électroniques des complexes

Spectres électroniques des complexes à la curcumine

Tous les spectres d'absorption des complexes de Co(III) à la curcumine exhibent deux bandes d'absorption, l'une se trouve dans la région 260-265nm, elle est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, l'autre est située dans la région 423-435 nm, cette dernière pourrait être assignée à la transition de transfert de

charge TC ($L \rightarrow M$). Ces bandes ont été observées dans la bande du curcumine libre, ce qui confirme sa présence dans les complexes. Par ailleurs, les spectres affichent une troisième bande dans la région 566-571 nm, cette bande correspond à la transition d-d [37]. Le spectre d'absorption du complexe $[Co(Cur)_3]$ est présenté dans la figure III.14

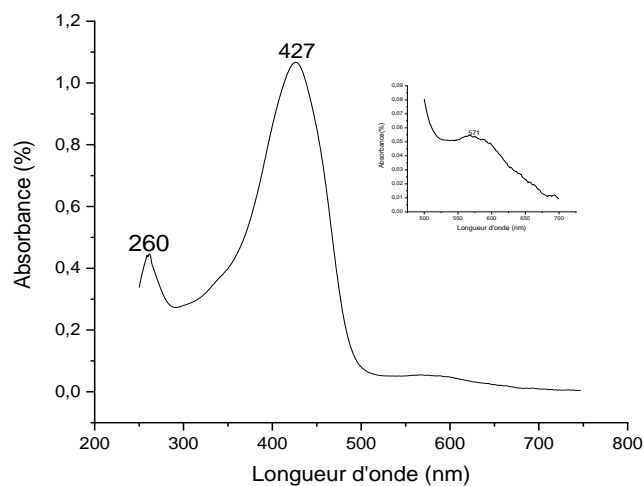


Figure III.14: Spectre électronique d'absorption du complexe $[Co(Cur)_3]$ dans DMSO

Spectres électroniques des complexes à l'orthophénylénédiamine

Les spectres électroniques des complexes à l'orthophénylénédiamine $[Co(OPD)_2(Ani-Br)Cl]Cl_2$, $[Co(OPD)_2(Ani-Br)Br](NO_3)_2$ et $[Co(OPD)_2(Ani-Br)I](NO_3)$ présentent deux bandes d'absorption intenses dans le domaine ultra-violet : un pic aigu à 264, 265 et 267 nm et un épaulement à 290, 293 et 291 nm pour les trois complexes, respectivement. Dans les spectres de l'OPD et de l'Ani-Br libres, les deux bandes sont observées à 265, 283 et 307 nm, qui sont dues à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans le visible, chaque complexe exhibe une faible absorption de longueur d'onde située entre 425 et 438 nm, et qui pourrait être assignée à la transition de transfert de charge TC ($L \rightarrow M$) [38], ce qui témoigne de la présence de tous les ligands dans les complexes. Une autre bande large de très faible intensité est apparue aux alentours de 545 nm et qui est due à la transition d-d dans les complexes. On prend le spectre de complexes $[Co(OPD)(Br-Ani)I]Cl_2$ comme un exemple (figure III.15).

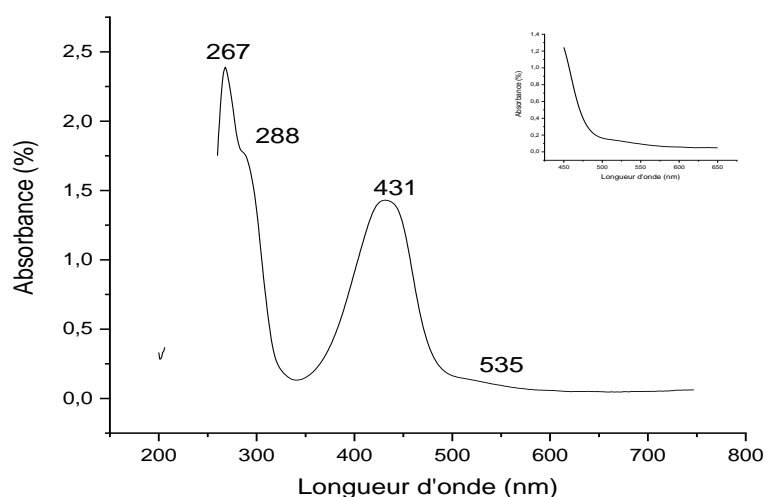


Figure III.15: Spectre électronique d'adsorption du complexe $[Co(OPD)(Br-Ani) I] Cl_2$ dans DMSO

Spectres électroniques des complexes à la déméthylglyoxime

Les bandes observées à 268 et 270 nm dans les spectres de Ani-Br et H_2dmg libres, respectivement, sont déplacées vers des longueurs d'ondes inférieures dans les spectres des trois complexes, elles sont situées entre 263 et 270 nm et sont dues aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Une autre bande est observée dans la région 306-317 nm est due aussi à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans le spectre de l'Ani-Br la bande d'absorption est située à 307 nm. Les trois complexes exhibent une bande dans la visible, entre 541 et 456 nm, elle est attribuée à la transition $d \rightarrow d$.

Le spectre d'absorption du complexes $[Co(hdmg)_2(Ani-Br)I]$ est présenté dans la figure III.16.

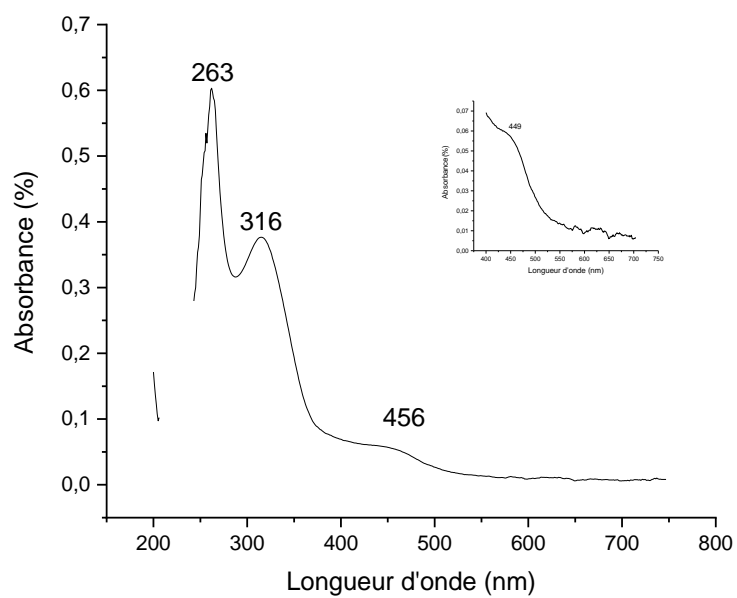


Figure III.16 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dmg})(\text{Br-Ani}) \text{I}]\text{Cl}_2$ dans DMSO

Tableau III.10: Données des spectres d'absorption électronique des ligands et de leurs complexes

Composé	λ (nm)	Transitions électroniques
Cur	269	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	434	Tc (M-L)
OPD	565	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	307	$\pi \longrightarrow \pi^*$
H ₂ dmg	270	$\pi \longrightarrow \pi^*$
Ani-Br	283	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	307	$\pi \longrightarrow \pi^*$
[Co(Cur) ₂ (Ani-Br)Cl]	262	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	432	Tc (M-L)
[Co(Cur) ₂ (Ani-Br)Br]	264	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	423	Tc (M-L)
	566	d \longrightarrow d
[Co(Cur) ₂ (Ani-Br)I]	265	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	435	Tc (M-L)
[Co(Cur) ₃]	260	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	427	Tc (L-M)
	571	d \longrightarrow d
[Co(OPD)(Br-Ani) I] Cl ₂	267	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	291	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	433	Tc (L-M)
[Co (OPD)(Br-Ani)Br] NO ₃	265	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	293	$\Pi \longrightarrow \pi^*$
	438	Tc (L-M)
[Co (OPD)(Br-ANI) Cl] NO ₃	264	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	290	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	425	Tc (L-M)
	545	D \longrightarrow d
[Co(Hdmg) ₂ (Ani -Br)Cl]	270	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	317	Tc (L-M)
	541	d \longrightarrow d
[Co(Hdmg) ₂ (Ani -Br)Br]	264	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	306	n \longrightarrow π^*
	540	d \longrightarrow d
[Co(Hdmg) ₂ (Ani -Br)I]	263	Tc (L-M)
	316	n \longrightarrow π^*
	456	d \longrightarrow d

III.4.3. Comportement électrochimique des complexes

Voltamètre cyclique

Le comportement électrochimique des complexes de cobalt (III) à la diméthylglyoxime a été étudié par voltamétrie-cyclique en utilisant une cellule électrochimique de trois électrodes : une électrode tournante en carbone vitreux, prise comme électrode de travail; une électrode de référence Ag/AgCl pour mesurer le potentiel et une électrode de platine prise comme une contre électrode pour mesurer le courant. Les électrodes sont plongées dans les différentes solutions: les complexes, les sels de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et les ligands (H_2dmg et Ani-Br), avec des concentrations de 10^{-3}M et qui sont mélangés à l'électrolyte support de perchlorate de sodium ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans le DMSO à 10^{-1}M avec un balayage de potentiel entre -2 et +2.

Les résultats électrochimiques obtenus pour les complexes de cobalt (III) à une vitesse de balayage de 100 mV/s sont représentés dans le tableau (III-11).

