

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 : **Sciences de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie pharmaceutique**

Mémoire de Master

Thème

**Synthèse, caractérisation et évaluation de la propriété
antioxydante de deux séries de complexes à base de
cuivre(II) et de nickel(II) avec la curcumine et des
ligands mono et bidentates**

Présenté par :

HANED Manel

BOUDJELLI Nissa

Soutenu publiquement, le 12/07/2022, devant le Jury composé de :

M^r ADKHIS Ahmed

Professeur

UMMTO

Président

M^r BERRADJ Omar

M.C.A

UMMTO

Encadrant

M^{me} KLALECHE Lynda

M.C.A

UMMTO

Examinatrice

Session 2021 / 2022

Remerciements

*Nous tenons à remercier d'abord le bon **Dieu** tout-puissant de nous avoir accordé santé, patience, courage et volonté pour arriver à la fin de notre projet de fin d'études. Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.*

Nos sincères remerciements sont adressés aussi à :

***M^r BERRADJ Omar**, notre cher promoteur, qui s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps consacré pour la réalisation de ce modeste travail.*

***Monsieur ADKHIS Ahmed**, professeur et directeur du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou qui nous a fait le grand honneur de présider notre jury.*

***Madame KLALECHE Lynda** Maitre de Conférences à l'UMMTO, qui nous fait l'honneur de juger ce travail en tant qu'examinatrice.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à **Madame BERRADJ Hadda** pour sa présence, son écoute et de nous avoir toujours orienté tout au long de ce travail.*

*Ces remerciements sont aussi destinés au corps administratif, aux enseignants de la faculté des sciences et au personnel du laboratoire **LPCM** de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.*

On n'oublie pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Dédicace

Je dédie cet humble travail avec amour et fierté :

*A mon cher père qui m'a toujours encouragé à aller de l'avant,
que Dieu le tout puissant l'accueille dans son vaste paradis.*

*Ma très chère maman, qui a toujours cru en moi, à travers son amour et son
affection.*

*Mes chers frères et leurs épouses pour leur soutien constant, et leurs
innombrables sacrifices.*

Mes neveux et nièces chacun par son nom.

*A mes meilleurs amis Manel, Maria et Yacine, Je ne peux trouver les mots justes
et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi
des sœurs et un frère sur qui je peux compter.*

*Tous mes ami(e)s et toutes les personnes qui m'ont soutenus et aidés pour
finaliser ce MEMOIRE.*

Nissa

Dédicace

C'est avec fierté et grand plaisir que je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents YEMMA et VAVA qui ont toujours cru en moi, soutenu et encouragé à travailler et réussir, qui sans leur amour, leur confiance et leurs sacrifices je ne serais là où je suis et la personne que je suis aujourd'hui.

Mon adorable frère ABD EL HAK à qui je souhaite prospérité, bonheur et réussite.

Ma meilleure amie depuis toujours MARIA que je ne saurais remercier pour tout ce qu'elle fait pour moi.

Mon binôme et ma chère amie NISSA avec qui j'ai eu la chance et le plaisir de travailler et de partager des années d'études mémorables.

A toute ma famille de loin et de près, grand ou petit, tous mes amis et camarades à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

Manel HANED

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Br-Ani : bromoaniline

Cur : curcumine

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

DMSO : diméthylsulfoxyde

H₂dmg: diméthylglyoxime

OPD: ortho-phenylènediamine

Thy: Thymine

Trp : Tryptophane

Ni(NO₃)₂, 6H₂O : Nitrate de nickel

Cu(NO₃)₂, 3H₂O : Nitrate de cuivre

Tc (L-M): transfert de charge ligand-métal

NaOH : hydroxyde de sodium

Ω : ohm

P.f : Point de fusion

R : rendement

S : siemens

T : température

Λ_M : Conductivité molaire

δ: conductivité spécifique

IR : Infrarouge

Λ : Longueur d'onde

UV : Ultraviolet

Vis : Visible

ν: Vibration de valence (d'élongation) cm⁻¹

Liste des figures

Figure I.1 : Structures générales des ligands	5
Figure I.2 : La curcumine, ingrédient actif de la plante curcuma longa	6
Figure I.3 : les différentes structures de la curcumine	6
Figure I.4 : Structure de la diméthylglyoxime	8
Figure I.5 : Structure de la thymine	8
Figure I.6 : Structure du tryptophane	9
Figure I.7 : structure du p-bromoaniline	10
Figure I.8 : structure de l'ortho-phenylènediamine	10
Figure II.1 : Dispositif de synthèse des complexes	16
Figure II.2 : Dispositif expérimental de filtration des complexes	16
Figure II.3 : Dispositif de l'infrarouge	19
Figure II.4 : Principe d'UV-visible	20
Figure IV.1 : Spectre IR du ligand curcumine	27
Figure IV.2 : Spectre IR du ligand H ₂ dmg	28
Figure IV.3 : Spectre IR du complexe [Cu(Cur) ₂ (H ₂ dmg)]	29
Figure IV.4 : Spectre IR du complexe [Ni(Hdmg) ₂ (Cur)]	30
Figure IV.5 : Spectre IR du complexe [Ni(Cur)(Br-Ani) ₂]	31
Figure IV.6 : Spectre d'absorption électronique de la curcumine	36
Figure IV.7 : Spectre d'absorption électronique de H ₂ dmg	37
Figure IV.8 : Spectre d'absorption électronique du complexe [Ni(Cur)(Br-Ani) ₂]	38
Figure IV.9 : Spectre d'absorption électronique du complexe [Cu(OPD)(Cur)]	39
Figure V.1 : Structure du radical libre DPPH•	42
Figure V.2 : Réduction du radical DPPH•	43
Figure V.3 : Activité antioxydante des complexes en utilisant le dosage DPPH	44

Liste des tableaux

Tableau I.1: propriétés physico-chimiques du cuivre.....	4
Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques du nickel.....	4
Tableau I.3: Propriétés physico-chimiques de la curcumine	7
Tableau I.4: Propriétés physico-chimiques de la diméthylglyoxime	8
Tableau I.5: Propriétés physico-chimiques du tryptophane.....	9
Tableau I.6 : Propriétés physiques de l'orthophénylènediamine	11
Tableau II.1: Réactifs utilisés lors de la synthèse des complexes.....	17
Tableau II.2: Propriétés des solvants utilisés lors de la synthèse.....	17
Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques des complexes	25
Tableau III.2: Solubilité des complexes synthétisés.....	26
Tableau IV.1 : Nombres d'ondes des bandes IR des ligands en cm^{-1}	33
Tableau IV.2 : Nombres d'ondes des bandes IR des complexes de Cu (II) en cm^{-1}	34
Tableau IV.3 : Nombres d'ondes des bandes IR des complexes de Ni (II) en cm^{-1}	35
Tableau IV.4 : Données des spectres d'absorption électronique des ligands.....	40
Tableau IV.5: Données des spectres d'absorption électronique des complexes	41

SOMMAIRE

SOMMAIRE

	Pages
Introduction générale	1
<i>Chapitre I: Synthèse bibliographique</i>	
I. 1. Aperçu théorique sur les métaux de transition.....	3
I.1.1. Métaux de transition	3
I.1.1.1. Cuivre	3
I.1.1.1.1. Propriétés chimiques du cuivre	3
I.1.1.2. Nickel	4
I.1.1.2.1. Propriétés chimique du nickel.....	4
I.2. Aperçu théorique sur les ligands utilisés.....	5
I.2.1. Types de ligands	5
I.2.2. Curcumine	5
I.2.2.1. Origine	5
I.2.2.2. Structure.....	6
I.2.2.3. Propriétés physico-chimiques	6
I.2.2.4. Propriétés biologiques	7
I.2.2.5. Propriétés spectrales	7
I.2.3. Diméthylglyoxime	7
I.2.3.1. Propriétés physico-chimiques	8
I.2.4. Thymine	8
I.2.5. Tryptophane	8
I.2.5.1. Structure	9
I.2.5.2. Propriétés physico-chimiques.....	9
I.2.6. Bromoaniline	9
I.2.7. Orthophénylènediamine	10
I.2.7.1. Propriétés physico-chimiques	10
I.3. Quelques complexes synthétisés avec les ligands choisis dans notre travail.....	11
I.3.1. Complexes avec la diméthylglyoxime	11

I.3.2. Complexes avec la curcumine	12
I.3.3. Complexes avec l'orthophénylènediamine	13
I.3.4. Complexes avec la thymine	14
I.3.5. Complexes avec le tryptophane	15
I.3.6. Complexes avec le bromoaniline	15

Chapitre II: Techniques expérimentales

II.1. Dispositifs expérimentaux.....	16
II.1.1. Synthèse des complexes de Cu(II) et de Ni(II).....	16
II.1.2. Filtration.....	16
II.2. Réactifs et solvants utilisés	17
II.3. Méthodes d'analyse et de caractérisation des complexes.....	18
II.3.1. Point de fusion	18
II.3.2. Analyse conductimétrique.....	18
II.3.3. Méthodes spectroscopiques.....	19
II.3.3.1. Infrarouge (IR).....	19
II.3.3.2. Spectroscopie d'absorption électronique (UV-vis).....	19
II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	21

Chapitre III: Synthèse et propriétés des complexes

III.1. Synthèse des complexes.....	22
III.1.1. Complexes de cuivre(II).....	22
III.1.2. Complexes de nickel(II).....	23
III.2. Propriétés physiques et analytiques des complexes.....	24

Chapitre IV: Caractérisation des complexes

IV.1. Spectrométrie infrarouge.....	27
IV.1.1. Etude des spectres infrarouges des ligands.....	27
IV.1.1.1. Spectre infrarouge de la curcumine.....	27

IV.1.1.2. Spectre infrarouge du tryptophane.....	28
IV.1.1.3. Spectre infrarouge du bromoaniline.....	28
IV.1.1.4. Spectre infrarouge de l'orthophénylènediamine.....	28
IV.1.1.5. Spectre infrarouge de la thymine	28
IV.1.1.6. Spectre infrarouge de la diméthylglyoxime	29
IV.1.2. Etude des spectres infrarouges des complexes.....	29
IV.2. Etude des spectres d'absorption électroniques	36
IV.2.1. Etude des spectres d'absorption électroniques des ligands	36
IV.2.2. Etudes des spectres d'absorption électroniques des complexes.....	37
IV.2.2.1. Analyse des spectres d'absorption électroniques des complexes de nickel	38
IV.2.2.2. Analyse des spectres d'absorption électroniques des complexes de cuivre	39

Chapitre V: Activité antioxydante

V.1. Définition des antioxydants.....	42
V.2. Définition des radicaux libres	42
V.3. Evaluation du pouvoir anti radicalaire par la méthode de DPPH	42
V.3.1. Principe	42
V.3.2. Mode opératoire	43
V.3.3. Calcul des IC ₅₀	44
V.4. Résultats et discussion de l'activité antioxydante des complexes synthétisés.....	44
Conclusion générale	45

Références bibliographiques

Annexes

INTRODUCTION

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique [1]. Elle 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 [2].

En chimie inorganique, un complexe ou un composé de coordination est considéré comme un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métallique) auxquels sont liés des anions, des molécules organiques ou non organiques appelées ligands.

Les métaux de transition avec leurs sous niveaux 'd' incomplets jouent un rôle important dans la formation et la stabilité des complexes. Les complexes des métaux de transition ont attiré l'attention de nombreux chercheurs grâce à leurs larges applications dans divers domaines d'activité chimique, biologique et environnementale [2,3].

Parmi ces métaux de transition, le cuivre est un élément chimique indispensable à de nombreux processus vitaux, en particulier dans le corps humain ; tel que chaque individu doit normalement absorber quotidiennement une certaine quantité pour rester en bonne santé. Il est connu depuis l'antiquité pour ses propriétés anti-inflammatoires et anti-infectieuses ainsi, il est notable comme élément qui doit être associé à certaines enzymes pour permettre à celles-ci de jouer pleinement leur rôle dans le métabolisme [4]. Le nickel aussi est l'un des oligo-éléments, il intervient sur différents métabolismes et sur certains processus de l'organisme, il participe à la régulation de plusieurs systèmes enzymatiques, comme il ralentit le développement des cellules cancéreuses [4]. Au-delà du bon choix de l'ion métallique pour une application particulière, la clé du processus de développement dans le domaine de la chimie inorganique consiste à trouver un ligand pour le travail, que ce soit pour améliorer l'absorption, pour cibler une biomolécule en particulier, ou pour s'assurer que l'ion métallique reste séquestré en toute sécurité [5].

Au cours des dernières décennies, de nombreuses études ont exploré les propriétés médicinales du curcuma et de la curcumine, et des études consacrées à la synthèse, à la caractérisation et à la recherche bibliographique des complexes métalliques de curcumine ont considérablement augmenté.

En effet, certains médicaments sont plus actifs lorsqu'ils sont administrés sous forme de complexes métalliques plutôt qu'un composé organique [6].

Notre travail s'inscrit dans le contexte de la recherche de nouveaux agents pharmaceutiques à base des métaux de transition. C'est pour cela que nous nous sommes intéressés dans cette étude à la synthèse de nouveaux complexes de cuivre (II) et de nickel (II) avec la curcumine comme ligand principal, la diméthylglyoxime, la thymine, le tryptophane, le bromoaniline et l'ortho-phénylènediamine comme ligands secondaires, et à la détermination de leurs structures à l'aide des méthodes spectroscopiques ainsi qu'à l'évaluation de l'activité antioxydante de ces complexes.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, le présent manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur les métaux de transition et leurs complexes ainsi que les ligands utilisés.

Dans le chapitre II nous décrivons les méthodes de préparation ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimiques et spectroscopiques utilisées.

Le chapitre III renferme la synthèse et les propriétés physiques et analytiques des produits synthétisés.

Le chapitre IV porte sur l'interprétation des résultats obtenus et la discussion des structures de l'ensemble des complexes préparés.

Le dernier chapitre fait l'objet de l'étude du pouvoir antioxydant des complexes formés.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette partie théorique, nous allons présenter les métaux de transition, cuivre et nickel, utilisés comme cations centraux dans la synthèse de nos complexes de coordination. Les différents ligands qui entourent les cations métalliques seront aussi présentés. Nous allons aussi citer quelques travaux réalisés sur la préparation et l'étude des complexes à base des métaux de transitions et des molécules bioactives.

I.1. Aperçu théorique sur les métaux de transition

I.1.1. Métaux de transition

Un métal de transition, ou élément de transition, est, selon la définition de l'IUPAC, « un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique “d” incomplète, ou qui peut former des cations dont la sous-couche électronique “d” est incomplète [7]. Ce qui facilite la formation des complexes avec des molécules ou ions porteurs de doublets (paires) d'électrons.

Parmi les métaux de transition les plus abondants et les plus actifs dans le corps humain on peut citer le cuivre et le Nickel.

I.1.1.1. Cuivre

Parmi les métaux utilisés en médecine, le cuivre et les complexes formés à base de ce dernier occupent une place dans le traitement des inflammations, des agressions infectieuses ou encore de certains cancers. Le cuivre est un des principaux éléments métalliques indispensables à tout organisme vivant. C'est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, il appartient à la 4ème ligne et à la 11ème colonne de la classification périodique, sa configuration électronique à l'état fondamental est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Le cuivre existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0 (métal), +I et +II. On le trouve de manière plus rare aux degrés d'oxydation -I, +III et +IV. Les degrés d'oxydation I et II donnent de très nombreux complexes de coordination et d'intérêt biologique [8].

I.1.1.1.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre

Les propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau I.1 :

Tableau I.1 : propriétés physico-chimiques du cuivre

Numéro atomique	29
Masse atomique	63,546 g.mol ⁻¹
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C
Point de fusion	1083 °C
Point d'ébullition	2595 °C
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Isotopes	2

I.1.1.2.Nickel

Le nickel est un élément de transition du bloc d, le plus léger du groupe 10 et sa configuration électronique est : [Ar] 3d⁸ 4s². Bien que l'atome de nickel puisse exister dans plusieurs états d'oxydation - I, 0, + II, + III, +IV, son état d'oxydation le plus fréquent est le nickel (+II) dans les conditions environnementales normales [9].

I.1.1.2.1. Propriétés physico-chimiques du Nickel

Les propriétés physico-chimiques du nickel sont regroupées dans le tableau I.2 :

Tableau I.2 : propriétés physico-chimiques du nickel

Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71 g.mol ⁻¹
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C
Point de fusion	1453 °C
Point d'ébullition	2732 °C
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Isotopes	4

I.2. Aperçu théorique sur les ligands utilisés

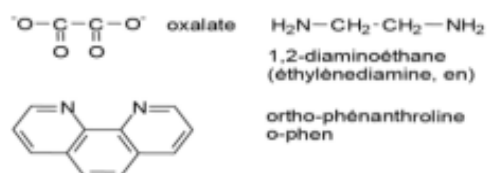
Le mot ligand vient du verbe grec «ligare» (avoir l'intention de se lier), appelé aussi coordinat. Un ligand est un atome, ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs ions ou atomes centraux. L'interaction ligand/métal forme une liaison nommée liaison covalente de coordination.

I.2.1. Types de ligands

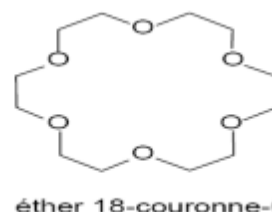
Selon leur structure et le nombre d'atomes donneurs (nombre d'atomes susceptibles de former des liaisons avec le métal (figure I.1), les ligands peuvent être monodentates, bidentates ou polydentates [10].