Les données expérimentales de tous les complexes, les ligands et les sels de cobalt indiquent des processus redox irréversibles.

- ligands

Le ligand principal, diméthylglyoxime (H_2dmg), montre un processus d'oxydation à 0,3V et un processus de réduction à - 0,88V. Le ligand secondaire, bromoalinine montre deux processus d'oxydation à 0,30 et 1,05 V et deux processus de réduction à - 1,28 et - 0,64 [39].

-Sel de cobalt

Le voltamogramme cyclique du sel de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ affiche deux vagues de réduction à - 1,25 et - 0,73 V, et une vague d'oxydation à 0,88V. Ce sel de $\text{Co}(\text{Cl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ affiche deux vagues cathodiques au potentiel $E_{pc} = -0,77$ et 0,83 V, et deux vagues anodiques au potentiel $E_{pa} = 1,47$ et 0,66 V. correspondant aux couples ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$) [40].

-Solvant

Le solvant (DMSO) n'a présenté aucun processus redox.

-Complexes

Les voltamogrammes cycliques des complexes ont affiché des pics cathodiques et des pics anodiques dans des régions égales ou très proches à celles obtenues dans les ligands et les sels

de cobalt, ce qui indique leurs présences dans tous les complexes. Les valeurs des potentiels des pics $E_{pc} = -1,68V$, $E_{pa} = 1,25V$ et $E_{pc} = -1,25V$ peuvent indiquer la présence de bromoalinine dans les complexes $[Co(Hdmg)(Br-Ani)I]$, $[Co(Hdmg)(Br-Ani)Br]$ et $[Co(Hdmg)(Br-Ani)Cl]$, respectivement, Les deux pics anodiques $E_{pa} = 0,14$ et $0,18V$ dans les complexes $Co(Hdmg)(Br-Ani)I$ et $[Co(Hdmg)(Br-Ani)Br]$, respectivement, correspondent au ligand H_2dmg .

Nous constatons également dans les mêmes voltamogrammes un processus cathodique dans la région $E_{pc} = -0,77$, $0,76$ et $0,70$ et qui peut être attribuées au pic de réduction de cobalt.

L'écart entre les potentiels de pic anodique et cathodique (ΔE_p) pour le couple Co^{3+}/Co^{2+} indique l'irréversibilité électrochimique de ce dernier.

Le voltamogramme cyclique du complexe $[Co(Hdmg)_2(Ani-Br)Cl]$ est présenté dans la figure III.17.

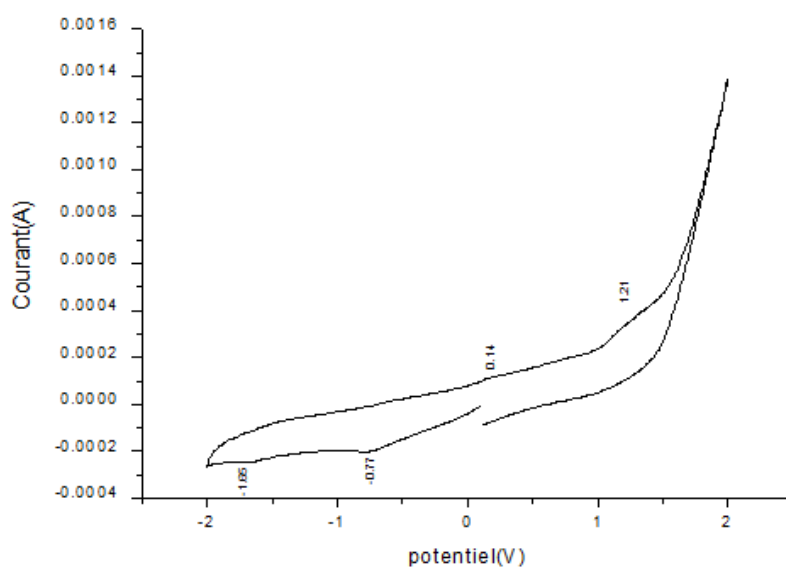


Figure III.17: voltamogramme cyclique du complexe $[Co(Hdmg)(Ani-Br)Cl]$

Tableau III.11: Données électrochimique des ligands, des sels de cobalt et des complexes dans le DMSO

	Composé	Epc(V)	Epa(V)	ΔE_p (mV)
Ligands	H ₂ dmg	-0.88	0.13	1010
	Ani-Br	-1.28 -0.64	1.05 0.30	2330 940
Sels de cobalt	Co(Cl ₂)6H ₂ O	-0.77 0.83	1.47 0.66	2240 1490
	Co(NO ₃)6H ₂ O	-1.25 -0.73	0.88 -	2130 -
Complexes	[Co(Hdmg) (Ani-Br)Cl]	-1.68 -0.77	1.21 0.14	2890 910
	[Co(Hdmg) (Ani-Br)Br]	-0.76 -	1.25 0.18	2010 -
	[Co(Hdmg) (Ani-Br)I]	-1.70 -1.23 -0.70	1.20 - -	2900 - -

III.5 : Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'avoir l'image à la surface des complexes, ainsi avoir une idée sur leurs structures. Les figures III.18 et III.19 représentent les images des complexes [Co(Cur)₃] et [Co(Cur)₂(Ani-Br)Br].

La forme [Co(Cur)₃] est plus ordonnée, donc on peut tenter une recristallisation de ce produit.

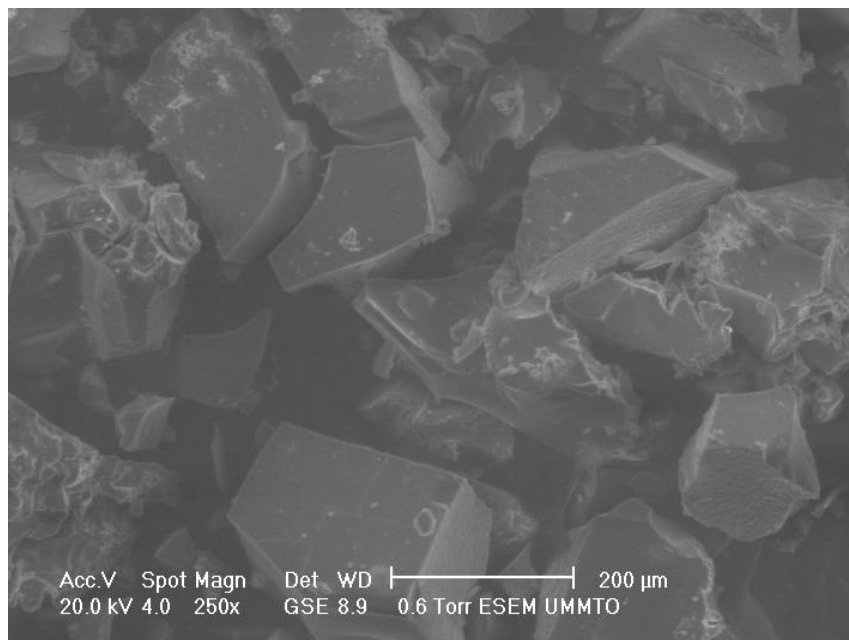


Figure III.18: Image du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_3]$ obtenue par MEB

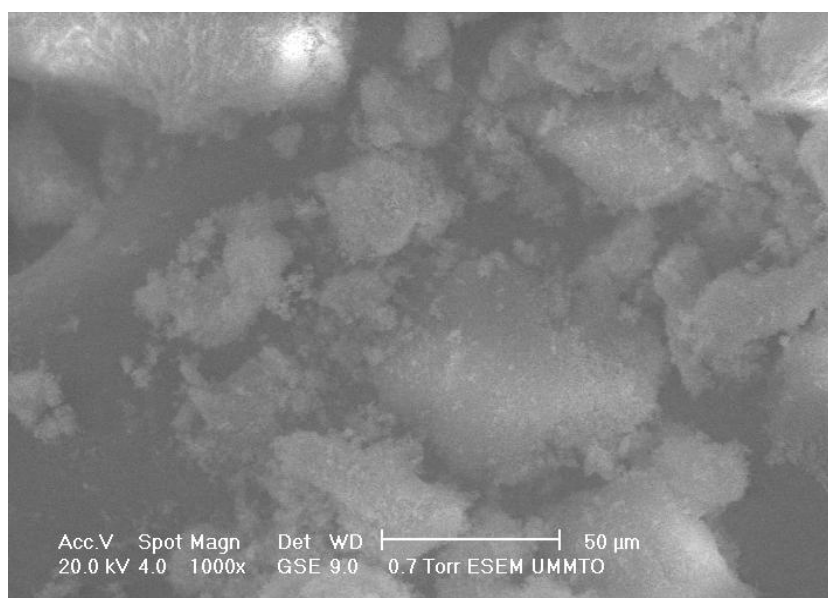


Figure III.19: Image du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ani-Br})\text{Br}]$ obtenue par MEB

Chapitre IV

Application biologique

Actuellement, la société scientifique, biologiste et chimiste, met en évidence le rôle tragique du processus oxydatif incontrôlable induit par les espèces réactives oxygénées (ERO), ces oxydants sont à l'origine directe de différents états pathologiques tels que le vieillissement et le cancer, etc.

Pour éviter les conséquences du stress oxydant, il est obligatoire de rétablir l'équilibre oxydant / antioxydant de l'organisme (figure IV.1). Le stress oxydant correspond à un déséquilibre entre les systèmes pro-oxydants et antioxydants [36].