Ligands monodentés: H₂O, OH⁻, NH₃, CH₃OH, Cl⁻, NCS⁻, CN⁻, CO...

Ligands bidentés



Ligand macrocyclique



Ligand polydenté

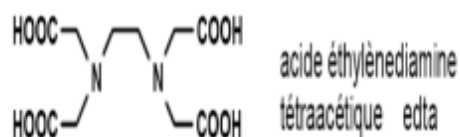


Figure I.1 : Structures générales des ligands

I.2.2. Curcumine

I.2.2.1. Origine

La curcumine est un composé polyphénolique d'origine végétale, naturellement présente dans le curcuma (figure I.2) [11]. Elle est utilisée depuis des siècles dans les régimes alimentaires et les médecines traditionnelles des cultures asiatiques et indiennes, et demeure aujourd'hui une épice alimentaire populaire dans le monde entier [12]. La curcumine a été isolée pour la

première fois du curcuma en 1815 et la structure a été délimitée en 1910 sous le nom de diferuloylméthane [13]. Elle est extraite des rhizomes du curcuma séchés et broyés et est généralement considérée comme son composé le plus actif. Elle donne la couleur jaune, avec les deux autres curcuminoïdes du curcuma et du curry.



Figure I.2: La curcumine, ingrédient actif de la plante curcuma longa.

I.2.2.2. Structure

La curcumine existe sous la forme cétonique dans les milieux acides et la forme énolique dans un milieu basique (figure I.3) et neutre qui est la forme cristalline la plus stable [14]. La curcumine peut potentiellement exercer un effet antioxydant à travers ses groupes phénoliques et dicétoniques et peut donc agir comme piègeuse de radicaux libres. Cependant, il a été récemment démontré que les groupes hydroxyles phénoliques sont responsables du pouvoir antioxydant de la curcumine [13].

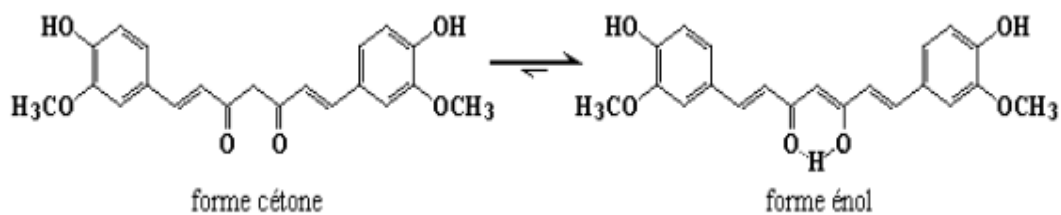


Figure I.3: les différentes structures de la curcumine

I.2.2.3. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de la curcumine sont regroupées dans le tableau I.3 :

Tableau I.3 : propriétés physico-chimiques de la curcumine

Formule brute	Masse molaire	T° de fusion	Solubilité
C ₂₁ H ₂₀ O ₆	368 g/mol	183 °C	Insoluble dans l'eau Soluble dans l'éthanol, l'éther et l'acide acétique

I.2.2.4. Propriétés biologiques

Il a été démontré que la curcumine a une grande variété d'effets thérapeutiques, allant d'anti-inflammatoires, agent anticancérigène, anti-prolifératifs et anti-oxydants [15].

I.2.2.5. Propriétés spectrales

La curcumine en solution méthanolique présente une large absorption caractéristique dans l'UV-visible à environ 430 nm et entre 415 et 420 dans l'acétone tandis que dans le DMSO, la bande d'absorption maximale est à 435 nm [16].

Le spectre IR de la curcumine indique une large bande comprise entre 3200 et 3500 cm⁻¹, celle-ci est due à ν (OH) phénolique. La bande d'absorption importante à 1629 et 1603 cm⁻¹ correspond aux mélanges de vibrations d'étirement de ν (C = C) et de ν (C = O) [16].

I.2.3. Diméthylglyoxime

La diméthylglyoxime (H₂dmg) de formule chimique CH₃C(NO₂)C(NO₂)CH₃ (figure I.4), est un solide qui se présente sous forme de cristaux blancs, inodore, insoluble dans l'eau, stable à l'air avec un point de fusion de 240°C. La H₂dmg est un ligand chélatant avec une bonne capacité à former des complexes mono-, bi- ou trinuécléaires [17].

Le mono anion de la diméthylglyoxime (Hdmg⁻) avec les deux azotes de la fonction oxime (=NO-H) peut chélater des cations métalliques (Cu(II), Ni(II)), dans la stœchiométrie 2 : 1 pour former des complexes carrés plans ou octaédriques dont la structure est stabilisée par des liaisons hydrogènes [18].

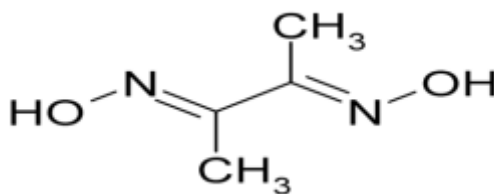


Figure I.4 : Structure de la diméthylglyoxime

I.2.3.1. Propriétés physico-chimiques

Tableau I.4 : propriétés physico-chimiques de la diméthylglyoxime

Formule chimique	Masse molaire	Densité	Point de fusion	Point d'ébullition	Solubilité dans l'eau	Moment dipolaire
$C_4H_8N_2O_2$	116,120 g/mol	1,37 g/cm ³	240 à 241 °C	Se décompose	Faible	0

I.2.4. Thymine

La thymine est un composé organique de la famille des pyrimidines (5-méthyl-2,4-dioxypyrimidine) (figure I.5), elle est isolée en 1893 par Kossel de l'ADN de thymus, d'où son nom. Elle ne forme pas de sels avec les acides, mais se dissout dans les solutions alcalines.

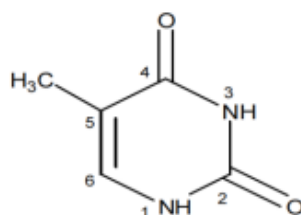


Figure I.5 : Structure de la thymine

I.2.5. Tryptophane

C'est l'acide 2-amino-3-(1H-indol-3-yl) propanoïque, découvert en 1901 par Sir Frederick Gowland. Il est important et fréquemment utilisé dans la synthèse de produits pharmaceutiques. C'est un précurseur du neurotransmetteur, il régule l'humeur et le sommeil. On le trouve dans plusieurs aliments comme le riz complet, les produits laitiers, la viande, les

œufs, le poisson, la banane, les amandes, les noix de cajou et la levure de bière. Il est stable à température ambiante avec un point de fusion de 290°C, il est très soluble dans l'eau [19].

I.2.5.1. Structure

Le tryptophane est un acide α -aminé, constitué d'une fonction carboxylique COOH et une fonction amine NH₂, sa chaîne latérale est un hétérocycle indole (benzène et pyrrole). (figure

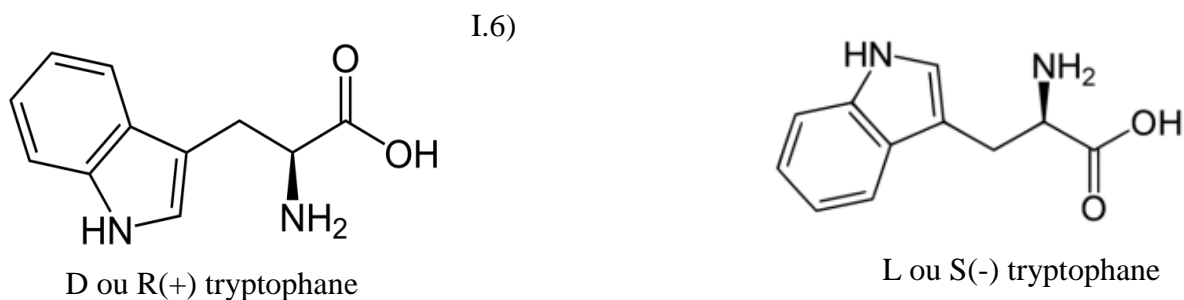


Figure I.6 : Structures du tryptophane

I.2.5.2. Propriétés physico-chimiques

Le tableau suivant regroupe certaines propriétés physico-chimiques du tryptophane

Tableau I.5 : propriétés physico-chimiques du tryptophane

Formule brute	Masse molaire	T° de fusion	Solubilité
C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	204 g/mol	290,5°C	Soluble dans l'eau à 25°C

I.2.6. Bromo-aniline

Le 4-bromo-aniline ou p-bromoaniline est un composé de formule brute C₆H₆BrN (figure I.7). Il est synthétisé à partir d'une molécule d'aniline substituée par un atome de brome en position para, en faisant réagir l'aniline avec du brome en protégeant l'amine de ce dernier avec du chlorure d'acétyle. Il est utilisé généralement dans la synthèse du bromamide et dibromsalan (disanyl) [20].

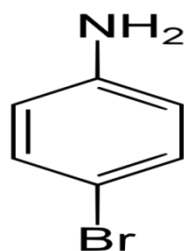


Figure I.7 : structure du p-bromoaniline

I.2.7. Ortho-phénylènediamine (OPD)

L'ortho-phénylènediamine est un composé organique répondant à la formule $C_6H_4(NH_2)_2$ (figure I.8). Cette diamine aromatique est un précurseur important pour de nombreux composés hétérocycliques. Il est isomérique avec m-phénylènediamine et p-phénylènediamine, et est couramment désigné sous l'OPD. On peut le préparer à partir de 2-nitrochlorobenzène traité avec l'ammoniaque pour obtenir le 2-aminonitrobenzène, ensuite ce dernier est hydrogéné [21].

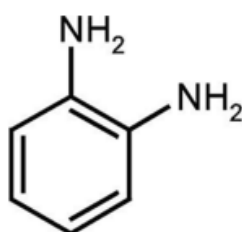
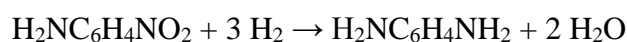
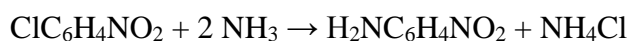


Figure I.8: structure de l'ortho-phénylènediamine

I.2.7.1. Propriétés physiques de l'ortho-phénylènediamine

Le tableau ci-dessous représente quelques propriétés physiques de l'ortho-phénylènediamine.

Tableau I.6 : propriétés physiques de l'o-phénylènediamine :

Formule chimique	C₆H₈N₂
Masse molaire	108.14 g·mol ⁻¹
Densité	1.031 g/cm ³
Point de fusion	102 à 104 °C
Point d'ébullition	252 °C autre sources: 256 à 258 °C
Solubilité	soluble dans l'eau chaude

I.3. Quelques complexes synthétisés avec les ligands choisis dans notre travail

I.3.1. Complexes avec le diméthylglyoxime

Six nouveaux complexes de cuivre (II) avec le diméthylglyoxime et les acides aminés tryptophane, glutamate, proline, arginine et valine ont été préparés par H. Bougherra et al. [22]. Ces composés sont des solides, insolubles dans l'eau, l'éthanol et le méthanol, mais solubles dans le DMSO et le DMF. L'étude IR montre que le H₂dmg en tant que ligand primaire est coordonné à l'ion métallique de manière bidentate avec les sites donneurs NN de la fonction oxime. Le ligand secondaire est coordonné par l'oxygène carboxylate et l'atome N de l'acide aminé, à l'exception du glutamate, qui est coordonné par l'atome N de la fonction amine. Les études spectroscopiques montrent que tous les complexes de cuivre (II) synthétisés ont une géométrie octaédrique.

L'activité antimicrobienne des ligands et de leurs complexes a été étudiée par la technique de diffusion de la gélose en utilisant le DMSO comme solvant, il a été constaté que certains des complexes sont antimicrobiens actifs et montrent une activité plus élevée que le ligand libre.

En outre, ces composés ont été examinés pour leurs propriétés antioxydantes in vitro à l'aide du piégeage des radicaux libres 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Les résultats obtenus montrent que l'activité antioxydante est modérée pour les complexes avec le tryptophane et le glutamate, mais le complexe avec l'arginine montre une bonne activité antioxydante par rapport à l'acide ascorbique comme contrôle positif [22].

Quelques complexes à ligands mixtes de formule générale [M(Hdmg)₂B], où Hdmg = diméthylglyoxime monoanion, B = 2-aminophénol, diéthylamine ou acide malonique ont été préparés par A. A. Osunlaja et al. Les complexes ont été caractérisés par l'analyse des métaux,

les points de fusion, la solubilité, la conductivité, les spectres électroniques infrarouges et UV-vis.

Les activités antimicrobiennes des complexes ont été testées sur *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger* et *Aspergillus flavus*. Les complexes ont fondu/décomposé à 120 - 306°C et, la plupart d'entre eux ne se sont dissous que dans des solvants polaires. Les complexes sont généralement de couleur brun foncé ou noire. Les spectres IR indiquent que les complexes sont coordonnés, par l'atome N du groupe oxime de Hdmg, et les atomes O du 2-aminophénol ou de l'acide malonique. Dans les spectres électroniques des complexes, les bandes d'absorption sont dues soit au transfert de charge ou des transitions intra-ligand des ligands ou des transitions d-d des ions métalliques.

Les complexes ont montré une activité antimicrobienne contre les micro-organismes testés à 10 mg/ml. L'utilisation possible de ces complexes comme antibiotique peut donc être suggérée [23].

I.3.2. Complexes avec la curcumine

Les complexes de Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) avec la curcumine ont été synthétisés par Moamen S. Réfat et sont caractérisés par l'analyse élémentaire, la conductimétrie, la susceptibilité magnétique, UV-Vis, IR, Raman, ESR, Spectroscopie H-RMN, analyse par diffraction des rayons X d'échantillons en poudre, analyse thermique et dépistage de l'activité antimicrobienne.

Les données spectrales IR suggèrent que la curcumine se comporte comme un ligand bidentate monobasique vis-à-vis de l'ion métallique central avec une séquence d'atomes donneurs d'oxygène des groupes (OH) et (C=O) sous une structure céto-énolique.

Le ligand et ses complexes métalliques ont été examinés pour l'activité antibactérienne contre *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Pseudomonas aeruginosa* et l'activité fongicide contre *Aspergillus flavus* et *Candida albicans* [24].

Certains complexes ternaires de la curcumine ont été préparés par E. H. Ismail et al. et synthétisés à partir du nitrate de M(II) avec la curcumine comme ligand primaire et la 1,10-phénanthroline (phen) comme ligand secondaire dans une solution eau/éthanol sous une atmosphère d'azote. La composition des complexes a été caractérisée par analyse élémentaire, conductivité molaire, analyse thermogravimétrique, IR, spectroscopie UV-vis. Les résultats

révèlent que la curcumine se coordonne avec M(II) en mode bidenté après déprotonation. Le ligand secondaire (phen) utilise ses deux atomes N pour se coordonner avec les ions métalliques en mode bidenté. La formule générale des complexes est $[M(\text{Cur})(\text{phen})]\text{NO}_3$ (M = Ni(II), Co(II), Cu(II) et Z(II)).

Les résultats de l'activité antibactérienne ont indiqué que les complexes ont une bonne capacité antibactérienne pour la bactérie testée que celle de la curcumine libre. En outre, les complexes $[M(\text{Cur})(\text{phen})]\text{NO}_3$ ont été évalués pour leur activité anticancéreuse in vitro contre le carcinome hépatocellulaire [25].

I.3.3. Complexes avec l'orthophénylènediamine

Une nouvelle série de complexes de métaux de transition de Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), VO(IV), Hg(II) et Cd(II) a été synthétisée par N. Raman et al. avec la 4-aminoantipyrine, le 3-hydroxy-4-nitrobenzaldéhyde et l'o-phénylènediamine. Les caractéristiques structurelles ont été obtenues à partir de leurs analyses élémentaires, de leur conductance molaire, de leur masse, de leurs études spectrales IR, UV-Vis, et ^1H NMR. Les données spectrales UV-vis des complexes suggèrent une géométrie carrée-planaire autour de l'ion métallique central, à l'exception du complexe VO(IV) qui a une géométrie pyramide à base carrée.

Les tests de dépistage antimicrobien ont donné de bons résultats en présence de l'ion métallique dans le système de ligands [26].

Dans cette étude, un nouveau ligand mixte de base de Schiff chélate des complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II) et Mn(II) avec deux ligands mixtes de base de Schiff sont synthétisés par Ekamparam Akila et al. , dérivés de salicylaldéhyde et o-phénylènediamine (H2L1), benzaldéhyde et o-phénylènediamine (H2L2). Les ligands et leurs complexes de métaux de transition ont été caractérisés sur la base de diverses méthodes physico-chimiques, notamment l'analyse élémentaire, la conductance molaire, l'infrarouge, les spectres électroniques et la voltamétrie cyclique. Les complexes de ligands mixtes sont formés dans le rapport 1:1:1 (L1:L2 : M) selon les analyses élémentaires et ont les formules $[\text{ML}_1\text{L}_2]$ où M=Cu(II), Ni(II), Co(II) et Mn(II), L1= N, N'-Bis-(2-hydroxy-benzylidene)-benzène-1, 2-diamine, L2= N, N'-Dibenzylidenebenzène-1, 2-diamine. Les données de la conductance molaire révèlent que les complexes sont des non-électrolytes. Les données spectrales IR suggèrent l'implication de

l'azote azométhine dans la coordination à l'ion métallique central. Les résultats du spectre électronique indiquent que tous les complexes ont une géométrie octaédrique.