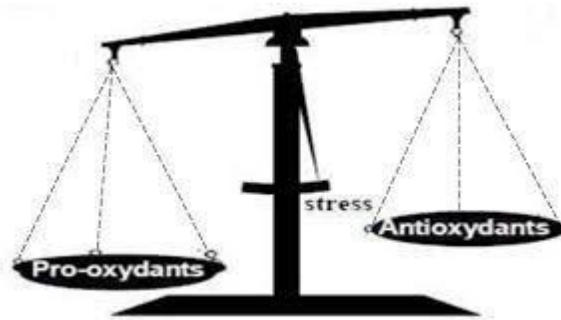


Figure IV.1: Balance d'équilibre entre les systèmes pro-oxydant et antioxydants [41].

IV.1. Définition des antioxydants

Toute substance qui retarde, empêche ou répare les dégâts oxydatifs d'une molécule cible est appelée antioxydante. Les antioxydants sont aussi des molécules naturellement produites par le corps ou bien apportées par l'alimentation pour combattre les effets toxiques des radicaux lors du stress oxydant [42].

IV.2. Définition des radicaux libres

Les radicaux libres sont des molécules ou atomes très instable qui possèdent un électron célibataire non apparié sur leur couche externe les électrons sont des corpuscules chargés électriquement [43].

Les radicaux libres sont des substances chimiques très réactives comportant un nombre impair d'électrons. Ces derniers peuvent semer le désordre dans la structure des protéines cellulaires, des lipides membranaires et des acides nucléiques.

Ces radicaux peuvent éventuellement entraîner provoquer la mort cellulaire et des maladies telles que : Les maladies cardiaques et le cancer.

Parmi les radicaux oxygénés, on donne quelques exemples des formes actives de l'oxygène

- O^{•-}: radical anion superoxide
- OH[•]: radical hydroxyle
- HO₂[•]: radical perhydroxyle
- RO[•] : radical alkoxyde (carbonyle excité)
- ROO[•]: radical peroxyde
- ¹O₂: oxygène singulet
- H₂O₂: peroxyde d'hydrogène
- ROOH : hydroperoxyde

IV.3 : Etude de l'activité antioxydante

IV.3.1 : Test du piégeage du radical libre DPPH[•]

Le radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) est généralement le substrat le plus utilisé pour l'évaluation rapide et directe de l'activité antioxydante des composés chimiques en raison de sa stabilité et de la simplicité de l'analyse [44].

Le DPPH[•] présente une absorbance caractéristique dans un intervalle compris entre 512 et 517 nm, d'une intense coloration violette qui disparaît rapidement au contact d'une substance donneuse de proton et se réduit donc en DPPH-H (2,2-diphényl-1-picrylhydrazine) de couleur jaune (figure IV.2). Le DPPH[•] n'est soluble que dans des solvants organiques, en particulier les alcools, et non en milieu aqueux, ce qui empêche toute analyse d'antioxydants hydrophiles [45].

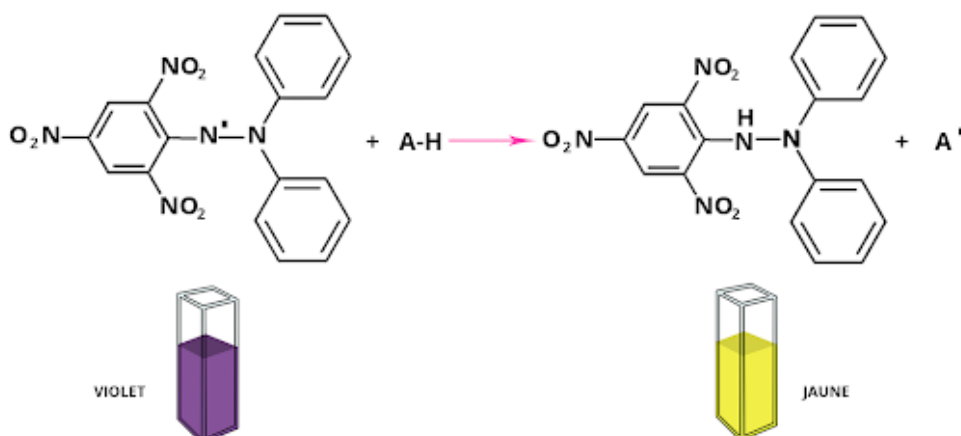


Figure IV.2: Réaction de test DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl)**IV.3.2. Protocole d'étude de l'activité antioxydante**

Pour étudier l'activité antioxydante de nos complexes, nous avons utilisé le protocole décrit par Weng et al, ainsi nous avons préparé 2 mg de DPPH^o dissout dans 10 ml de l'éthanol et laissé à l'obscurité pendant 1h. 0.04ml de différentes concentrations pour chaque complexe (C0=12.5x10⁻³, C1=6.2510⁻³, C2=1,56 10⁻³ et C3=0,7810⁻³ mol/l), préparé dans le DMSO, sont ajoutées à 2ml de la solution de DPPH/éthanol. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant 30 min à température ambiante. Le DMSO est pris comme témoin négatif et les absorbances sont mesurées à 517 nm.

La capacité anti radicalaire des échantillons a été exprimée en pourcentage selon l'équation suivante :

$$\% \text{ activité anti radicalaire } I = [1 - (\text{Abs}_{\text{échantillon}} / \text{Abs}_{\text{témoin}})] \times 100.$$

- Abs_{échantillon} correspond à l'absorbance de l'échantillon après 1h.
- Abs_{témoin} correspond à l'absorbance du témoin après 1h.

IV.3.3. Calcul des " IC50"

La valeur IC₅₀ est la concentration qui réduit de 50 % le DPPH, déterminée graphiquement à partir de la courbe du pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction de la concentration du complexe.

IV.3.4. Résultats et discussions de l'activité antioxydante des complexes synthétisés

Nous avons obtenu des valeurs de IC₅₀ qui varient entre 5,2 et 1 mmol /l pour les complexes de cobalt à la curcumine et entre 4,2 et 0,8 mmol/l pour les complexes de cobalt avec l'orthophénylènediamine. Donc, tous les complexes ont plus ou moins manifesté une activité antioxydante. Ce-ci est dû à la présence de groupe OH dans les complexes de la curcumine et la fonction NH₂ dans les complexes de l'OPD, qui peuvent libérer un hydrogène pour réduire le DPPH^o. Les valeurs de IC₅₀ nous permet de comparer les activités de piégeage de radical libre DPPH par les différents complexes. L'activité anti-radicalaire est inversement proportionnelle à la valeur de IC₅₀.

Dans les complexes à la curcumine, la valeur la plus faible de IC_{50} est de 1mmol/l, elle est obtenue pour le complexe $[Co(cur)_2(Br-Ani)Br]$. Donc, on conclut que ce dernier a le caractère antioxydant le plus élevé des trois complexes de cette série. Pour les complexes à l'orthophénylènediamine, c'est le composé $[Co(OPD)_2(Br-Ani)Cl]Cl_2$ qui a manifesté un plus haut pouvoir anti-radicalaire.

Les résultats des tests DPPH effectués sur les complexes de cobalt à la curcumine et à l'orthophénylènediamine sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Résultats de l'activité antioxydante des complexes

Produit	Concentration	Absorbance	I _C (%)	I _C (50)(mmol/ml)
Témoin	DPPH+DMSO	0.974		
[C ₀ (cur) ₂ (Ani-Br)Cl]	C ₀	0.23	76%	1
	C ₁	0.26	73%	
	C ₂	0.44	54%	
	C ₃	0.81	16%	
[C ₀ (cur) ₂ (Ani-Br)I]	C ₀	0.12	87%	1.2
	C ₁	0.14	85%	
	C ₂	0.33	66%	
	C ₃	0.83	14%	
[C ₀ (cur) ₂ (Ani-Br)Br]	C ₀	0.089	90%	5.2
	C ₁	0.10	89%	
	C ₂	0.27	72%	
	C ₃	0.66	32%	
[C ₀ (OPD) ₂ (Ani-Br)Cl]Cl ₂	C ₀	0.27	72%	0.8
	C ₁	0.29	70%	
	C ₂	0.77	20%	
	C ₃	0.85	12%	
[C ₀ (OPD) ₂ (Ani-Br)Br]Cl ₂	C ₀	0.22	77%	1
	C ₁	0.26	73%	
	C ₂	0.69	29%	
	C ₃	1.27	–	
[C ₀ (OPD) ₂ (Ani-Br)I]Cl ₂	C ₀	0.23	76%	4
	C ₁	0.26	73%	
	C ₂	0.61	37%	
	C ₃	0.83	14%	

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé trois séries des complexes mixtes de cobalt (III) à la curcumine, à l'orthophineadamine et à la diméthylgloxime, respectivement. La bromoaniline et un halogène (Cl, Br, I) sont utilisés comme des ligands secondaires dans tous les complexes.

Tous les produits obtenus sont des poudres de couleurs variées, et ils sont stables à la température ambiante. Pour les identifier, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées, à l'instant de la conductivité, la spectroscopie infra-rouge et UV-visible, ainsi que la voltamétrie cyclique.

La coordination ligands-métal a été vérifiée et confirmée en comparant les spectres des complexes aux spectres des ligands libres qui les constituent.