Les ligands et leurs chélates métalliques ont été analysés pour leurs activités antibactériennes et les résultats ont été rapportés, expliqués et comparés avec des antibiotiques connus. En outre, l'activité antioxydante des complexes de base de Schiff a été déterminée par la méthode DPPH in vitro [27].

I.3.4. Complexes avec la thymine

De nouveaux complexes à ligands mixtes ayant les formules $[\text{Cu}(1,10\text{-phénanthroline})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ et $[\text{Cu}(1,10\text{-phénanthroline})_2(\text{thy})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$ ont été préparés par Yosef Bayeh et al., et sont caractérisés par diverses études physico-chimiques telles que l'analyse élémentaire, la conductance molaire dans un solvant non aqueux, les spectres infrarouge et électroniques.

Les deux ligands ainsi que les complexes métalliques ont été utilisés pour étudier les activités biologiques (antibactériennes) contre *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumonia*, *Staphylococcus aureus* résistant à la méthicilline, *Klebsiella*, *Escherichia coli* (EC), et *Shigella boydii*. En comparant les activités biologiques, les complexes ont montré une activité antimicrobienne accrue par rapport au sel métallique libre [28].

De nouveaux complexes de cuivre, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{Thy})]2\text{Cl}$ et $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{Ad})]2\text{Cl}$ (phen = 1,10-phénantroline, Ad (Adénine, une nucléobase purine) et Thy (Thymine, une nucléobase pyrimidine)), ont été synthétisés par Atakilt Abebe et al., et caractérisés par spectroscopie d'absorption atomique (AAS), mesure de conductivité, techniques UV-visible et infrarouge (IR). Les complexes ont été testés pour leur activité antimicrobienne contre deux souches bactériennes gram positives et deux grams négatifs. Les résultats des activités antimicrobiennes in vitro ont été comparés aux agents antimicrobiens disponibles dans le commerce (ciprofloxacine et chloramphénicol). Cette étude comparative a démontré que $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{Thy})]2\text{Cl}$ inhibe la croissance de *Staphylococcus aureus* résistant à la méthicilline (MRSA), *Escherichia coli* (E. coli) et *Klebsiella pneumoniae* (K. pneumonia) mieux que le chloramphénicol par 11,25%, 19,41% et 25,35%, respectivement. Il a également montré de meilleures activités que la ciprofloxacine sur MRSA et K. pneumoniae de 2,50% et 12,13%, respectivement. De même, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{Ad})]2\text{Cl}$ a montré de meilleures inhibitions que le

chloramphénicol contre MRSA, E. coli et K. pneumoniae de 11,24%, 2,48% et 9,06%, respectivement [29].

I.3.5. Complexes avec le tryptophane

Trois nouveaux complexes de coordination de métaux de transition, $[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$, $[\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2) et $\text{Cd}(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (3) ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2$: 2-acétylpyridine-L-tryptophane) ont été synthétisés par N.Zhang, Y.Fan, Z.Zhang, J.Zuo, P.Zhang, Q.Wang, S.Liu, C.Bi et sont caractérisés par IR, UV, analyse élémentaire, ^1H NMR et analyse monocristalline par diffraction de rayons X. Les trois cristaux cristallisent dans le système cristallin tétragonal. Ils sont tous coordonnés à six par deux atomes d'azote de $\text{C}=\text{N}$, deux atomes d'azote de cycles pyridine et deux atomes d'oxygène carboxylique dans différents ligands, formant une géométrie octaédrique déformée. Chaque ligand sert de ligand de pontage pour relier les ions métalliques par l'intermédiaire des atomes d'oxygène carboxylique, ce qui conduit à un polymère de coordination tridimensionnel.

Les activités anticancéreuses de ces trois complexes sur les cellules cancéreuses du sein ont également été étudiées. Les résultats indiquent que les trois complexes peuvent inhiber la prolifération cellulaire. En outre, $\text{Cd}(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (3) présente l'activité anti-proliférative la plus élevée parmi les trois complexes [30].

I.3.6. Complexes avec le bromoaniline

Une nouvelle série de complexes de métaux de transition de Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II) et Cu (II) ont été synthétisés à partir de bases de Mannich de ligands (J1) et (J2) dérivés de la saccharine et du formaldéhyde avec la 4-nitro aniline (J1) et la 4-bromo aniline (J2). Tous les complexes sont caractérisés par des méthodes physiques (micro-analyse C.H.N.S et conductivité molaire) et spectrales (IR, UV-Visible et ^1H -RMN). Les résultats montrent que les complexes du $[\text{M}(\text{L})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ où M= Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II) sont des structures tétraédriques à l'exception des complexes de cuivre qui ont une géométrie plane carrée. L'activité biologique de ces complexes est étudiée avec (*Staphylococcus aureus*) qui donne une bonne activité alors que les ligands sont absents de toute activité [31].

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.2. Réactifs et solvants utilisés

Les réactifs et solvants utilisés sont décrits dans les tableaux II.1 et II.2.

Tableau .II.1 : Réactifs utilisés lors de la synthèse

Formule	Nom	Masse molaire (g/mol)	Etat physique	Couleur
[Cu(Cur) ₂ Br ₂]	Complexe de cuivre, curcumine et brome	960,08	Poudre	Marron foncé
[Ni(H ₂ dmg)]	Complexe de nickel et diméthylglyoxime	290,73	Poudre	Rose
[Cu(Trp) ₂]	Complexe du cuivre et tryptophane	472	Poudre	Vert sapin
[(Cur) ₂ (H ₂ O)]	Curcumine hydratée	772,74	Poudre	Marron
C ₁₂ H ₂₀ O ₆	Curcumine	368,38	Poudre	Orange
C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	Diméthylglyoxime	116,12	Poudre	Blanche
C ₆ H ₆ BrN	4-Bromoaniline	172,02	Poudre	Blanche
C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	Tryptophane	204,23	Poudre	Blanche
C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	Thymine	126,11	Poudre	Blanche
C ₆ H ₈ N ₂	l'ortho-phenylènediamine	108,1	Poudre cristallisée	Blanche
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Nitrate de cuivre tri hydraté	241,60	Sel	Bleu roi
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nitrate de nickel hexa hydraté	290,81	Sel	Vert

Tableau .II.2 : Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés lors de la synthèse.

Solvant	Formule	Masse molaire (g/mol)	Densité à 25°C	Pureté(%)	Caractère
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46	0,79	99	Protique et polaire
DMSO	C ₂ H ₆ OS	78	-	90	Aprotique et polaire

II.3.Méthodes d'analyse et de caractérisation des complexes:

Dans le but d'identifier et de déterminer les propriétés analytiques des complexes synthétisés pour savoir s'il y a eu formation de complexe, nous avons utilisé les techniques d'analyse physico-chimiques et spectrales suivantes :

II.3.1.Point de fusion

Le point de fusion est la température à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide. Les points de fusion des différents complexes mixtes ont été mesurés dans des tubes capillaires à l'aide d'un appareil digital de type Melting point SMP30.

II.3.2. Analyse conductimétrique

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. La conductivité nous permet de déterminer la nature électrolytique des complexes ioniques ou neutres.

L'analyse conductimétrique est réalisée à l'aide d'un conductimètre de type Consort C3030. Les mesures de la conductimétrie de nos complexes ont été faites dans le DMSO à une concentration égale à 10^{-3} M. Le passage de la conductivité spécifique δ (mesure affichée sur le conductimètre) exprimée en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à la conductivité molaire Λ_M exprimée en $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ a été réalisé au moyen de la formule suivante :

$$\Lambda_M = \delta / C_M$$

Λ_M : conductivité équivalente molaire ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$).

δ : conductivité spécifique ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), mesure affichée sur le conductimètre.

C_M : concentration molaire exprimée en mol/cm^3 .

Lorsque $C_M = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la relation précédente devient :

$$\Lambda_M = \delta / 10^{-6}$$

II.3.3.Méthodes spectroscopiques

II.3.3.1. Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation qui est utilisée pour déterminer les types de liaisons présentes dans une molécule et les structures de certaines molécules simples. Cette technique permet d'obtenir des informations et la confirmation de la présence des groupes fonctionnels des ligands dans les complexes.

Les spectres infrarouges des différents ligands et complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} selon l'appareil utilisé. Les analyses ont été enregistrées à l'état solide pur, non dispersées dans un spectromètre de type IRAffinity-1S SHIMADZU à température ambiante.

❖ Principe

Pour obtenir un spectre infrarouge, une petite quantité d'échantillon d'un composé est placée dans un appareil (figure II.3) muni d'une source de radiations infrarouges. Le spectrophotomètre émet une radiation qui traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données, puis il trace un graphique de pourcentage de radiations transmises en fonction de nombres d'ondes dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous forme de bandes (courbes orientées vers le bas) dans le spectre.

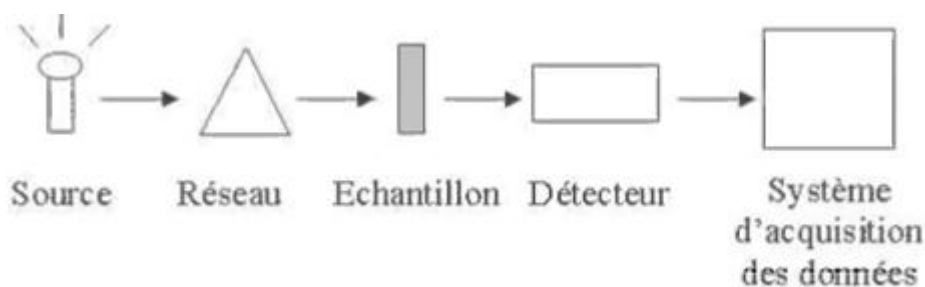


Figure II.3 : Dispositif de l'infrarouge

II.3.3.2. Spectroscopie d'absorption électronique (UV-vis)

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 qui sont susceptibles de se produire entre différents niveaux d'énergie. A l'état

fondamental, un électron absorbe une radiation d'une énergie E lui permettant d'atteindre un niveau d'énergie supérieur (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 [32].

La spectroscopie UV-visible permet également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbantes dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert).

La loi de Beer-Lambert permet de relier absorbance et concentration en espèce colorée :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C = \log(I_0) / (I)$$

A: absorbance (sans unité),

ϵ : coefficient d'absorption molaire en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

l: longueur de la cuve, en général 1 cm.

C: concentration en mol/l.

Les spectres UV-visible ont été enregistrés en solutions dans du DMSO introduites dans des cuves en quartz (figure II.4). Le spectrophotomètre utilisé est le Modèle Evolution 220, type THERMO scientifique connecté à un micro-ordinateur dans la gamme spectrale 900-200 nm.

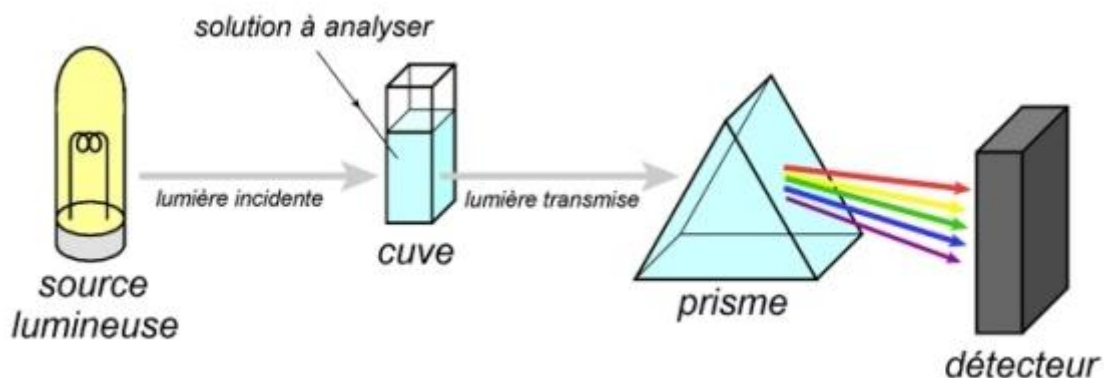


Figure II.4 : Principe d'UV-visible

II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon entraîne la formation de différentes particules.

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X:

1. Les électrons secondaires de faible énergie cinétique permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.
2. Les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.
3. Les rayons X permettent d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié.

CHAPITRE III
SYNTHESE ET PROPRIETES DES
COMPLEXES

Dans ce chapitre nous allons expliquer comment nous avons préparé les différents complexes métalliques de cuivre (II) et de nickel (II) et présenter leurs propriétés physico-chimiques.

III.1. Synthèse des complexes

III.1. 1. Complexes de cuivre (II)

♦ Complexe de cuivre (II) avec la curcumine et la diméthylglyoxime [Cu(Cur)₂(H₂dmg)] (Complexe 1)

Nous avons dissous 0,2 mmol (0,2g) du [Cu(Cur)₂Br₂] de couleur marron foncé dans l'éthanol jusqu'à dissolution totale puis placé sous agitation et chauffage à reflux. Après dissolution, une solution de H₂dmg 0,2mmol (0,046g) dans l'éthanol chaud (60-70°C) a été ajoutée.

Au bout de quelques heures, nous avons obtenu un précipité noir qui ensuite a été filtré, lavé avec de l'éthanol puis séché à l'étuve à 120°C.

♦ Complexe de cuivre (II) avec le tryptophane et la curcumine [Cu(Trp)(Cur)] (Complexe 2)

Dans un ballon de 250 ml, nous avons dissout 0,9 mmol (0.43g) du [Cu(Trp)₂] dans une quantité d'éthanol (96%) et placé sous agitation et chauffage à reflux. Après dissolution, nous avons ajouté 0,9 mmol (0,34g) de curcumine dissoute dans l'éthanol absolu à chaud. Le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à une température de 50°C à 60°C pendant 3h, un précipité noir est obtenu. Après filtration, ce dernier est isolé puis séché à l'étuve.

♦ Complexe de cuivre (II) avec la curcumine et le bromoaniline [Cu(Cur)(Br-Ani)] (Complexes 3)

Le complexe est préparé dans un ballon de 250 ml où 2 mmol (0.48g) de nitrate de cuivre tri hydraté ont été dissoutes dans 10 ml d'éthanol absolu à chaud. Après dissolution, nous avons ajouté 4 mmol (0,69g) de bromoaniline dissoute auparavant dans l'éthanol, et placée sous chauffage et agitation magnétique. Par la suite nous avons rajouté 2 mmol (0,74g) de poudre de curcumine dissoute dans 30 ml d'éthanol absolu. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à T= 60 °C. Au bout de quelques heures, une solution marron foncé est obtenue. Cette dernière est filtrée, lavée et séchée à l'étuve.

◆ Complexe de cuivre (II) avec l'orthophénylènediamine et la curcumine [Cu(OPD)(Cur)] (Complexe 4)

Nous avons dissous 2 mmol (0,48g) de nitrate de cuivre tri hydraté dans l'éthanol et placée dans un ballon de 250 ml, puis une solution d'OPD 2 mmol (0,22 g) dans l'éthanol chaud (60-70°C) a été ajoutée. Le mélange obtenu est placé sous agitation et chauffage à reflux. Après dissolution, une solution de curcumine 2mmol (0,74g) dissoute dans l'éthanol chaud est rajoutée.

Après quelques heures, nous avons obtenu un précipité qui ensuite a été filtré, lavé avec de l'éthanol puis séché à l'étuve à 120°C.

III.1. 2. Complexes de Nickel (II)**◆ Complexe de nickel (II) avec la curcumine et le dimthylglyoxime [Ni(Hdmg)₂(Cur)] (Complexe 5)**

Dans un ballon de 250 ml, nous avons dissous 0,1 mmol (0.29g) du [Ni(Hdmg)₂] dans 12 ml d'éthanol (96%) et placé sous agitation et chauffage à reflux. Après dissolution, nous avons ajouté par petites quantités 0,2 mmol (0,7g) de curcumine dissoute dans l'éthanol absolu à chaud. Le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à une température de 50°C à 60°C. Au bout de 3h de réaction, un précipité rose foncé est obtenu. Après filtration, ce dernier est isolé puis séché à l'étuve.

◆ Complexe de nickel (II) avec le tryptophane et la curcumine [Ni(Trp)(Cur)₂] (Complexe 6)

Nous avons dissous 0,57 mmol (0,44g) de la curcumine hydratée 2(Cur, H₂O) dans l'éthanol et placé sous agitation et chauffage à reflux. Après dissolution, une solution de nitrate de nickel hexahydraté 1 mmol (0,29g) dans l'eau distillée a été ajoutée. Par la suite, nous avons rajouté 1 mmol (0,20g) de tryptophane dissous auparavant dans l'éthanol.

Au bout de quelques heures, nous avons obtenu un précipité grenat qui ensuite a été filtré, lavé avec de l'éthanol puis séché à l'étuve à 120°C.

♦ Complexe de nickel avec la curcumine et bromoaniline [Ni(Cur) (Br-Ani)] (Complexe 7)

Nous avons dissous 1 mmol (0,30g) de nitrate de cuivre tri hydraté dans l'eau distillée puis 2 mmol (0,34g) de bromo-aniline ont été ajoutées, le mélange est placé sous agitation et chauffage à reflux. Après dissolution, une solution de curcumine 1 mmol (0,37g) dans l'éthanol chaud (60-70°C) a été rajoutée.

Après quelques heures, nous avons obtenu un précipité noir qui ensuite a été filtré, lavé avec de l'éthanol puis séché à l'étuve à 120°C.

♦ Complexe de nickel avec la curcumine et la thymine [Ni(Cur) (Thy)] (Complexe 8)

Ce complexe est obtenu par addition de 2 mmol (0,58g) de sel de nitrate de nickel hexa hydraté dissous dans l'eau distillée, mélangé à 2 mmol (0,25g) de thymine dissoutes dans un mélange eau- éthanol, et porté sous chauffage et agitation magnétique. Après dissolution, nous avons rajouté 2 mmol (0,74g) de curcumine dissoute à chaud dans 30 ml d'éthanol absolu. Le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à une température de 50°C à 60°C. Au bout de 3h de réaction, un précipité orange est obtenu. Après filtration, ce dernier est isolé puis séché à l'étuve.

III.2. Propriétés physiques et analytiques des complexes

Les complexes synthétisés sont obtenus à l'état solide, ils sont stables à l'air et à température ambiante. Leurs points de fusion sont supérieurs à 165°C (Tableau III.1).

Le pourcentage moyen de rendement est de 14 à 94% pour l'ensemble des complexes.

Les complexes obtenus sont des poudres de différentes couleurs ; on constate donc que l'aspect d'un complexe dépend de son environnement.

Les conductivités des complexes sont effectuées dans le DMSO à des concentrations de 10^{-3} M et varient entre 2,5 à $40 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$. Les résultats obtenus révèlent que ces complexes sont neutres.

Les tests de solubilité sur l'ensemble des complexes (Tableau III.2) montrent que ces derniers sont insolubles dans les solvants usuels (eau, éthanol, méthanol), plus ou moins solubles dans le mélange eau + éthanol mais ils sont solubles dans le DMSO.

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

Complexes	M (g/mol)	Couleur	R (%)	Pf (°C)	$\Delta m (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1})$
[Cu(Cur) ₂ (H ₂ dmg)]	916,42	Noir	46,67	>350	14,50
[Ni(Hdmg) ₂ (Cur)]	659,31	Rose foncé	42	318	2,50
[Cu(Trp)(Cur)]	636,15	Noir	66,7	>350	20,3
[Ni(Trp)(Cur) ₂]	999,68	Marron	94	>350	40,2
[Cu(Cur)(Br-Ani)]	663,95	Gris foncé	14	>350	6,60
[Ni(Cur)(Br-Ani) ₂]	771,13	Blanc grisâtre	52	>350	3,24
[Ni(Cur)(Thy)]	553,18	Orange	47	165	5,90
[Cu(OPD)(Cur)]	540,06	Marron clair	62	254	3,31

Tableau III.2: Solubilité des complexes synthétisés.

Complexes Solvants	Eau distillée	Ethanol 96%	Méthanol	Eau +éthanol	DMSO
[Cu(Cur)₂(H₂dmg)]	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble
[Ni(Hdmg)₂(Cur)]	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Peu soluble	Soluble
[Cu(Trp)(Cur)]	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble
[Ni (Trp)(Cur)₂]	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Peu soluble	Soluble
[Cu(Cur)(Br-Ani)]	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble
[Ni(Cur)(Br-Ani)₂]	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Peu soluble	Soluble
[Ni(Cur)(Thy)]	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Peu soluble	Soluble
[Cu(OPD)(Cur)]	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble

CHAPITRE IV
CARACTERISATION DES
COMPLEXES

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de nos complexes synthétisés par les méthodes spectroscopiques (IR et UV-visible) et par la microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.1. Spectrométrie infrarouge

L'analyse des spectres IR s'est effectuée par comparaison des spectres des complexes avec ceux des ligands correspondant.

En effet, la complexation se traduit par les modifications des spectres IR des ligands. Ces modifications sont représentées par :

- Déplacement de certaines bandes ;
- Apparition de nouvelles bandes ;
- Disparition de certaines bandes ;
- Multiplication de certaines bandes.

Les données spectrales IR des ligands et de leurs complexes sont regroupées dans les tableaux (IV.1, IV.2 et IV.3) et les spectres typiques des complexes et des ligands sont représentés dans les figures (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5).

IV.1.1. Etude des spectres infrarouges des ligands

IV.1.1.1. Spectre infrarouge de la curcumine

Le spectre infrarouge de la curcumine (figure IV.1) , présente un pic vers 3505 cm^{-1} caractéristique de la fréquence de vibration d'élongation $\nu(\text{O-H})$ de la fonction éinol [33], deux autres pics sont également observés à 1629 et 1504 cm^{-1} qui correspondent, respectivement, à la fréquence $\nu(\text{C=O})$ asymétrique de la fonction cétone et à la fréquence $\nu(\text{C=C})$ aliphatique . Une bande caractéristique de fréquence de vibration de déformation de $\delta(\text{C-O})$ de la fonction éinol est localisée à 1425 cm^{-1} (Tableau IV.1) [33].

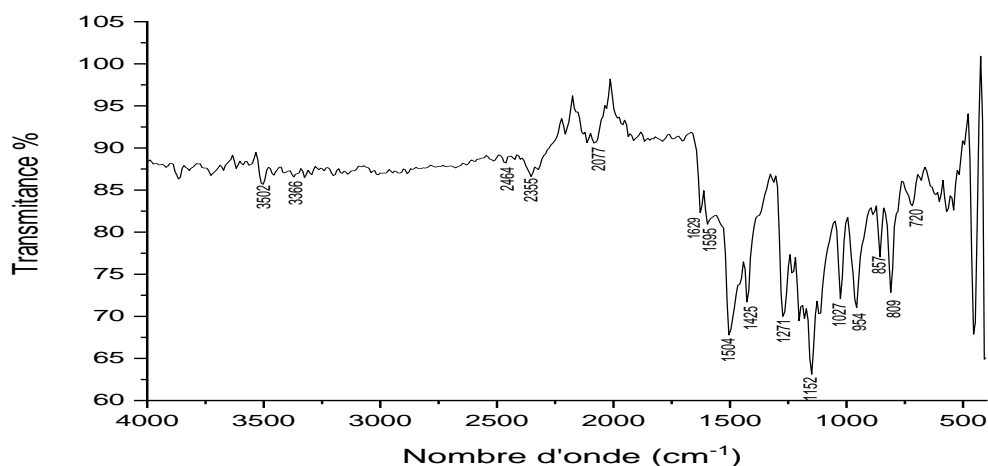


Figure IV.1 : Spectre IR de la curcumine

IV.1.1.2. Spectre infrarouge du tryptophane

Le spectre infrarouge du tryptophane montre une bande à 3404 cm^{-1} qui est attribuée à la fréquence de vibration d'élongation ν (N-H) de l'hétérocycle indole. Les bandes de vibration ν (NH_3^+) symétrique et asymétrique sont apparues, respectivement, à 3037 et 3081 cm^{-1} (Tableau IV.1) [34], [35].

IV.1.1.3. Spectre infrarouge du bromo-aniline

Le spectre IR de Br-Ani montre deux bandes d'absorption à 3473 et 3381 cm^{-1} assignées aux vibrations asymétriques et symétriques du groupement $\nu(\text{NH}_2)$, respectivement [36].

Deux autres pics sont également observés à 1274 et 1607 cm^{-1} qui correspondent, respectivement, à la fréquence $\nu(\text{C-NH}_2)$ et à la fréquence $\nu(\text{C=C})$ [31].

IV.1.1.4. Spectre infrarouge de l'orthophénylènediamine

Dans le spectre de L'OPD, les bandes observées dans la région $3185\text{-}3373\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations $\nu(\text{NH}_2)$ et $\nu(\text{N-H})$. D'autre part, la bande correspondant à la fréquence de $\nu(\text{C=C})$ est située à 1626 cm^{-1} [37].

IV.1.1.5. Spectre infrarouge de la thymine

Le spectre de la thymine montre deux bandes à 1672 cm^{-1} et à 1752 cm^{-1} qui correspondent à la fréquence $\nu(\text{C=O})$ [38].

IV.1.1.6. Spectre infrarouge de la diméthylglyoxime

Le spectre de H₂dmg (figure IV.2) montre une bande d'intensité moyenne à 1436 cm⁻¹ attribuée à $\nu(\text{C}=\text{N})$ de l'oxime. Une autre bande observée à 1135 cm⁻¹ est due à la fréquence de déformation $\delta(\text{NO})$ [37].

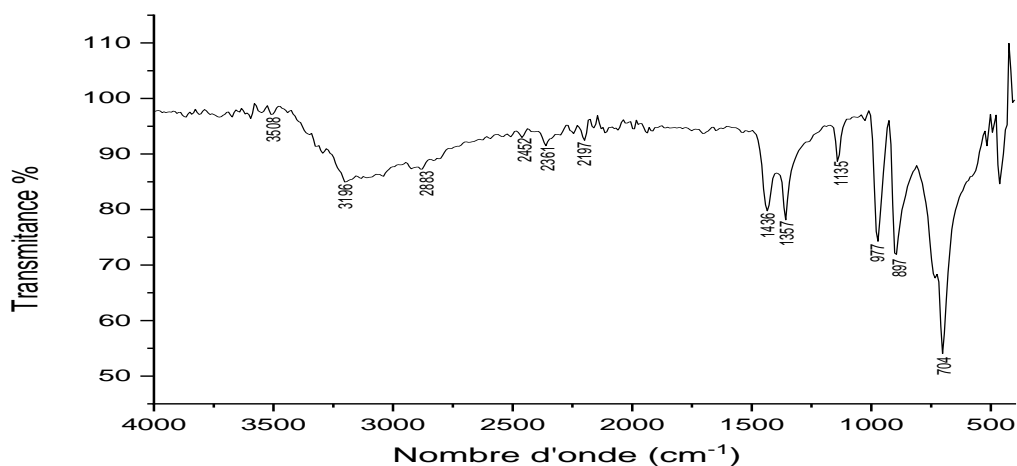


Figure IV.2 : Spectre IR de H₂dmg

IV.1.2. Etude des spectres infrarouges des complexes

Les spectres IR de nos complexes (figures IV.3, IV.4, IV.5) qui sont des complexes à base de curcumine montrent une bande dans la zone 3502-3520 cm⁻¹ (Tableau IV.2), cette bande existe presque à la même fréquence dans la curcumine libre, ce qui indique que le groupement OH n'est pas impliqué dans la complexation. Les spectres des autres complexes (figures IV.11, IV.12, IV.13, IV.14, IV.15) sont donnés dans l'annexe.

Par contre, toutes les autres bandes caractéristiques de la curcumine libre $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{C}-\text{O})$ énol, $\nu(\text{C}=\text{C})$, sont déplacées dans les spectres IR de leurs complexes ; cela veut dire que la coordination de la curcumine avec le métal (Cu et Ni) est effectuée avec les oxygènes des groupements carbonyle en forme énol.

La bande à 1436 cm⁻¹ de la diméthylglyoxime (figure IV.3) attribuée à $\nu(\text{C}=\text{N})$ de l'oxime est apparue à la même fréquence dans le complexe 5 et décalée vers une fréquence plus élevée à 1453 cm⁻¹ dans le complexe 1.

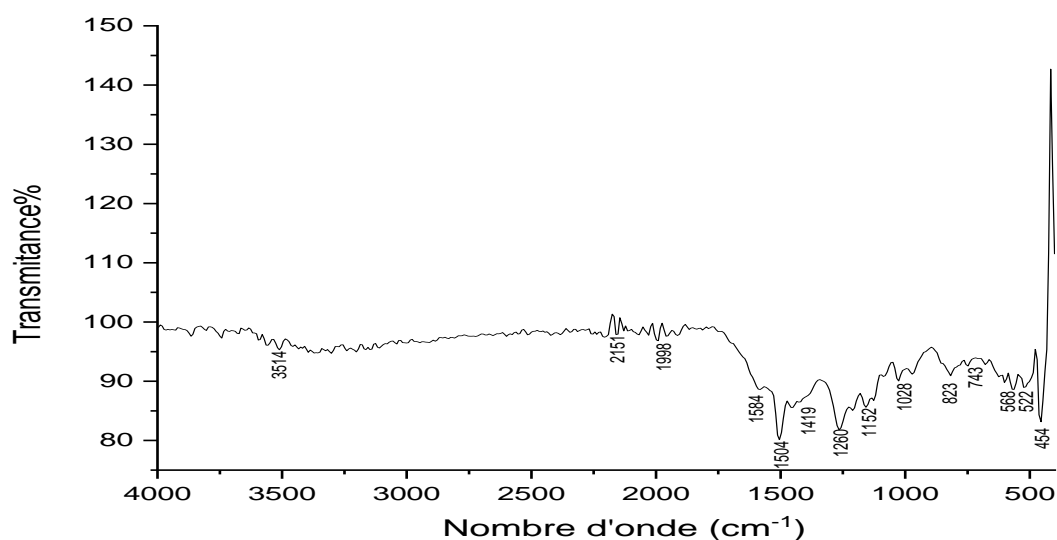


Figure IV.3 : Spectre IR de $[\text{Cu}(\text{Cur})_2\text{H}_2\text{dmg}]$

La bande observée à 1135 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de la diméthylgloxime libre qui est due à $\delta(\text{N-O})$ du groupe oxime est déplacée dans le complexe 1 à 1152 cm^{-1} et à 1225 cm^{-1} dans le complexe 5 (figure IV.4).

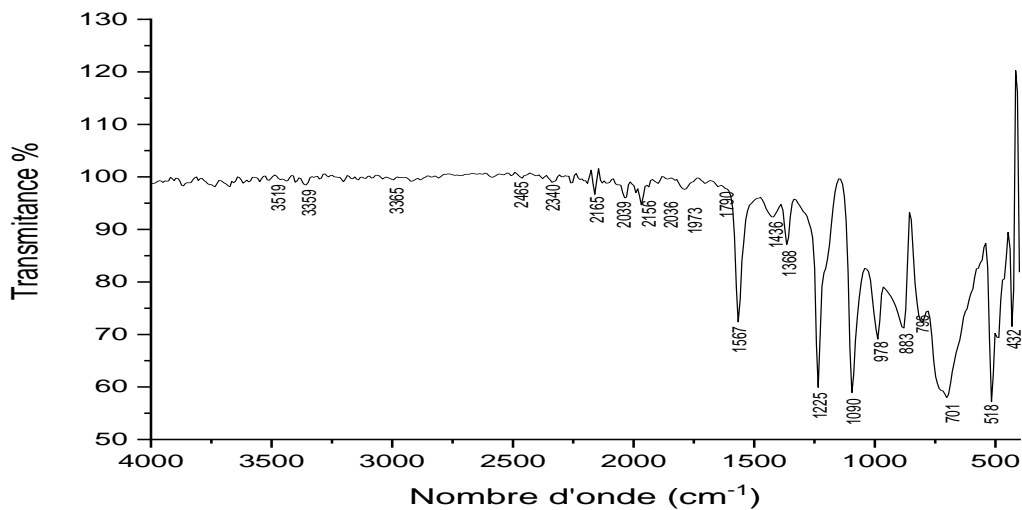


Figure IV.4 : Spectre IR de $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2\text{Cur}]$

Apparition de nouvelles bandes dans la région $518\text{-}522\text{ cm}^{-1}$ et $432\text{-}454\text{ cm}^{-1}$ qui sont attribuées respectivement à $\nu(\text{M-O})$ et $\nu(\text{M-N})$.

Toutes ces informations indiquent que le H₂dmg et la curcumine sont coordonnés à l'ion métallique respectivement par l'atome d'azote de la fonction oxime et l'atome d'oxygène de la forme énol.

La bande de fréquence de vibration $\nu(\text{NH})$ du tryptophane libre observée à 3404 cm⁻¹ a été déplacée vers des fréquences plus basses à 3366 et 3373 cm⁻¹ dans les complexes 2 et 6 respectivement [39].

Par contre celle de $\nu(\text{NH}_3^+)$ a été décalée vers des nombres d'ondes plus élevés dans ces complexes (3149 et 3139 cm⁻¹).

Apparition des bandes à 564-565 cm⁻¹ et 458-482 cm⁻¹ qui correspondent, respectivement, aux liaisons (M-O) et (M-N) atteste que le métal (Cu et Ni) est coordonné aux ligands par l'intermédiaire des atomes d'oxygène et de l'azote [20,25, 33, 40].

Deux bandes à 3464 et 3373 cm⁻¹ assignées à la vibration d'élongation asymétrique et symétrique $\nu(\text{NH}_2)$ dans le complexe 3 et la bande à 3409 cm⁻¹ correspondante à la fréquence $\nu(\text{NH}_2)$ dans le complexe 7 indiquent la présence du bromoaniline dans ces deux complexes [41].