La spectroscopie UV-visible nous a permis d'observer les transitions intra ligands ($\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$) et celles des transferts de charges ligand-métal (Tc), ainsi que les transitions dans le métal ($d \rightarrow d$), ce qui permet de confirmer la présence des ligands et le métal, ensemble, dans les composés étudiés.

Le comportement électrochimique des complexes de Cobalt(III) a été déterminé par voltamétrie cyclique, qui a montré une oxydation irréversible de Co(II) en Co(III) dans tous les complexes, et un processus redox irréversible pour tous les complexes synthétisés.

L'activité antioxydante a été évaluée par un test DPPH. Cette dernière a révélé que les complexes simples sont meilleurs antioxydants que les complexes mixtes.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] [https://national .udppc.asso.fr/index.php/component/content/article ?id=420](https://national.udppc.asso.fr/index.php/component/content/article?id=420) :metaux-de-transition-présentation.
- [2] chimie inorganique, shrier and Athine, Ed de bock(54SHRI).
- [3] Boukelkoul, M, Propriétés magnéto-optiques des couches ultraminesces et des slabs à base de métaux de transition, Présentée à la faculté des sciences Département de Physique Pour l'obtention du diplôme de doctorat en Sciences, university of EastAnglia, The Rayal Military College, Kingston, Ontario, 29/06/2013.
- [4] Perrin. D, Agarwal. R., "Metal ions in Biological System ", New York, 1973, 2, 167.
- [5] Malik. G, Singh. S, Tandon. J, Inorg. J, Nucl. Chem., 1977, 39, 1279.
- [6] Shazia. R, I. Mohammed, N. Anwar, A. Haji, A. Amin, Transition metal complexes as potential therapeutic agents, Academic journals.org bmr , 2010, 5, 38.
- [7] Fraústo da. J.J.R, Silva and Williams. R.J.P, The biological chemistry of the elements: The inorganic chemistry of life, 2nd edition, oxford university press, 2001.
- [8] Ivano Bertini, Harry B. Gray, Edward I. Stiefel, Joan Selverstone Valentine, biological inorganic chimistry, University Science Books, 2007
- [9] Lauwerys. Cobalt, Toxicologie et industrielle et intoxications professionnelles, 3^e édition Masson ;p155-160.
- [10] Guide Biotox, INRS.
- [11] Chappuis P, Le Cobalt les oligoéléments en médecine et biologie, Ed. Lavoisier, Tec & Doc ; 1991 ;547-552.
- [12] Vosburg. W .C, Copper. G.R. 1941, J.Am. Chem. Soc .63. 437.
- [13] Krausz. P, Rollin. P, Synthèse et Etudes de Tétrahydrocurcuminoïdes :Propriétés Photochimiques et Antioxydantes, Applications à la Préservation de Matériaux d'Origine Naturelle. le 12 décembre 2008.
- [14] Leroy Romain la curcumine : provenance et potentiels thérapeutiques 5 Novembre 2019.
- [15] Fang HY, Lin TS, Lin JP, Wu YC, Chow KC, Wang LS. Cyclooxygenase-2 in human non-small cell lung cancer. Eur J Surg Oncol. 2003; (29):171-7.

- [16] Semon, W. L. Damerell, V. R. 1930. "Dimethylglyoxime". *Organic Syntheses*. 10: 22. doi:10.15227/orgsyn.010.0022 (<https://doi.org/10.15227%2Forgsyn.010.0022>).
- [17] Girolami. G, Rauchfuss. S, T.B. Angelici. R. J, 1999. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry: A Laboratory Manual* (3rd ed.). pp. 213–215.
- [18] M. Gomberg and W. E. Bachmann 1941. "p-Bromobiphenyl". *Organic Syntheses*.; Collective Volume, 1, p. 113.
- [19] Anne-sophiebernadd et al. 2012 *Techniques expérimentales en chimie: Réussir les TP aux concours*, dunod, paris.
- [20] Wolf S. P. R. Dean, T. *Biochem.,J.* 234, 399 (1986).
- [21] Laurent S, Gwenaëlle le bourdon, Thierry Buffetau Université Bordeaux 1 Institut des sciences moléculaires Groupe de spectroscopie moléculaire. mai/juin 2011.
- [22] <http://culturesciences.Chimie.ens.fr/content/introduction-a-laspectroscopie-infrarouge-ir-754>.
- [23] Skoog, et al. 2007. *Principales of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 169.
- [24] Gwenaëlle.D , Alexis. L,vincent.H et Eric.M . spectrophotomètre UV-Visible le soleil.
- [25] Sidney F.A.Kettle..*Phyisco-Chimie inorganique* . pages 157, 161. 1^{er}édition. 1929-1994.
- [26] Subhan, M. A., Alam, K., Rahaman, M. S., Rahman, M. A., & Awal, M. R. 2014. Synthesis and characterization of metal complexes containing curcumin (C₂₁H₂₀O₆) and study of their anti-microbial activities and DNA binding properties. *J. Sci. Res*, 6(1), 97-109.
- [27] Berradj, O. synthèse et caractérisation de complexes de Co(III)et de cuivre (II) avec la diméthylglyoxime et des composés organique aminé, thèse de doctorat chimie université mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou) le 17/03/2018.
- [28] Subhan. M.A, .Alam. K, Rahaman. M. S, Rahman. M,A, and M.R.Awal. 2014. Synthesis and Characterization of Metal Complexes Containing Curcumin (C₂₁H₂₀O₆) and Study of themicrobial Activities and DNA BindingProperties; 104.

- [29] Refat, M. S. 2013. Synthesis and characterization of ligational behavior of curcumin drug towards some transition metal ions: Chelation effect on their thermal stability and biological activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 105, 326-337.
- [30] Refat, M. S. 2013. Synthesis and characterization of ligational behavior of curcumin drug towards some transition metal ions: Chelation effect on their thermal stability and biological activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 105, 326-337.
- [31] Hatamie, S., Nouri, M., Karandikar, S. K., Kulkarni, A., Dhole, S. D., Phase, D. M., & Kale, S. N. 2012. Complexes of cobalt nanoparticles and polyfunctional curcumin as antimicrobial agents. *Materials Science and Engineering: C*, 32(2), 92-97.
- [32] Rajesh, J., Gubendran, A., Rajagopal, G., & Athappan, P. 2012. Synthesis, spectra and DNA interactions of certain mononuclear transition metal (II) complexes of macrocyclic tetraaza diacetyl curcumin ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1010, 169-178.
- [33] Mehmet Tuncel et Selahattinn Seri. 2006. *Transition metal chemistry*, 31, 805-812.
- [34] P. Tripathi, A. Pal, V. Jancik, A.K. Pandey, J. Singh, N.K. Singh, *Polyhed.*, 2007, 26, 2597.
- [35] Mehmet tuncel et selahattinn seri . 2006. *Transition metal chemistry*, 31, 805-812.
- [36] Adkhis A, synthèse et caractérisation des complexes mixtes dioximato de cobalt (III) avec des acides aminés, Thèse de Doctorat, chimie des matériaux USTHB, 2004.
- [37] Kumar.G.(2009).Preparation,coordination and structure of mixed ligand cobalt (II) complexes of histidine and hippuric acid.18.2.
- [38] Marucu, A. Stanila.A, Cozar.O et David. L, 2008 *Journal of optoelectronics and materials*, 10,830-833.
- [39] Eroux. 1995 Electrochemical studie and electronic spectroscopique examination of some cobaloxmatic complexes basid on 2,3-butanediane dioxime of dimethylglosime with identical or mixed axial ligands, *electrochimica Acta*, 41, 2571-2577.
- [40] Atamer, A. (2008). The importance of paraoxonase 1 activity, nitricoxide and lipidperoxidation in hepatosteatois. *J. Int. Med.Res*,36 : 771-776p.

[41] Faivre Cl., Lejeune L., Staub H., Goetz P. 2006. Zingiber officinale Roscoe, Phytothérapie, 2: 99-102p.

[42] Halliwell B., J. M. C. Gutteridge. 2008. Free Radicals in Biology and Medicine. Fourth Edition. Oxford University Press. Citer dans la Thèse de Doctorat 2015: Implication du stress oxydant dans plusieurs affections du cheval athlète : revue bibliographique, 44-61 p.

[43] Sylvia Cerou. Radicaux Libre et Pathologie Humain Actualisation et Perspectives d'avenir. These 28/11/1994.

[44] Bozin. B, Mimica-Duric. N, Samojlik. I, Goran. A. and Igetic. R, 2008. Phenolics as antioxidants in garlic (*Allium sativum* L. Alliaceae).

[45] Sanchez-Moreno C. 2002. Review: methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. Food Science and Technology International, 8(3): 121-137.

Annexes

I : Infra pouge

- Spectres IR des complexes à la curcumine

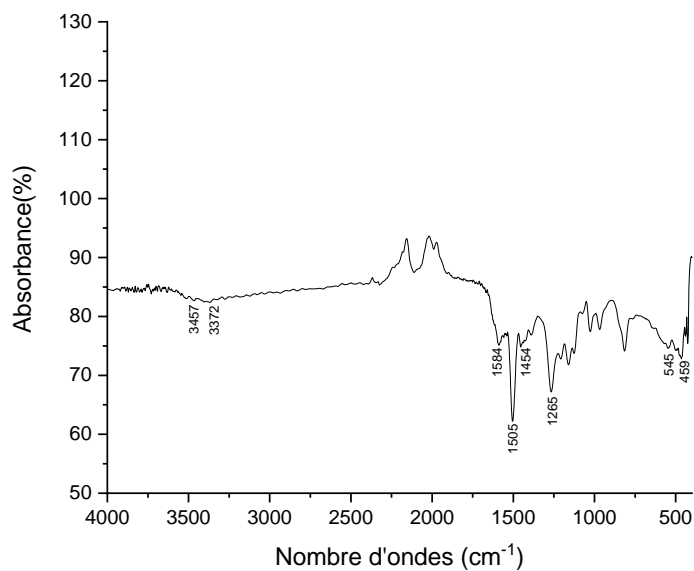


Figure 1: [Co(Cur)₂(Ani-Br)Cl]

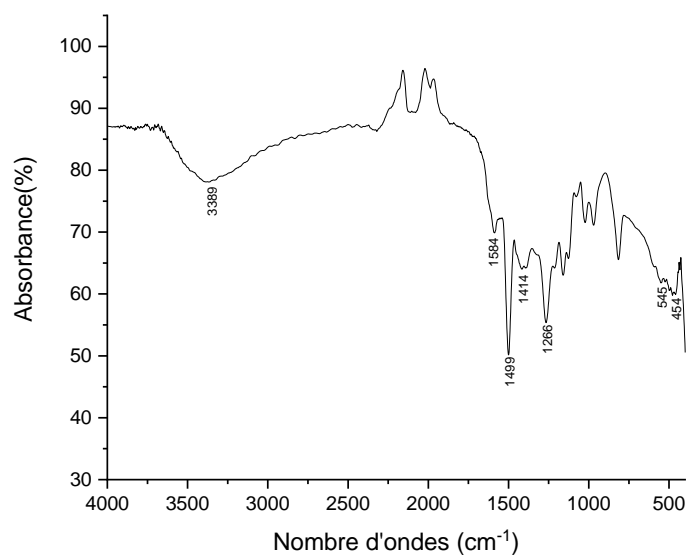


Figure 2: [Co(Cur)₂(Ani-Br)I]

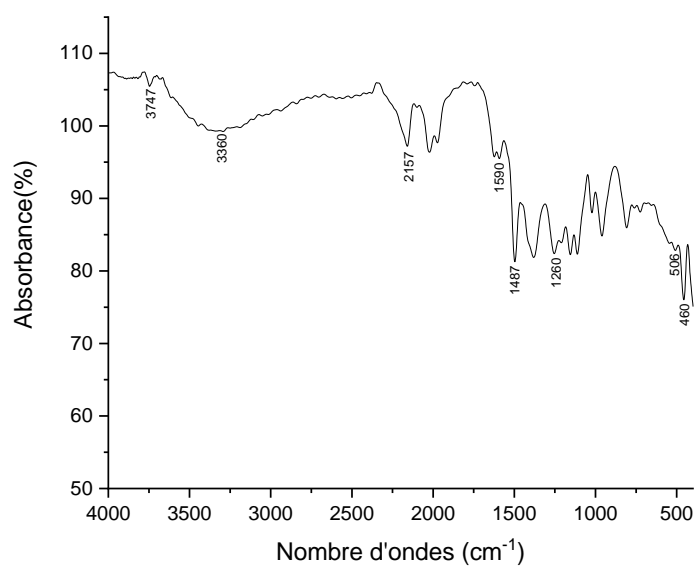


Figure 3: [Co(Cur)3]