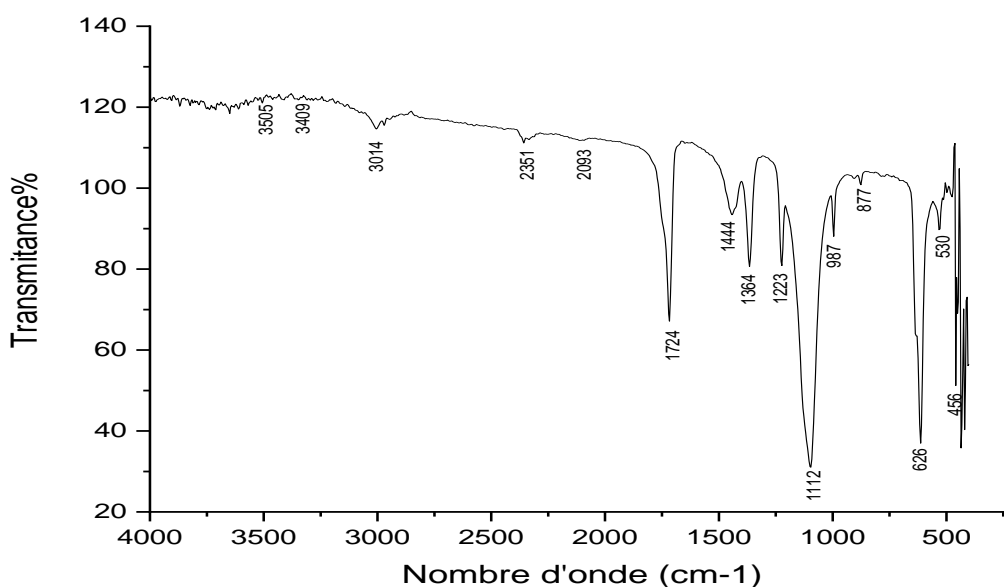


Figure IV.5 : Spectre IR de [Ni(Cur)(Br-Ani)₂]

Ainsi l'apparition de nouvelles bandes à 530-566 cm^{-1} et dans la région 456-489 cm^{-1} correspondant respectivement aux fréquences $\nu(\text{M-O})$ et $\nu(\text{M-N})$ [42,43].

Le spectre IR du Complexe 4 avec l'OPD présente une bande caractéristique due à la vibration d'élongation $\nu(\text{N-H})$ du ligand OPD à 3352 cm^{-1} . D'autre part, la bande correspondant au mode vibrationnel $\nu(\text{C=C})$ pour le complexe 4 est clairement décalée vers une fréquence plus basse par rapport à celle de l'OPD libre qui est située à 1494 cm^{-1} . [44].

Les bandes dans la région 1620-1578 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration d'élongation (C=O) de la curcumine et de la thymine coordonnées dans le complexe 8 [20, 45].

Deux nouvelles bandes apparaissent à 545 et 462 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement à des vibrations (M-O) et (M-N) [25, 33, 40, 45].

Tableau IV.1 : Nombres d'ondes des bandes IR des ligands en cm^{-1}

Ligands	V(O-H)	V(N-H)	V _{as} (NH ₂) V _s (NH ₂)	V(NH ₃ ⁺)	V(C=O)	V(C=N)	V(C=C)	δ (CH)	δ(C-O) _{énol}	δ(C-NH ₂)	δ (NO)
Curcumine	3505	-	-	-	1629	-	1504	1271	1425	-	-
OPD	-	3373	3185	-	-	-	1626	-	-	1262	-
Br-Anil	-	-	3473 3381	-	-	-	1607	-	-	1274	-
Tryptophane	-	3404	-	3037 3081	-	-	-	-	-	-	-
Thymine	-	-	-	-	1725 1672	-	-	1384	-	-	-
Diméthylglyoxime	3196	-	-	-	-	1436	-	-	-	-	1135

Tableau IV.2 : Nombres d'ondes des bandes IR des complexes de Cu (II) en cm^{-1}

Complexes	V(O-H)	V(N-H)	V _{as} (NH ₂) V _s (NH ₂)	V(NH ₃ ⁺)	V(C=O)	V(C=N)	V(C=C)	δ (CH)	δ(C-O) _{phé}	δ(C-NH ₂)	δ (NO)	V(Cu-O)	V(Cu-N)
Complexe 1	3514	-	-	-	1584	1453	1504	1260	1419	-	1152	522	454
Complexe 2	3519	3366	-	3149	1613	-	1494	1285	1397	-	-	567	482
Complexe 3	3514	-	3464 3373	-	-	-	1578	-	1383	1278	-	566	489
Complexe 4	3515	3352	-	-	1600	-	1494	-	1411	1264	-	573	482

Tableau IV.3 : Nombres d'ondes des bandes IR des complexes de Ni (II) en cm^{-1}

Complexes	V(O-H)	V(N-H)	V _{as} (NH ₂) V _s (NH ₂)	V(NH ₃ ⁺)	V(C=O)	V(C=N)	V(C=C)	δ (CH)	δ(C-O) _{phé}	V(C-NH ₂)	V(NO)	V(Ni-O)	V(Ni-N)
Complexe 5	3519	-	-	-	1567	1436	-	-	1368	-	1225	518	432
Complexe 6	3502	3373	-	3139	1572	-	1488	-	1417	-	-	567	458
Complexe 7	3505	-	3409	-	1724	-	-	1364	1444	-	-	530	456
Complexe 8	3520	-	-	-	1620 1578	-	1516	1362	1411	-	-	545	462

IV.2. Etude des spectres d'absorption électronique

Les spectres électroniques sont généralement obtenus lorsqu'il y a des transitions électroniques au sein des orbitales atomiques. Ces spectres sont caractérisés par la présence des bandes dans le visible (400-800nm) et des bandes dans l'ultra-violet [200-400nm].

Ce nombre de bandes et leurs positions dépendent :

- Du nombre de ligands autour de l'ion métallique.
- De la nature des ligands
- De la géométrie du complexe

Les bandes obtenues sont soit des bandes de type :

- d-d
- Transfert de charge ligand-métal (Tc (L-M))
- Intra-ligands ($n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$)

Tous les spectres électroniques des ligands et des complexes ont été enregistrés dans le DMSO, et les résultats sont regroupés dans les tableaux (IV.4 et IV.5).

Les spectres typiques d'absorption électronique des complexes et des ligands sont représentés sur les figures (IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9).

IV.2.1. Etude des spectres d'absorption électroniques des ligands

Le spectre de la curcumine (figure IV.6) montre deux bandes, une dans le domaine de l'ultra-violet à 267 nm, attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, et une autre dans le visible à 436 nm qui est attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ (Tableau IV.4) [46].

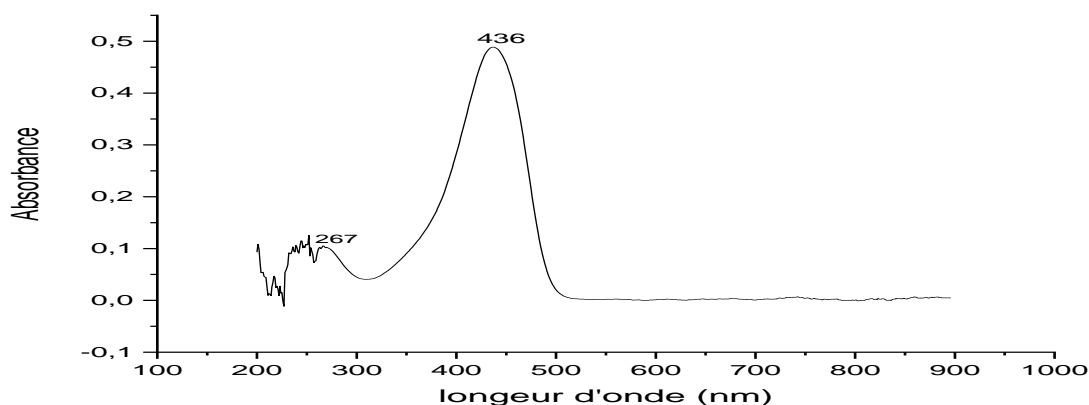


Figure IV.6 : Spectre d'absorption électronique de la curcumine

Le spectre de la diméthylglyoxime (figure IV.7) contient une bande dans l'ultra-violet à 269 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [41].

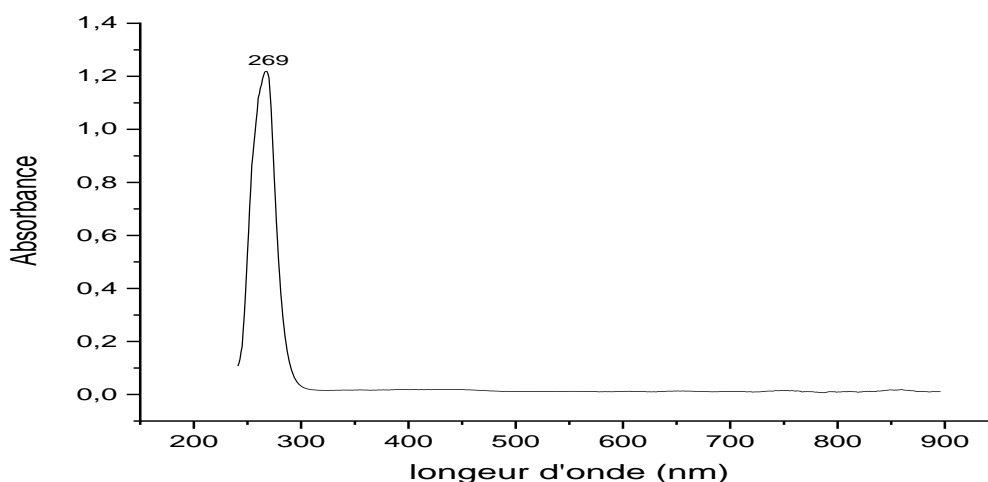


Figure IV.7 : Spectre d'absorption électronique de H₂dmg

Le spectre électronique d'absorption de l'orthophénylènediamine contient deux bandes appartenant au domaine ultra-violet à 269 et 305 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Le bromoaniline possède deux bandes dans le domaine ultra-violet à 283 et à 307 nm dues à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Par ailleurs, le spectre d'absorption du tryptophane possède une bande à 291 nm correspondant à $\pi \rightarrow \pi^*$ [47].

La thymine possède une bande à 273 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

IV.2.2. Etude des spectres d'absorption électroniques des complexes

Tous les complexes affichent une bande dans la région 437- 377 nm (Tableau IV.5), cette bande est attribuée à une transition de transfert de charge du ligand vers le métal [48]. Les spectres de tous les complexes montrent des bandes entre 260 et 370nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

IV.2.2.1. Analyse des spectres d'absorption électroniques des complexes de nickel

Les complexes 5 et 6 ont montré trois bandes dans le visible aux environs de 500 jusqu'à 800nm correspondant à la transition d-d. Ces transitions sont caractéristiques des complexes de nickel dans un champ octaédrique [34,35].

Le complexe 7 présente deux bandes, une à 565nm et une autre à 736nm (figure IV.8) qui correspondent à la transition d-d, et se conforme à une géométrie plan-carré.

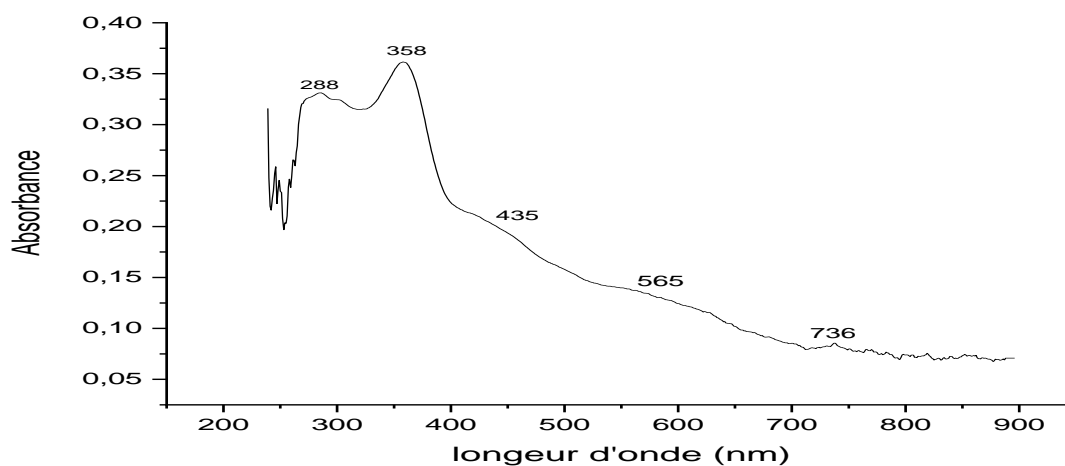


Figure IV.8 : Spectre d'absorption électronique du complexe $[\text{Ni}(\text{Cur})(\text{Br-Ani})_2]$

Le spectre électronique du complexe 8 montre une bande large à 436nm correspondant à la transition d-d qui peut être masquée par celle de transfert de charge, car elles apparaissent dans la même zone et dont la géométrie est celle d'un tétraédrique.

IV.2.2.2. Analyse des spectres d'absorption électroniques des complexes de cuivre

Les complexes 1, 2 et 3 ont montré deux bandes entre 564 et 771nm correspondant à la transition d-d, ces transitions caractérisent une géométrie plan-carré.

Le spectre d'absorption électronique du complexe 4 (figure IV.9) présente deux bandes dans le visible, la première à 556nm et la deuxième à 734nm attribuées à la transition d-d.

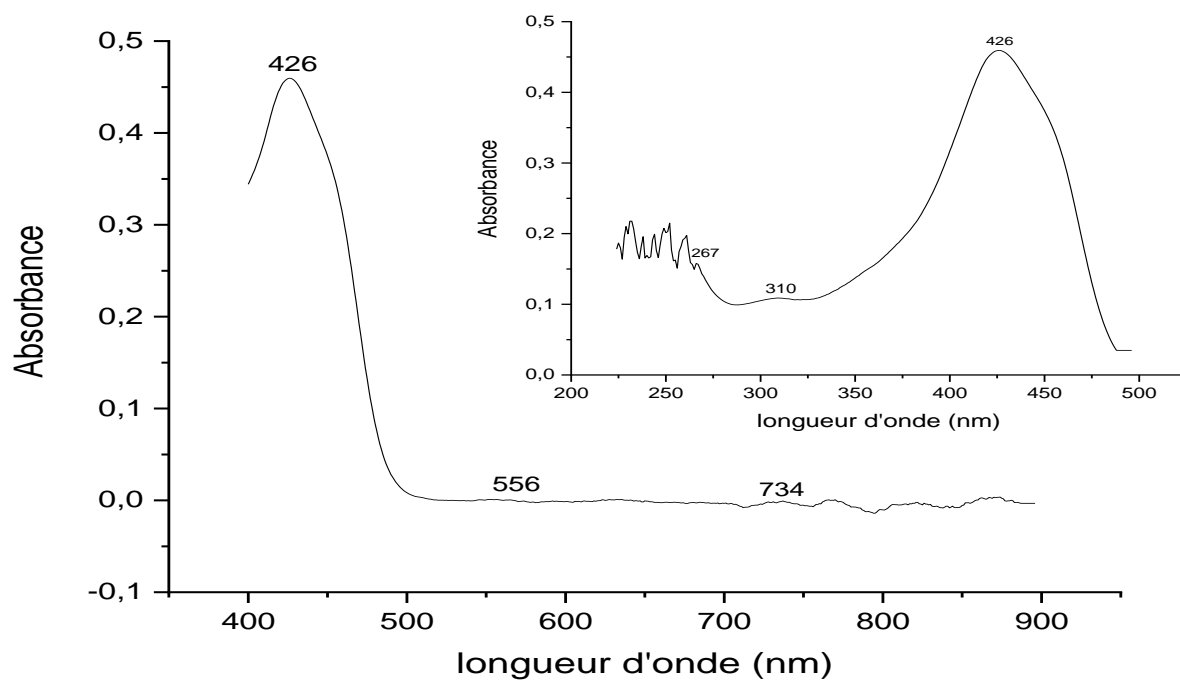


Figure IV.9 : Spectre d'absorption électronique du complexe [Cu(OPD)(Cur)]

Tableau IV.4 : Données des spectres d'absorption électronique des ligands.

Ligand	λ (nm)	Transitions électroniques
Curcumine	267 436	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
H ₂ dmg	269	$\pi \rightarrow \pi^*$
Thymine	273	$\pi \rightarrow \pi^*$
Tryptophane	291	$\pi \rightarrow \pi^*$
Br-Ani	283 307	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
OPD	269 305	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$

Tableau IV.5: Données des spectres d'absorption électronique des complexes.

NOM	λ (nm)	Transitions Electroniques
Complexe 1	272	$\pi \rightarrow \pi^*$
	320	$\pi \rightarrow \pi^*$
	387	Tc (L-M)
	564	d - d
	641	d - d
Complexe 5	266	$\pi \rightarrow \pi^*$
	320	$\pi \rightarrow \pi^*$
	377	Tc (L-M)
	582	d - d
	681	d - d
	796	d - d
Complexe 2	269	$\pi \rightarrow \pi^*$
	361	$\pi \rightarrow \pi^*$
	437	Tc (L-M)
	585	d - d
	730	d - d
Complexe 6	274	$\pi \rightarrow \pi^*$
	364	$\pi \rightarrow \pi^*$
	427	Tc (L-M)
	569	d - d
	740	d - d
	819	d - d
Complexe 3	274	$\pi \rightarrow \pi^*$
	363	$\pi \rightarrow \pi^*$
	431	Tc (L-M)
	505	d - d
	771	d - d
Complexe 7	288	$\pi \rightarrow \pi^*$
	358	$\pi \rightarrow \pi^*$
	435	Tc (L-M)
	565	d - d
	736	d - d
Complexe 8	269	$\pi \rightarrow \pi^*$
	303	$\pi \rightarrow \pi^*$
	436	Tc (L-M), d-d
Complexe 4	267	$\pi \rightarrow \pi^*$
	310	$\pi \rightarrow \pi^*$
	426	Tc (L-M)
	556	d - d
	734	d - d

IV.3 : Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'avoir l'image à la surface des complexes, ainsi une idée sur leurs structures. La figure IV.10 représente l'image du complexe [Ni(Cur)(Thy)]. On peut tenter une recristallisation de ce produit. Les autres images sont données dans l'annexe (Figures IV.22, IV.23, IV.24, IV.25 et IV.26).