- Specters IR des complexes à l'orthophénylènediamine

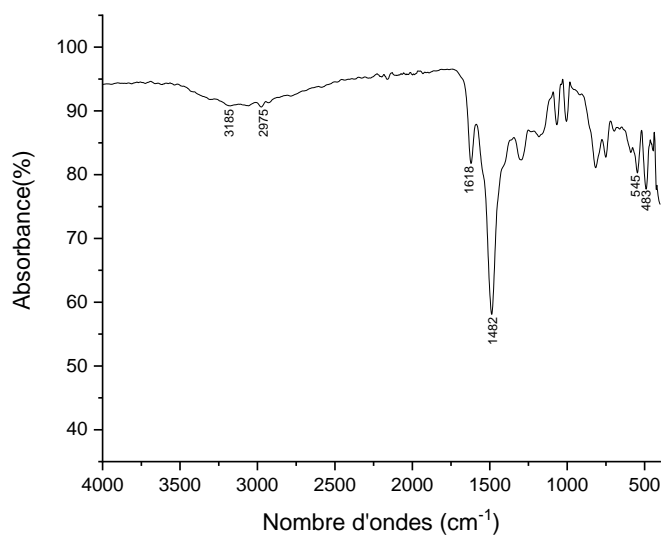


Figure 4: [Co (OPD)₂ (Ani-Br)Cl]Cl₂

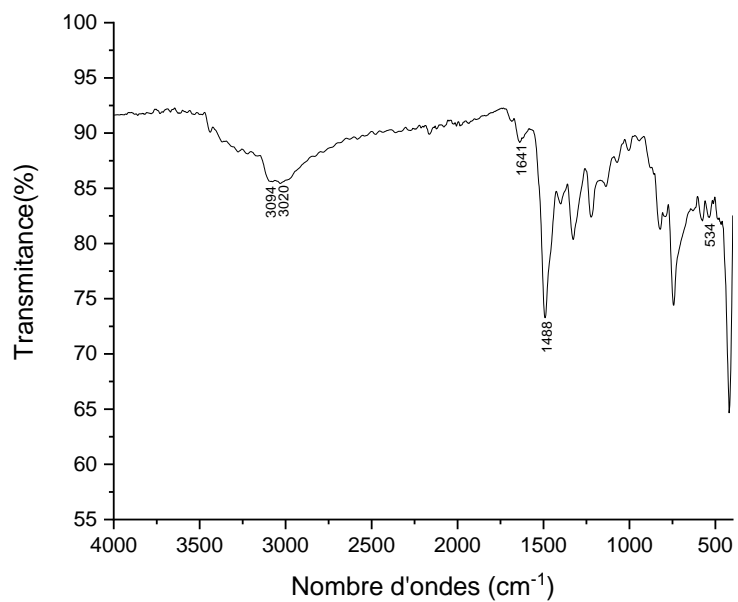


Figure 5: $[\text{Co}(\text{OPD})(\text{Ani-Br})] \cdot 2\text{NO}_3$

- Spectres IR des complexes à la diméthylglyoxime

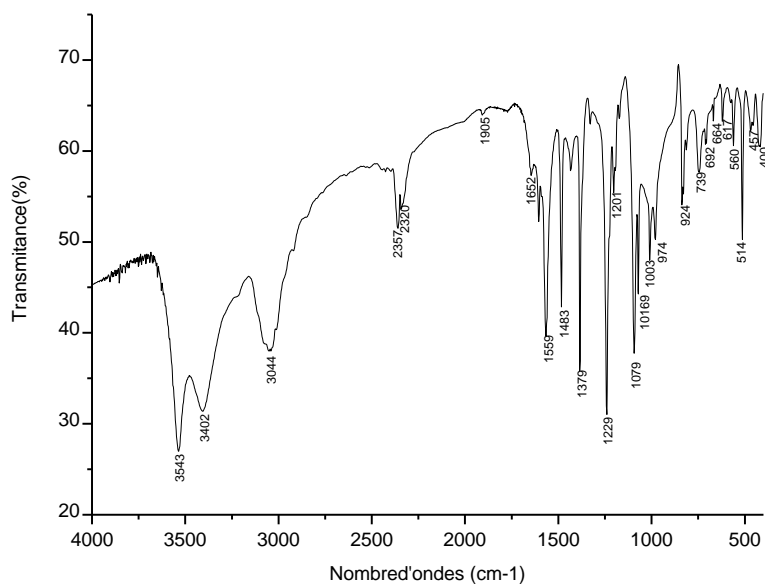


Figure 6: $[\text{Co}(\text{Hdmg})_2(\text{Ani-Br})]\text{Cl}$

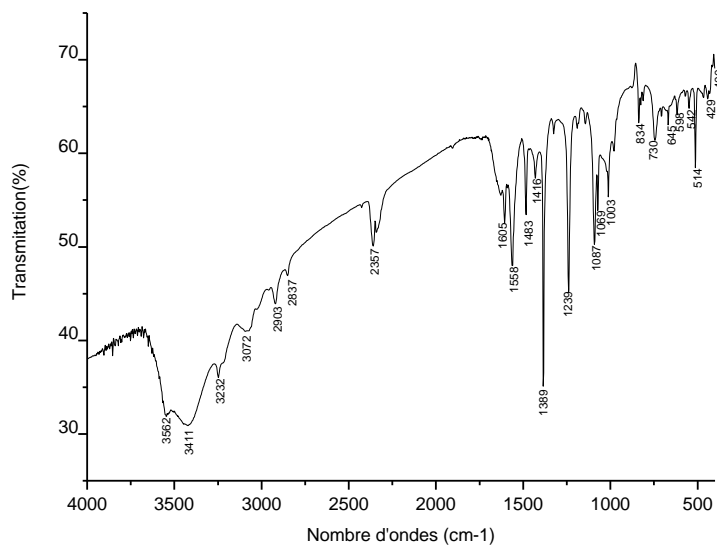


Figure 7: $[\text{Co} (\text{Hdmg})_2 (\text{Ani-Br})\text{Cl}]$

II. Spectre électronique d'absorption du complexe :

Spectre UV-visible des complexes à la curcumine

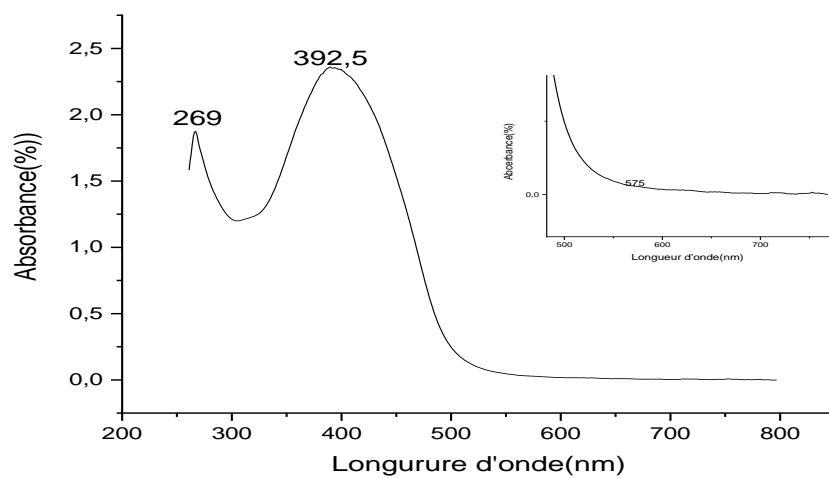


Figure 8: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ani-Br})\text{Cl}]$

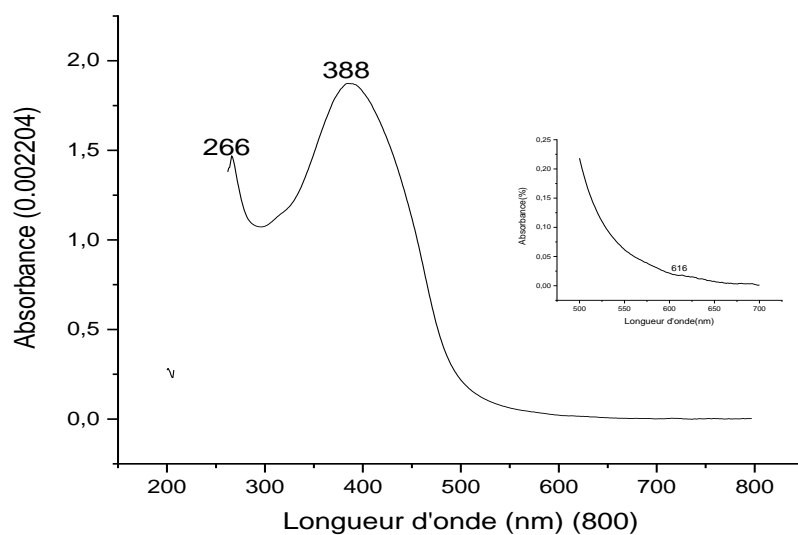


Figure 9: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ani-Br})\text{Br}]$

Spectre UV visible à l'orthophénylènediamine

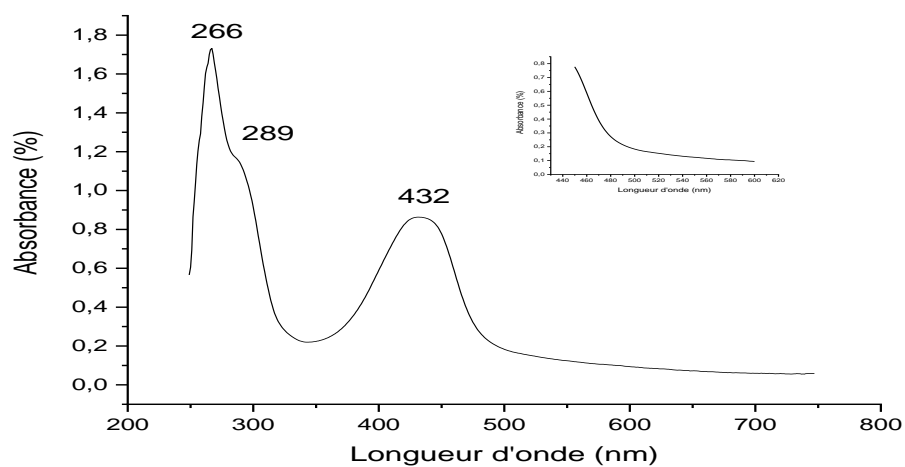


Figure 10: Spectre électronique d'absorption du complexe $[Co(OPD)_2(Br-Ani)Cl]$

Spectre UV visible à la diméthylglyoxime

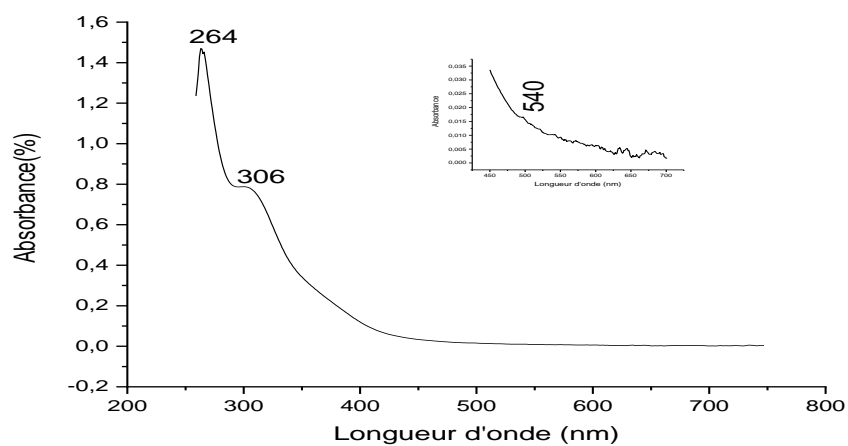


Figure 11: Spectre électronique d'absorption du complexe $[Co(H_2dmg)_2(Ani-Br)Br]$

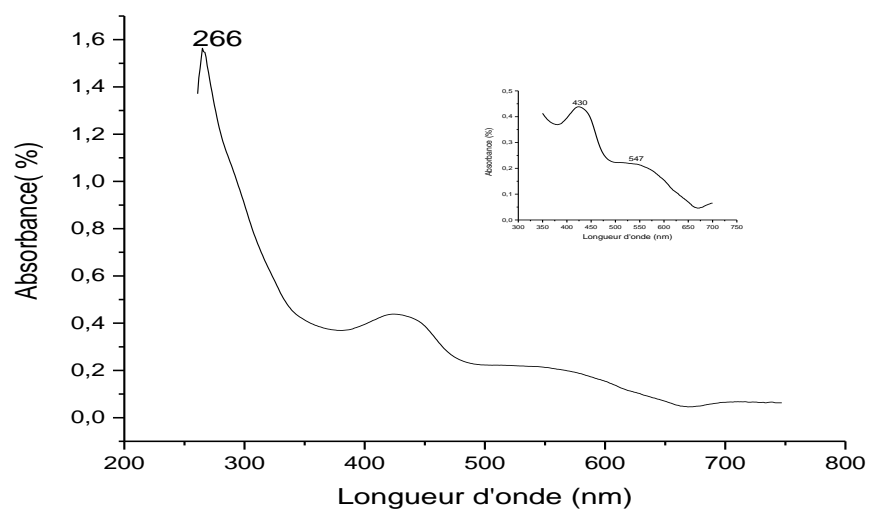


Figure 12: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dmg})_3]$

III. Spectres voltamétrie cyclique des complexes, sels de cobalt et des ligands :

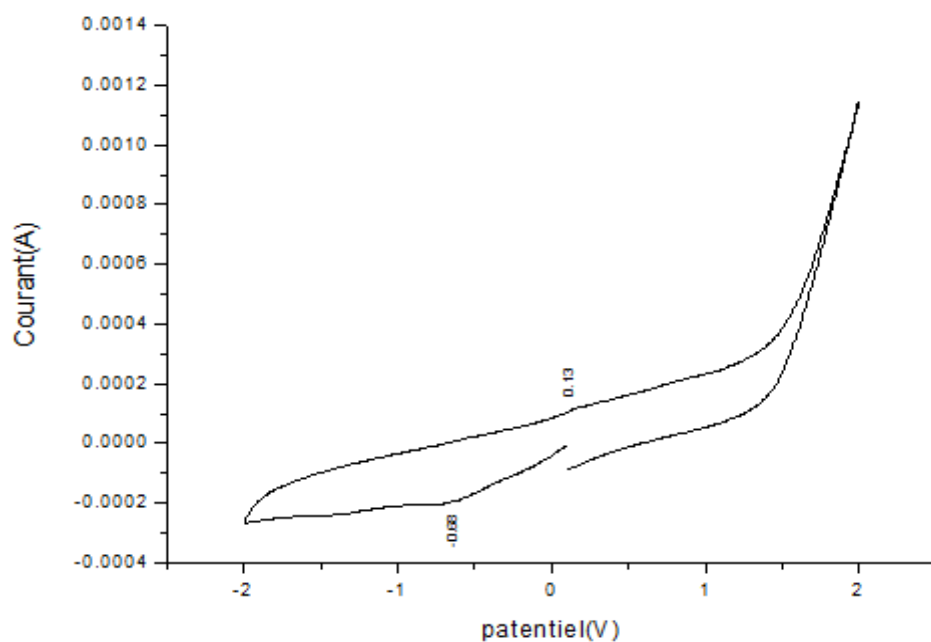


Figure 13: voltamogramme cyclique de H₂dmg

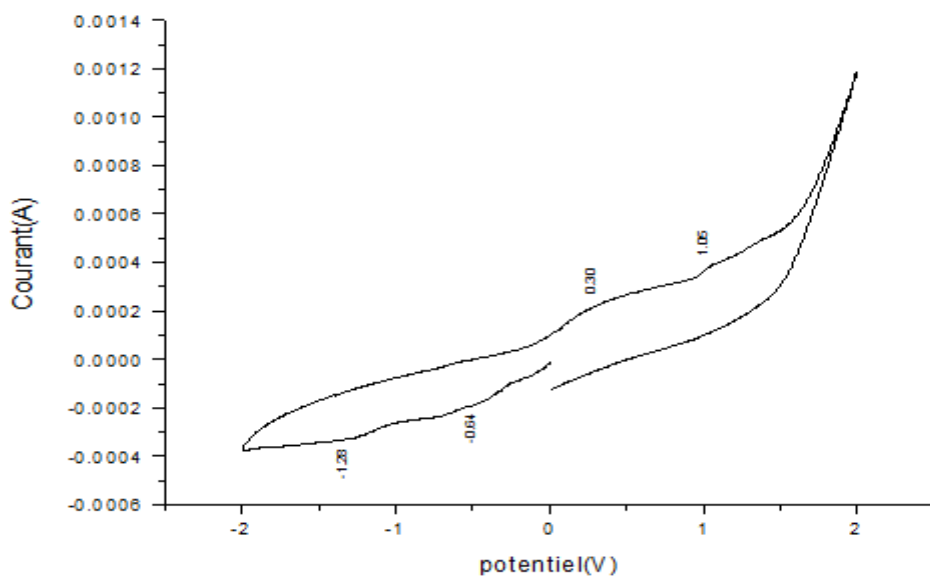


Figure14: voltamogramme cyclique de la bromoaniline

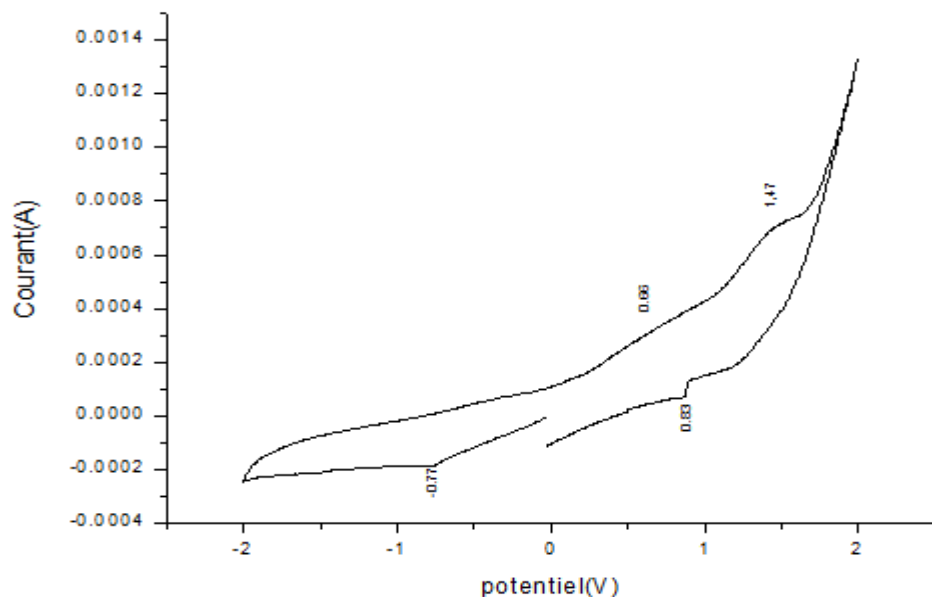


Figure15: voltamogramme cyclique de complexe $[\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

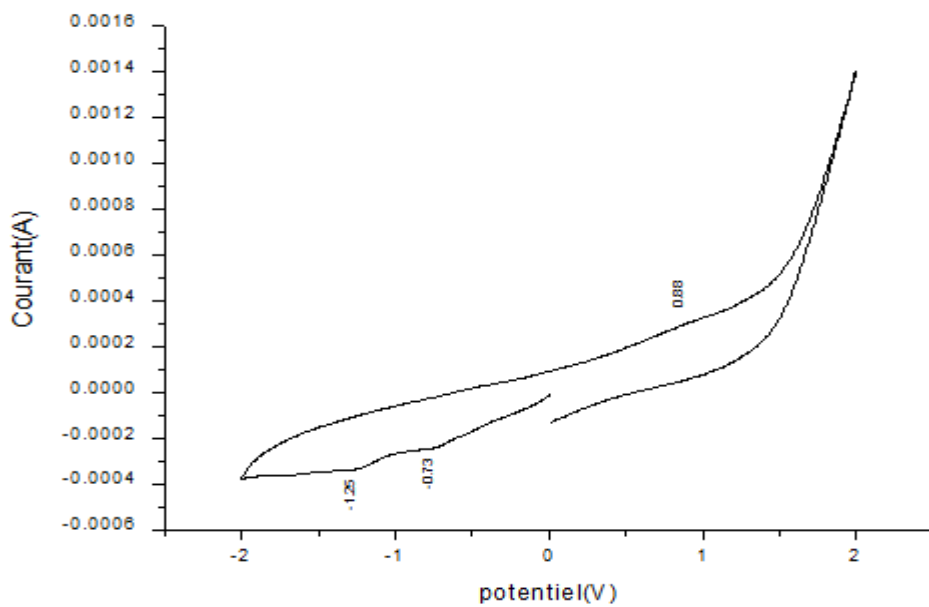


Figure16: voltamogramme cyclique de complexe $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

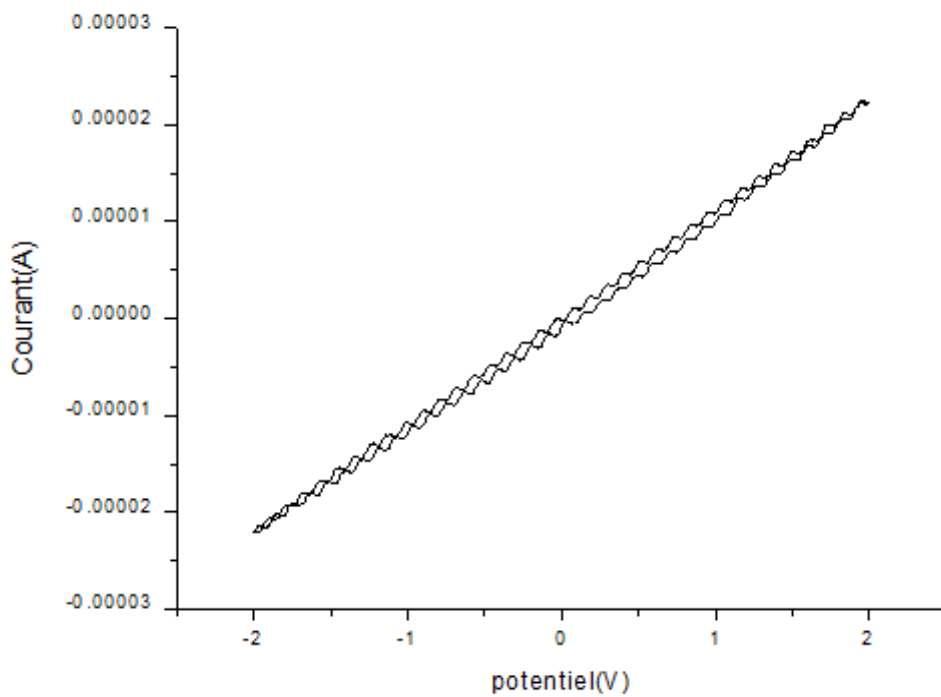


Figure17: voltamogramme cyclique de solvant DMSO

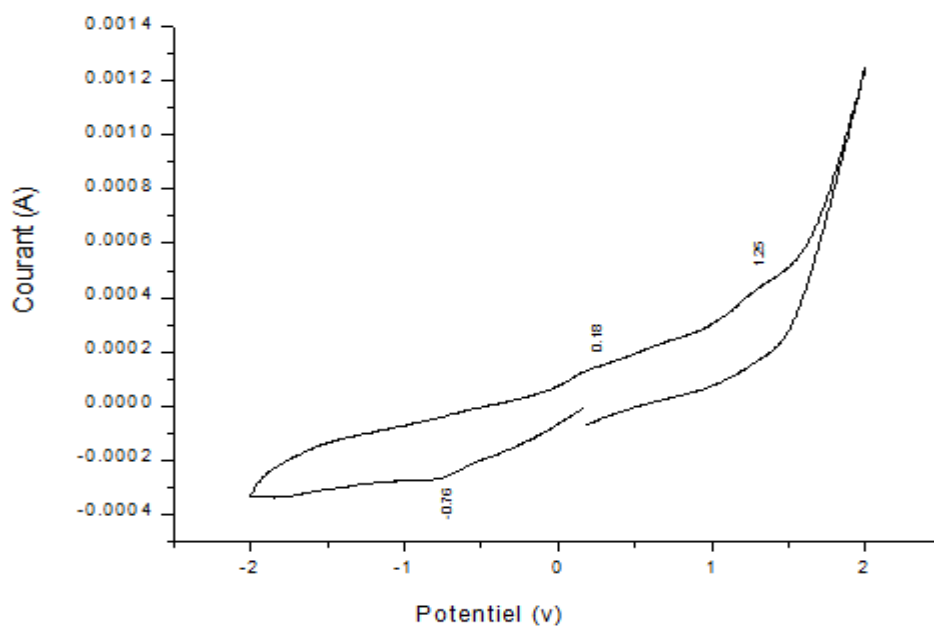


Figure18: voltamogramme cyclique de complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dmg})_2(\text{Ani-Br})\text{Br}]$