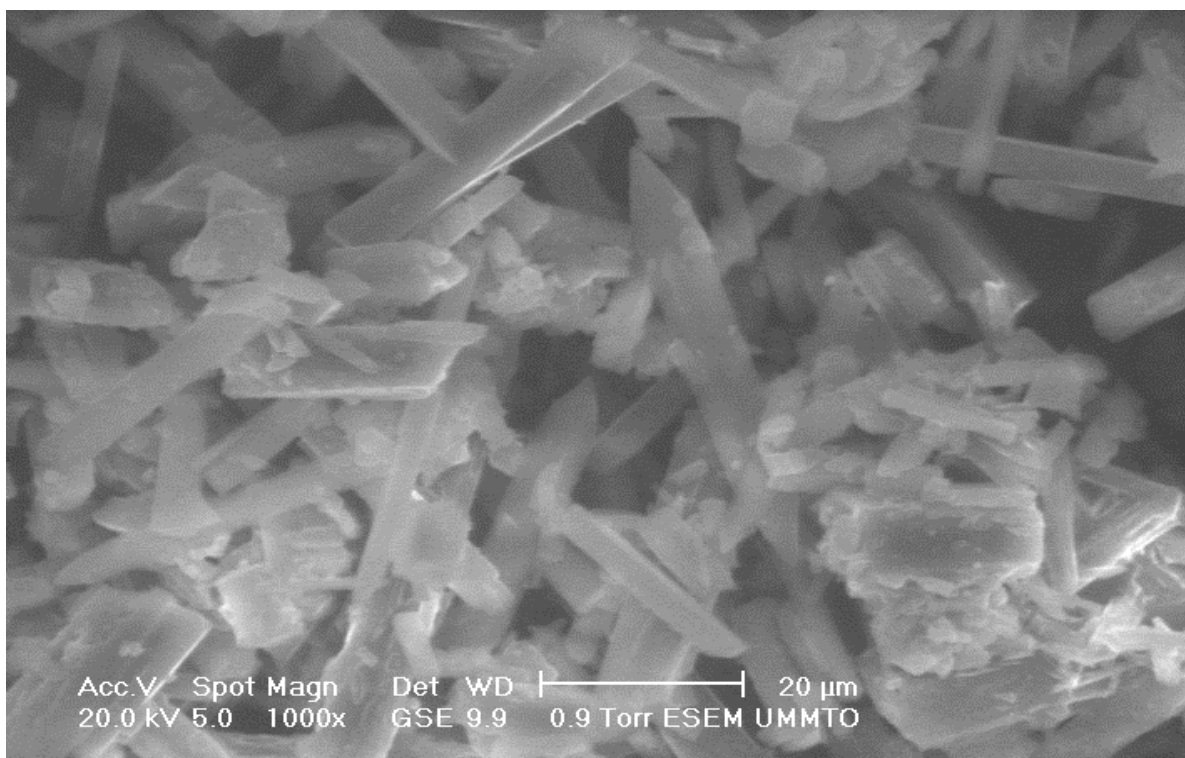


Figure IV.10: Micrographie du complexe [Ni(Thy)(Cur)]

CHAPITRE V

ACTIVITE ANTIOXYDANTE

V.1. Définition des antioxydants

Toute substance qui retarde, empêche les dégâts oxydatifs d'une molécule 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.

V.2. Définition des radicaux libres

Les radicaux libres sont des substances chimiques instables qui possèdent un électron célibataire non apparié sur leur couche externe. Ils sont très réactifs et comportent 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 entraîner ou provoquer la mort cellulaire et des maladies telles que: les maladies cardiaques et les cancers.

V.3. Evaluation du pouvoir anti radicalaire par la méthode de DPPH

V.3.1. Principe

La méthode de DPPH est basée sur la réduction d'une solution alcoolique de l'espèce radicalaire stable DPPH• (figure V.1) en présence d'un antioxydant donneur d'hydrogène (AH), qui aboutit à la formation d'une forme non-radicalaire, le DPPH-H (2,2-diphényl-1-picrylhydrazine).

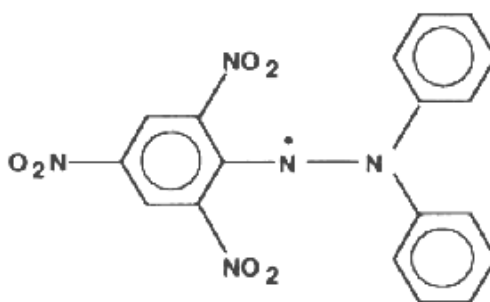


Figure V.1: Structure du radical libre DPPH•

La réduction du radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle, initialement violet foncé sous sa forme libre, devient jaune pâle après transfert d'électron par des composés antioxydants. Cette réduction qui se traduit par une diminution de l'absorbance de la solution de DPPH• en

présence d'antioxydant est suivie par spectrophotométrie à 517 nm par rapport à un témoin d'antioxydant commercial.

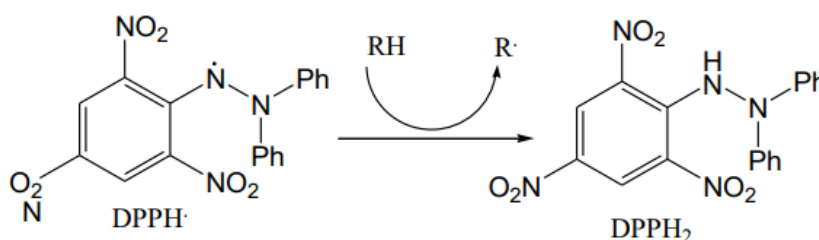
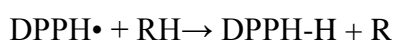


Figure V.2: Réduction du radical DPPH•



V.3.2. Mode opératoire

Pour étudier l'activité antioxydante de nos complexes, nous avons utilisé la méthode du DPPH qui est décrite dans les étapes suivantes :

- Préparation d'une solution de 3 mg de DPPH dissout dans 100 mL d'éthanol et laissé à l'obscurité pendant 1h30min ;
- Préparation de 0,5 mL de différentes concentrations pour chaque complexe ($C_0=10^{-3}$, $C_1=0,5 \cdot 10^{-3}$, $C_2=0,125 \cdot 10^{-3}$, $C_3=0,0625 \cdot 10^{-3}$ mol/L) ;
- 2 mL de la solution du radical DPPH ont été ajoutés pour chaque complexe ;
- Le mélange est laissé à l'obscurité pendant 30 min à une température ambiante ;
- Préparation d'une solution de 2 mL de DPPH dans 40 mL de DMSO et est prise comme témoin négatif ;
- Une analyse par spectroscopie électronique d'absorption (UV-visible) a été effectuée pour chaque solution ;

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

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

$$\text{(\%)} \text{ activité anti radicalaire } I = \frac{[Ac - As]}{Ac} \times 100$$

Ac: Absorbance du DPPH à $t=0$

As: Absorbance de l'échantillon

V.3.3. Calcul des IC₅₀

La valeur IC₅₀ est la concentration qui réduit de 50% le DPPH, déterminé graphiquement à partir de la courbe de pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction de la concentration du complexe et est comparée à une référence d'acide ascorbique.

V.4. Résultats et discussion de l'activité antioxydante des complexes synthétisés

Six complexes ont montré une activité antioxydante comparée à celle du contrôle positif de l'acide ascorbique (AA) avec des valeurs de IC₅₀ qui varient entre 0.05–0.5 mol/l (figure V.3), tandis que l'acide ascorbique (témoin positif) présentait une valeur de 0.0007 mol/l [49].

A noter que le pouvoir antioxydant d'un composé est d'autant plus élevé que son IC₅₀ est petit.

L'activité de tous ces complexes est principalement due à la présence des groupes OH de la curcumine non déprotonée lors de la complexation et qui peut facilement libérer un hydrogène pour réduire le DPPH. La forte activité des complexes 1 et 5 qui sont des complexes de la diméthylglyoxime et de la curcumine est due au nombre des groupes OH présents dans ces deux ligands.

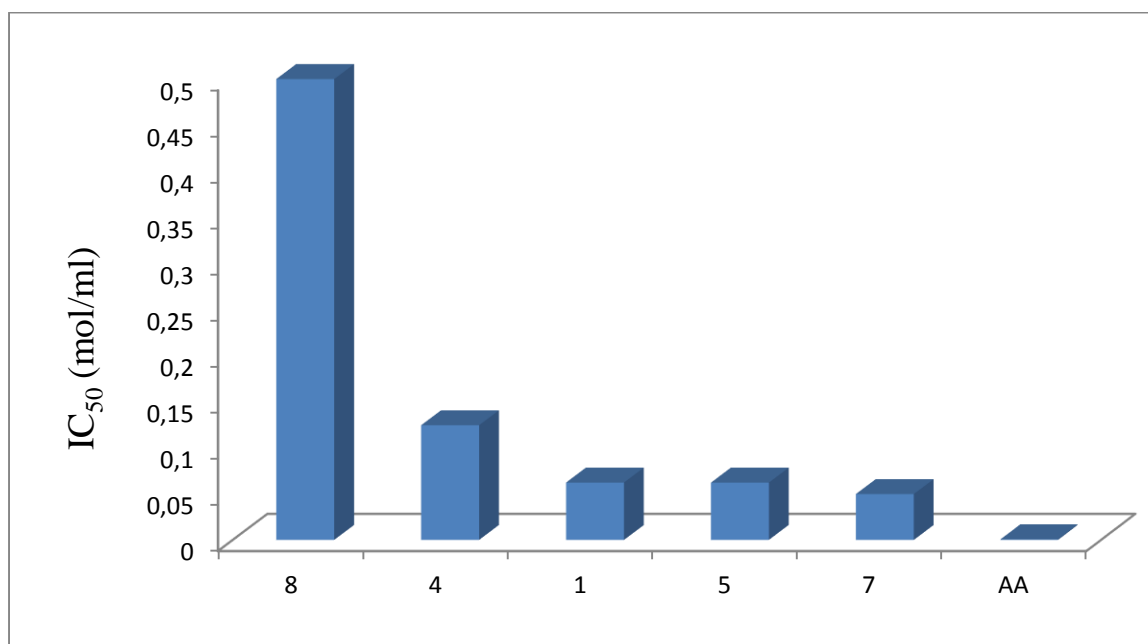


Figure V.3 : Activité antioxydante des complexes en utilisant le dosage DPPH
(IC₅₀=mol/ml)

CONCLUSION

Conclusion

Au cours de ce travail nous avons synthétisé et caractérisé de nouveaux complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la curcumine comme ligand principal et la diméthylglyoxime, le bromoaniline, la thymine, le tryptophane et l'orthophénylènediamine comme ligands secondaires.

Les complexes préparés ont été étudiés par différentes techniques, telles que le point de fusion, l'analyse conductimétrique, la spectroscopie IR et la spectroscopie UV-vis.

Tous les produits synthétisés sont des solides sous forme de poudres stables à l'air et à température ambiante, leurs points de fusion sont très élevés (supérieurs à 350 °C pour la majorité des complexes). Les mesures de la conductivité molaire indiquent que ces derniers se comportent comme des non électrolytes.

Les complexes sont solubles dans le DMSO et ils ont des solubilités variables dans l'eau, l'éthanol et le méthanol.

L'étude par spectroscopie infrarouge en comparant les spectres des complexes à ceux des ligands correspondants, a révélé la coordination des ligands avec les métaux.

L'étude des spectres UV-Visible des différents complexes a montré qu'ils absorbent tous dans l'ultra-violet et dans le visible. Cette étude a permis aussi d'observer les différentes transitions électroniques L-M et intra ligand. Sur la base des résultats de la spectroscopie nous avons proposé des géométries tétraédriques et plan carré pour les complexes de Cu(II) et une géométrie octaédrique, tétraédrique et plan carré pour les complexes de Ni(II).

L'activité antioxydante a été évaluée par la méthode de DPPH•, une méthode simple, rapide et facile à mettre en œuvre. Les complexes 1, 4, 5, 7 et 8 montrent un effet antioxydant comparé à celle de l'acide ascorbique (AA), en cause de présence des protons des phénols de la curcumine. Les complexes 1 et 5 présentent une forte activité due à la présence des groupements OH de la diméthylglyoxime.

Ce travail nécessite d'autres études plus approfondies en utilisant d'autres techniques d'analyse pour confirmer et compléter nos résultats, telles que les mesures magnétiques, la

Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de ^1H et ^{13}C , l'analyse élémentaire et l'analyse gravimétrique.

Par ailleurs, il serait essentiel de tester l'activité biologique de nos complexes ainsi qu'une étude toxicologique afin qu'ils puissent être utilisés dans l'industrie agro-alimentaire, pharmaceutique ou autre.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] M. Bruce, P. Ronaldo, J. Inorg. Nucl. Chem. 4 (1981) 425.
- [2] V. Khanolkar, D. Jahagirdar, D. Khanolkar, J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 931.
- [3] V. Ramanujam, U. Krishnan, J. Indian Chem. Soc. 8 (1981) 425.
- [4] W. Redjal, Synthèse, caractérisation et pouvoir antioxydant des complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec une base de Schiff et l'ion thiocyanat. Mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa - Faculté des Sciences Exactes (2014).
- [5] R. Mahalakshmi, and N. Raman, A therapeutic journey of mixed ligand complexes containing 1, 10-phenantroline derivatives: review, 1 (2016).
- [6] T. Chandrasekar, N. Parvin, and N. Raman, Biosensitive metal chelates from curcumin analogues: DNA unwinding and anti-microbial evaluation, Inorg.chem.commun. (2014) 45.
- [7] HOUCHER Abdelhakim, Etude des propriétés structurales et magnéto-optiques des films ultramines déposés par épitaxie pseudomorphique, Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1 FACULTÉ DES SCIENCES (2021).
- [8] MOUDAM OMAR. Elaboration de nouveaux complexes de cuivre(I) à propriétés électroniques originales. Thèse de Doctorat : chimie de Coordination et Organométallique : Université Paul Sabatier Toulouse III (2007).
- [9] S. DAOUDI, F. HANICHE, 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 MAMMERI-Tizi-Ouzou .
- [10] Astuce. Chimie organométallique ; Ed. EDP. Science, ASTR 05, 547.
- [11] Stinic Z. Curcumin, a compound from natural sources, a true scientific challenge—a review. Plant Foods for Human Nutrition, 72(1) (2017) 1-12.
- [12] Aggarwal, B. B., Surh, Y. J., & Shishodia, S. The molecular targets and therapeutic uses of curcumin in health and disease. Springer Science & Business Media. Vol. 595 (2007).
- [13] Sazaki J. Curcumin biosynthesis, medicinal uses and health benefits. New York : Nova Science Publishers, Inc (2012).
- [14] Wanninger, S., Lorenz, V, Subhan, A, & Edelmann, F. T. Metal complexes of curcumin—synthetic strategies, structures and medicinal applications. Chemical Society Reviews, 44(15) (2015) 4986-5002.

- [15] A. Allegra, V. Innao, S. Russo, D. Gerace, A. Alonci, C. Musolino. Anticancer activity of curcumin and its analogues: preclinical and clinical studies. *Cancer Invest.* 35 (2017) 1-22.
- [16] Subhan, M. A., Alam, K., Rahaman, M. S., Rahman, M. A., & Awal, M. R. 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) (2014) 97-109.
- [17] Xu-JieShen, Li-ping Xiao and Ru-Ren Xu *Acta Cryst. E* 61. (2005) 1185-1187.
- [18] E. Coropceanu, L. Croitor, M. Gdaniec, B. Wicher, F. Fonar; *Inorganica Chimica Acta*, 362 (2009) 362.
- [19] M. Ledochowski, B. Widner, C. Murr; B. Sperner-Unterweger, D. Fuchs; *Scandinavian Journal of Gastroenterology*, 36 (2001) 367-71.
- [20] M. Gomberg and W.E. Bachmann. "p-Bromobiphenyl" . *Organic* (1941).
- [21] Z. TOUILEB, Synthèse, caractérisation et comportement électrochimique de complexes de Cu(II) et Ni (II) avec des ligands bidentates, Mémoire de master, Université Mouloud MAMMERI-Tizi-Ouzou, FACUTLITE DES SCIENCES (2016).
- [22] H. Bougherra, O. Berradj, A. Adkhis, T. Amrouche, *Journal of Molecular Structure*. Volume 1173 ELSEVIER, (2018) 280-290.
- [23] A. A. Osunlaja, Synthesis, physico-chemical and antimicrobial properties of Co(II), Ni(II) and Cu(II) mixed-ligand complexes of dimethylglyoxime - Part I. *African Journal of Biotechnology* Vol. 8 (1) (2009) 004-011.
- [24] Moamen S. Refat , *Spectrochimica Acta Partie A: Spectroscopie moléculaire et biomoléculaire*. Volume 105, ELSEVIER (2013), pages 326-337.
- [25] E. H. Ismail et al. Synthesis and Characterization of some Ternary Metal Complexes of Curcumin with 1,10-phenanthroline and their Anticancer Applications, *JOURNAL OF SCIENTIFIC RESEARCH*, *J. Sci. Res.* 6 (3) (2014) 509-519.
- [26] N. Raman, J. Dhavethu Raja et A. Sakthivel, *Journal of Chemical Sciences* volume 119 (2007) pages 303–310.
- [27] Ekamparam Akila et al. , Synthesis, Spectroscopic Characterization and Biological Evaluation Studies of Mixed ligand Schiff base with Metal (II) Complexes Derived from o-phenylenediamine, Department of Chemistry, Periyar University, Salem-11, Tamilnadu, India , *Che Sci Rev Lett*, 1(4) (2012) 181-194.
- [28] Y. Bayeh, A. Abebe, M. Thomas, et W. Linert, *Journal of Transition Metal Complexes* Vol. 2 (2019), Article ID 236072, p.6.

- [29] Atakilt Abebe et al., Copper(II) mixed-ligand complexes containing 1, 10-phenanthroline, adenine and thymine: Synthesis, characterization and antibacterial activities. *Chemistry International* 3(3) (2017) 23.
- [30] N.Zhang, Y.Fan, Z.Zhang, J.Zuo, P.Zhang, Q.Wang, S.Liu, C.Bi, *Inorganic Chemistry Communications*. Volume 22, ELSEVIER (2012), Pages 68-72.
- [31] Afraa Saber Shehab et al, Synthesis and Characterization of Some Metal Complexes with Mannich Bases Derived from Saccharin and Study their Biological Activity, *Diyala Journal For Pure Science*. Volume 13, Issue 2 - part 3 (2017) Pages 32-46
- [32] Skoog, et al. *Principales of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, (2007) 169.
- [33] 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).
- [34] P.RABINDRA. R, A. MOHAN, R, Synthesis and characterization of mixed ligand complexes of bio-metals with pyrimidine nucleoside (uridine) and amino acids, (2000).
- [35] Tidjani-Rahmouni, N, El Houda Bensiradj, N, Safia Djebbar, Oussini Benali-Baitich, Synthesis, characterization, electrochemical studies and DFT calculations of amino acids ternary complexes of copper(II) with ionitrosoacetophenone. Biological activities.
- [36] O. Berradj et al. / *Journal of Molecular Structure* 1131 (2017) 266-274.
- [37] H. BOUGHERRA et al. *J.Chem.Pharm.Res*, 10 (4): (2018) 93-103.
- [38] K.K.NARANG, V.P.SINGH and D.Bhattacharya, *Transition Met Chem*. 22 (1997) 333-337.
- [39] F. A. Anderson, K.A.Jensen; *J Mol Struct* 60 (1980) P168.
- [40] Xue-Zhou Z, Teng, J, Wang, I, Hao, Y, Sui, Z, Ping, Z, Interaction de la curcumine avec les ions Zn et Cu basée sur l'expérience et calcul théorique. (2010).
- [41] O.BERRADJ, Synthèse et caractérisation des complexes de Co(III) et de cuivre(II) avec la diméthylglyoxime et des composés organiques aminés, Thèse de doctorat ES-SCIENCE, Faculté des sciences, Université M. MAMMERRI- Tizi-Ouzou (2018).
- [42] S. C. Nayak, P. K. Das, K. K. Sahoo, *Anal. Appl. Pyrolysis*, 70 (2003) 69.
- [43] A. Adkhis, O. Benali-Baitich, M. A. Khan, G. Bouet, *Met.Org.Chem*, 30 (2000) 18.
- [44] H. Bougherra, O Berradj and A Adkhis, *J. Chem. Pharm. Res*. 10(4): (2018) 93-103.
- [45] R.Mokhtari, A. Adkhis, O. Berradj, F.Michaud, R. Rousselin, S. Top, Synthesis spectroscopic, and X-Ray structural study of aqua-bis(thymine-N¹, N⁴)-ethylenediamine

copper(II)dehydrate [Cu(Thym)₂(en)(H₂O)₂H₂O, Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 47, 6 (2017) 841-844.

[46] A. Adkhis, Synthèse et caractérisation des complexes mixtes dioximato de cobalt(II) avec des acides aminés, Thèse de Doctorat, chimie des matériaux USTHB, (2004).

[47] R. Mokhtari, Synthèse et caractérisation des complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, Mémoire de magister : Chimie de l'environnement, UMMTO, (2012).

[48] M.S. Masoud, M.F.Amira, A.M.Ramadan, G.M.El-Ashry, J SpectrochimActa, 69 (2008) 230-238.

[49] H.Bougherra, Synthèse et caractérisation des complexes de cuivre(II) avec la diméthylglyoxime, une série d'acides aminés, les bases puriques et l'orthophénylènediamine. Application biologique. Doc : chimie : UMMTO, (2018).

ANNEXES

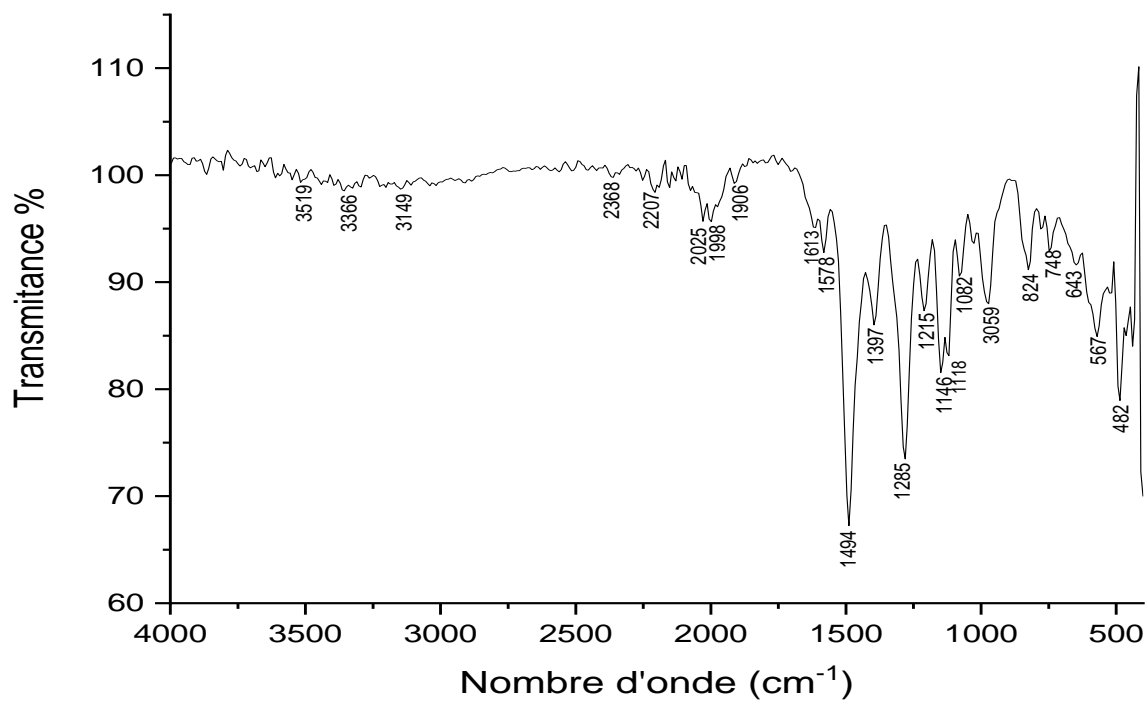


Figure IV.11: Spectre infrarouge de [Cu(Trp)(Cur)]

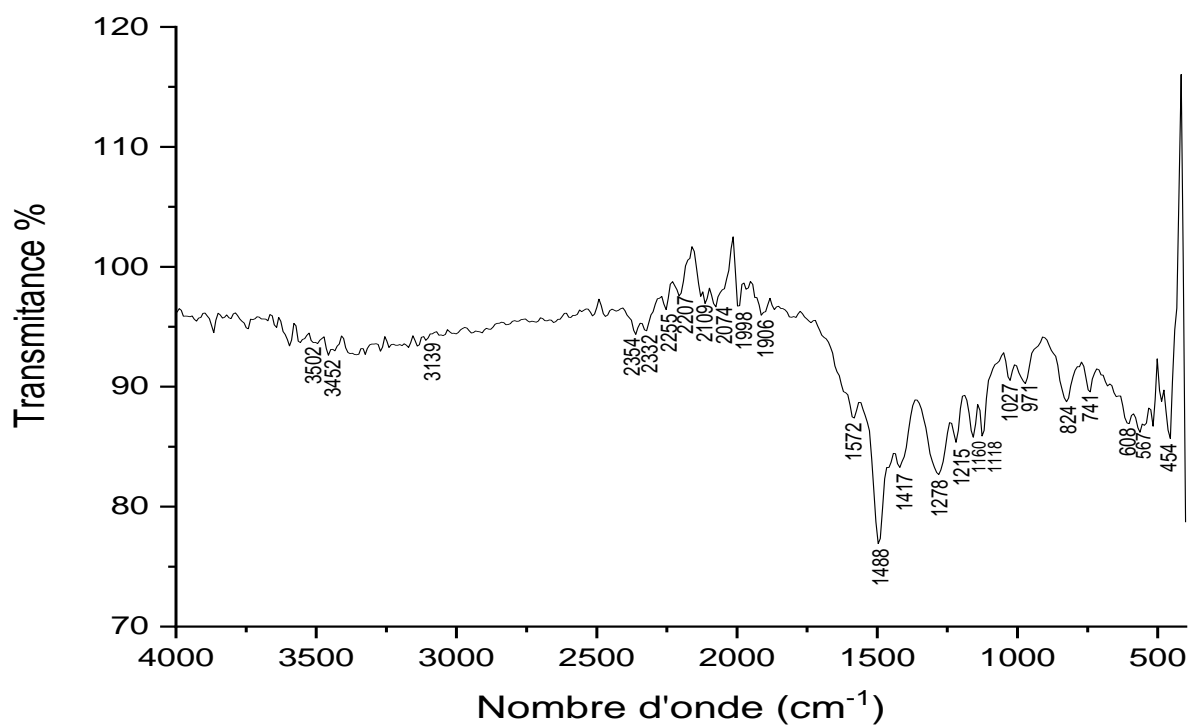


Figure IV.12: Spectre infrarouge de [Ni(Trp)(Cur)₂]

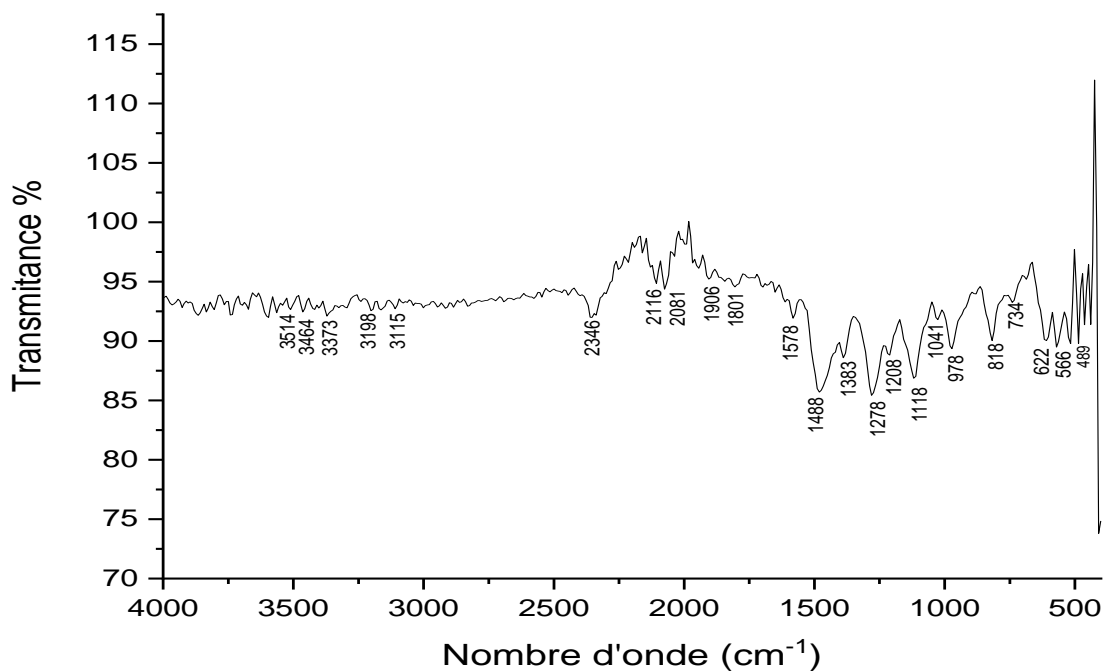


Figure IV.13: Spectre infrarouge de [Cu(Cur)(Br-Ani)]

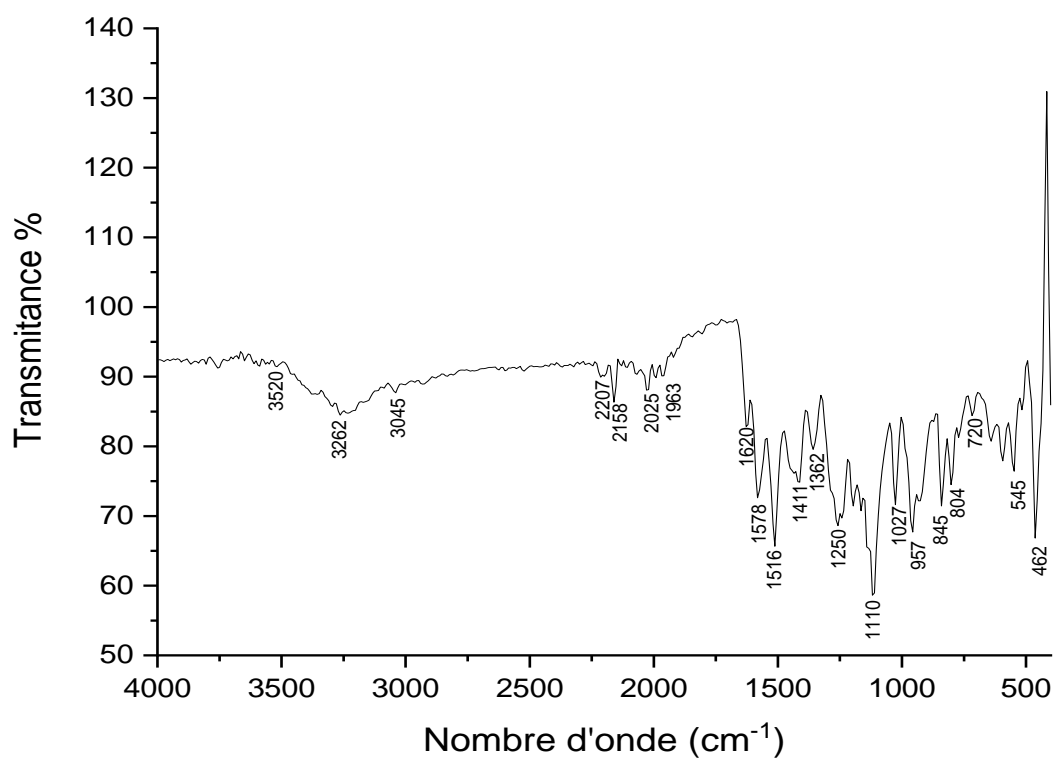


Figure IV.14: Spectre infrarouge de [Ni(Cur)(Thym)]

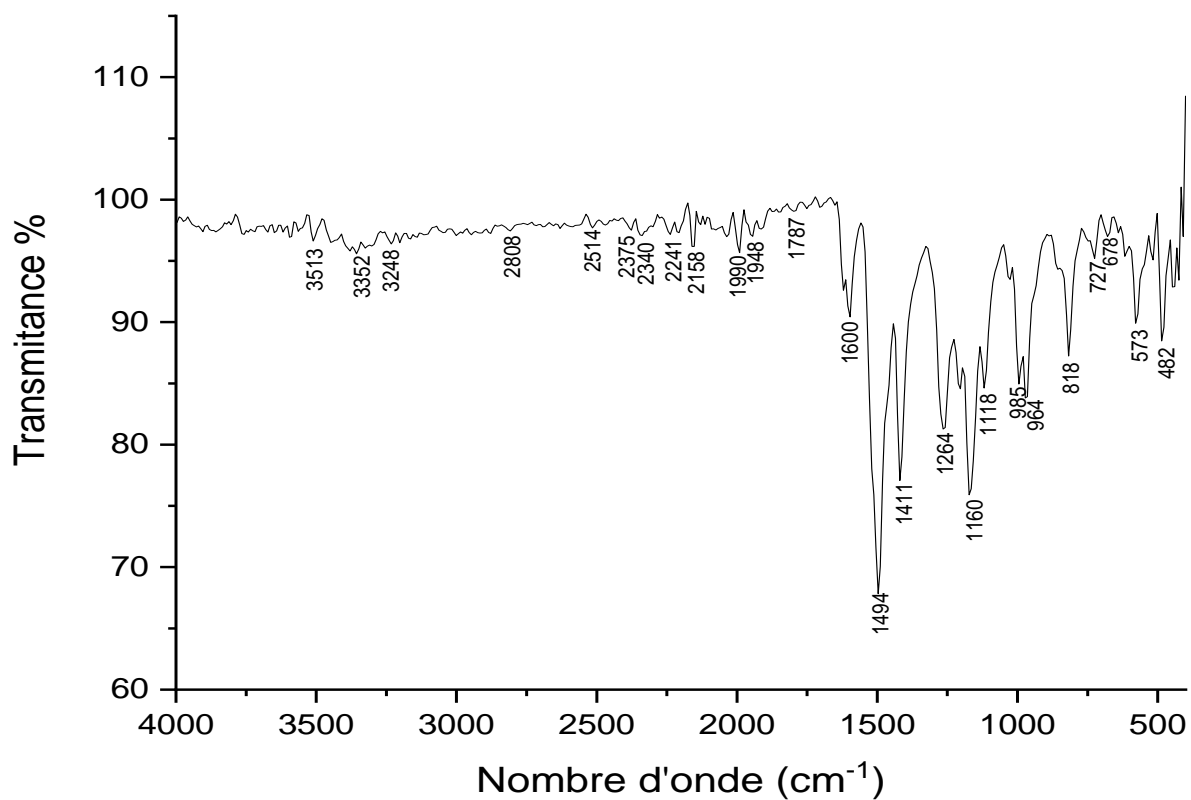


Figure IV.15: Spectre infrarouge de [Cu(OPD)(Cur)]