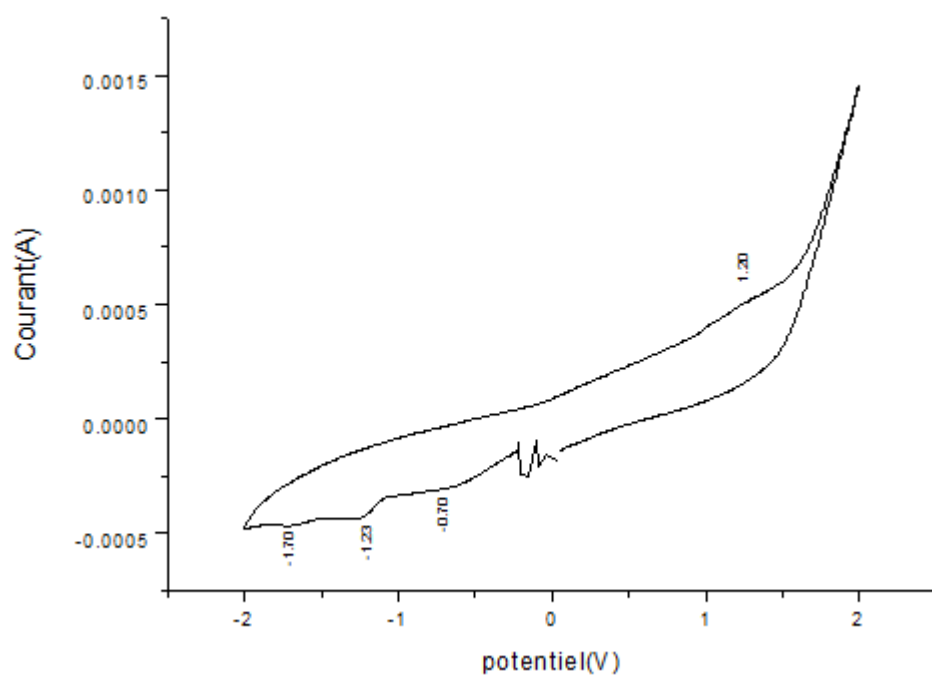


Figure19: voltamogramme cyclique de complexe $[Co(H_2dmg)_2(Ani-Br)I]$

IV. Microscopie électronique à balayage (MEB)

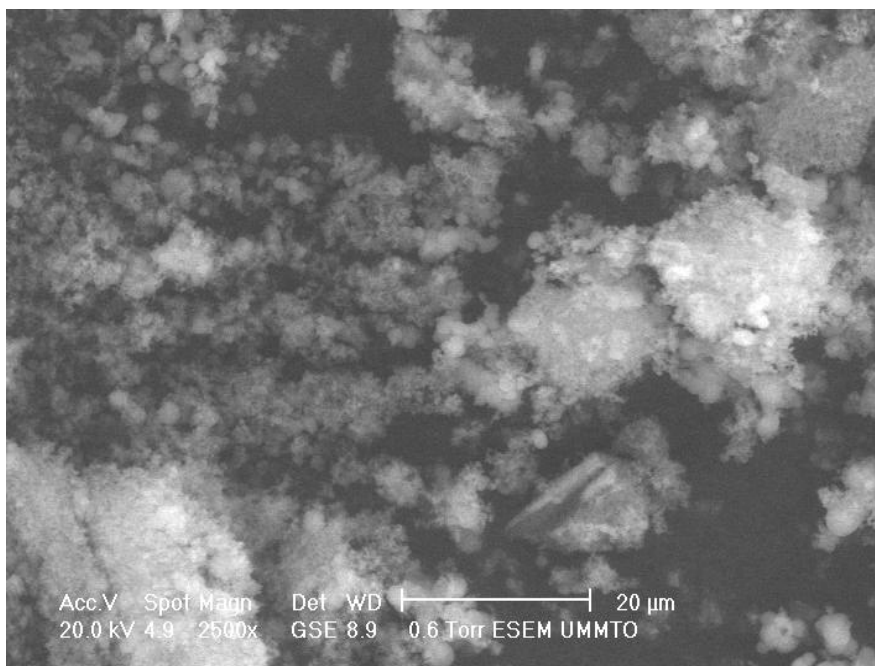


Figure 20: [Co(Cur)₂(Ani-Br)Cl]

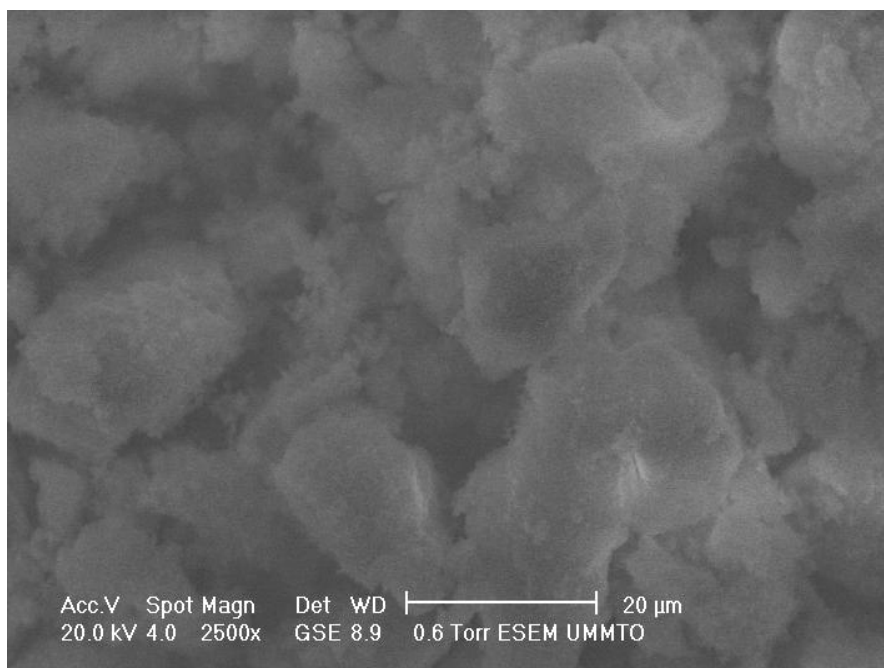


Figure 21: [Co(Cur)₂(Ani-Br)I]

Résumé

L'objectif de ce travail est de synthétiser des complexes mixtes de cobalt(III) avec des différents ligands : curcumine, orthophénylènediamine, diméthylglyoxime et bromoaniline. Les complexes sont sous forme de poudre stables à température ambiante et ont différentes couleurs. Tous les produits synthétisés sont étudiés et caractérisés par différentes méthodes physicochimiques : la conductivité, point de fusion et la spectroscopie infra rouge et UV – visible ainsi que la voltamétriecyclique. Les analyses physicochimiques nous ont permis de déduire que les complexes sont des électrolytes faibles et insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques. A partir de l'analyse spectroscopique on a conclu que le cobalt est lié par six liaisons dans tous les complexes, sa géométrie est octaédrique. L'activité anti oxydantes des complexes à la curcumine et l'orthophénylènediamine a été évaluée par un test DPPH. L'analyse des surfaces des complexes à la curcumine a été effectuée par le MEB, le complexe $[\text{Co}(\text{cur})_3]$ exhibe une forme ordonnée.

Mots clés: Cobalt, curcumine, orthophénylènediamine, diméthyle glyoxime, complexe, spectroscopie infra rouge, UV –visible, voltamétriecyclique et DPPH.

Abstract

The objective of this work is to synthesize mixed complexes of cobalt (III) with different ligands: curcumin, orthophenylenediamine, dimethyl glyoxime and bromoaniline. The complexes are in powder form which are stable at room temperature and have different colors. All the products synthesized are studied and characterized by different physicochemical methods: conductivity, melting point and infrared spectroscopy, UV –visible as well as cyclic voltammetry. The physicochemical analyzes allowed us to deduce that the complexes are weak electrolytes and insoluble in water, but soluble in organic solvents. From spectroscopic analysis it has been concluded that cobalt is bound by six bonds in all complexes, its geometry is octahedral. The antioxidant activity of the curcumin and orthophenylenediami complexes was not evaluated by a DPPH test. Surface analysis of curcumin complexes was performed by SEM, the $[\text{Co}(\text{cur})_3]$ complex exhibits an ordered shape.

Keywords: Cobalt, curcumin, orthophenylenediamine, dimethyl glyoxime, complex, infrared spectroscopy, UV –visible, cyclic voltammetry and DPPH.