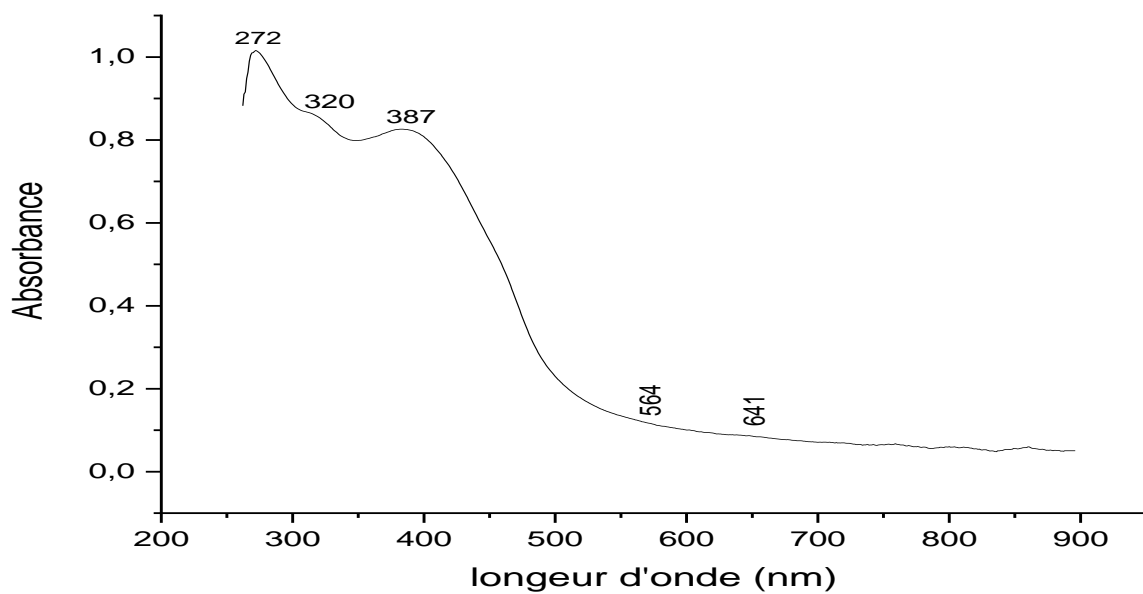


Figure IV.16: Spectre d'absorption électronique de [Cu(Cur)₂(H₂dmg)]

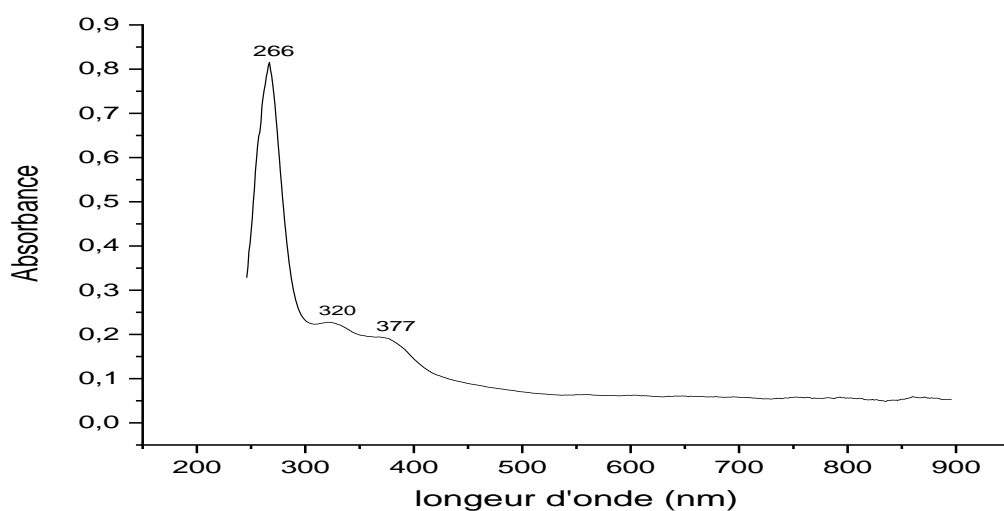


Figure IV.17: Spectre d'absorption électronique de $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2(\text{Cur})]$

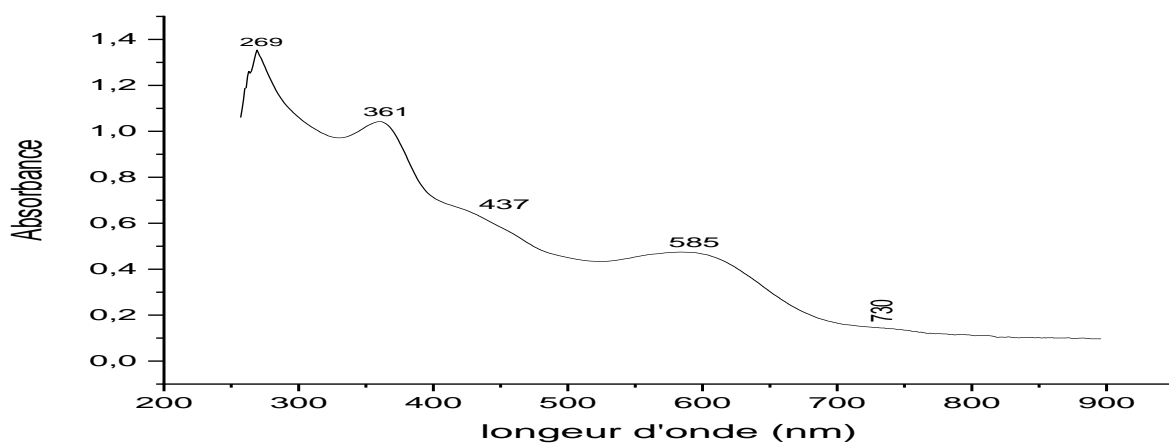


Figure IV.18: Spectre d'absorption électronique de $[\text{Cu}(\text{Trp})(\text{Cur})]$

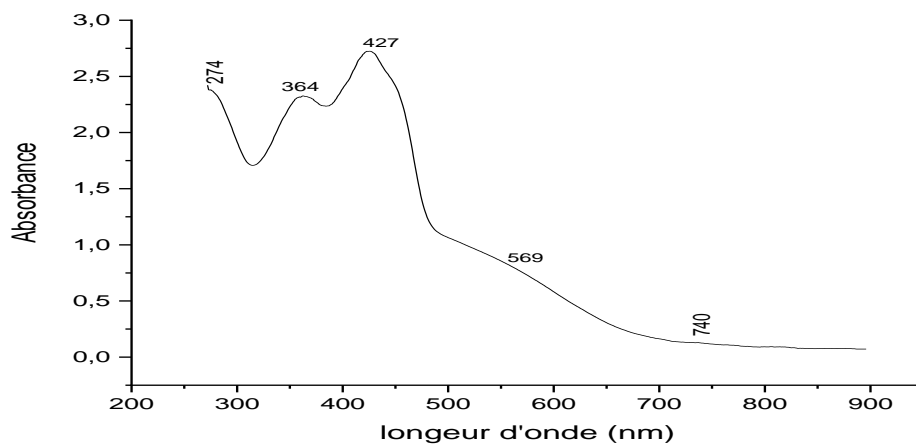


Figure IV.19: Spectre d'absorption électronique de $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{Cur})_2]$

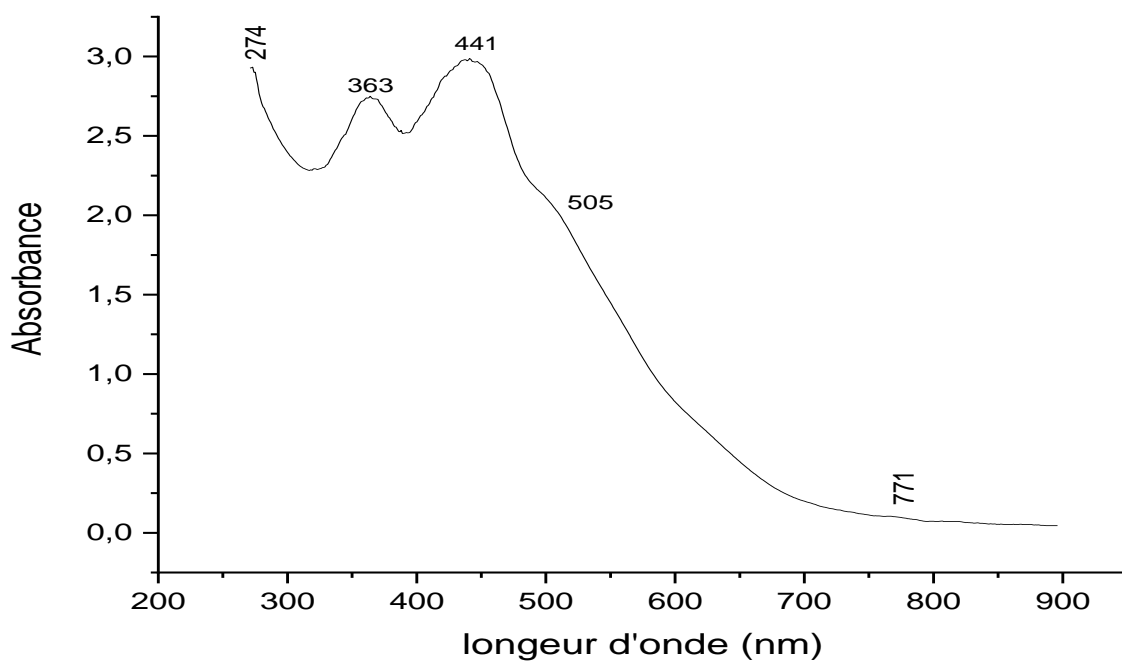


Figure IV.20: Spectre d'absorption électronique de [Cu(Cur)(Br-Ani)]

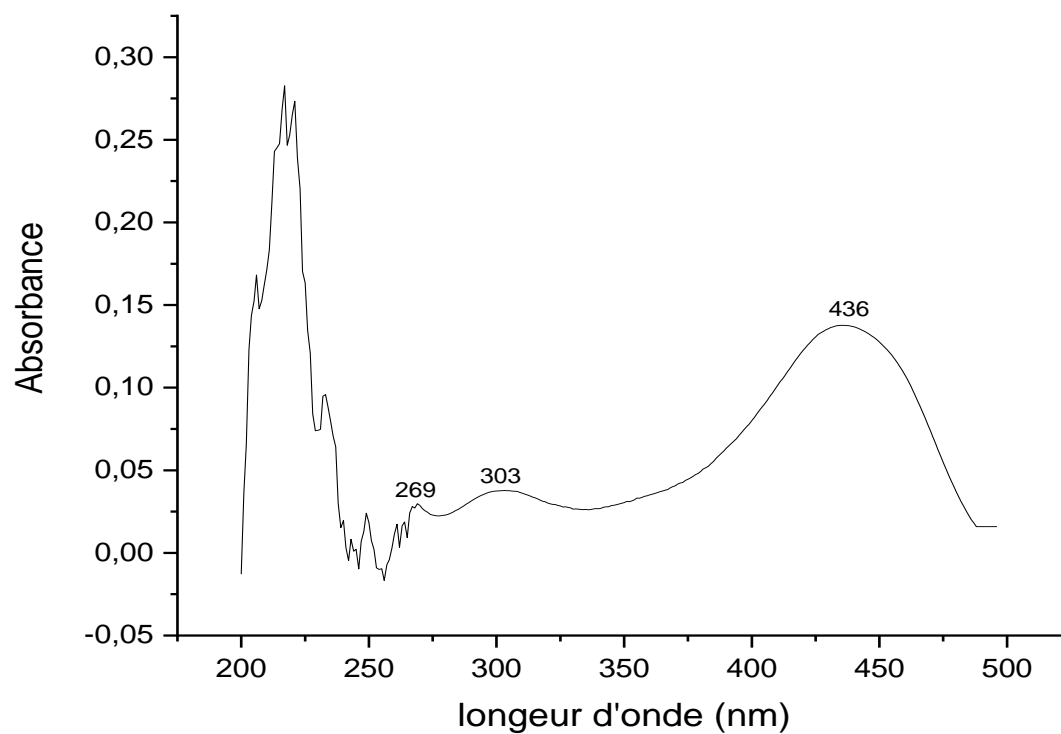


Figure IV.21: Spectre d'absorption électronique de [Ni(Cur)(Thym)]

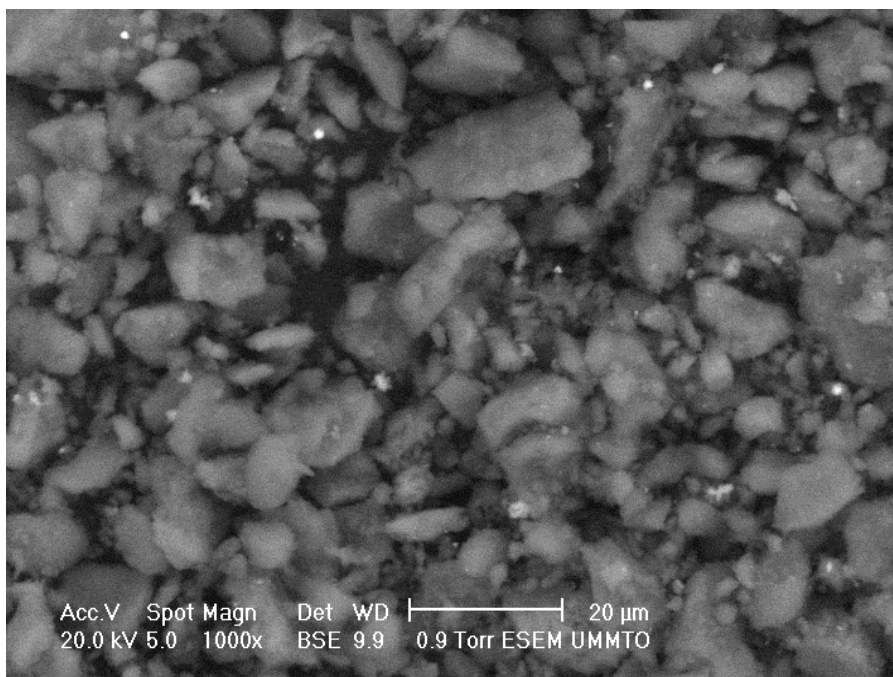


Figure IV.22: Micrographie de $[\text{Cu}(\text{Cur})_2(\text{H}_2\text{dmg})]$

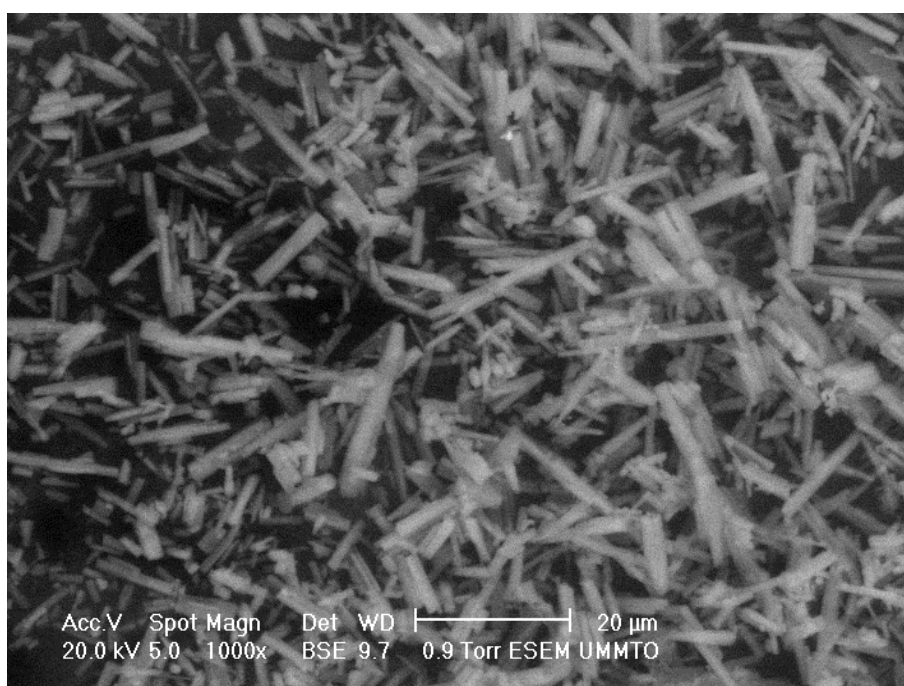


Figure IV.23: Micrographie de $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2\text{Cur}]$

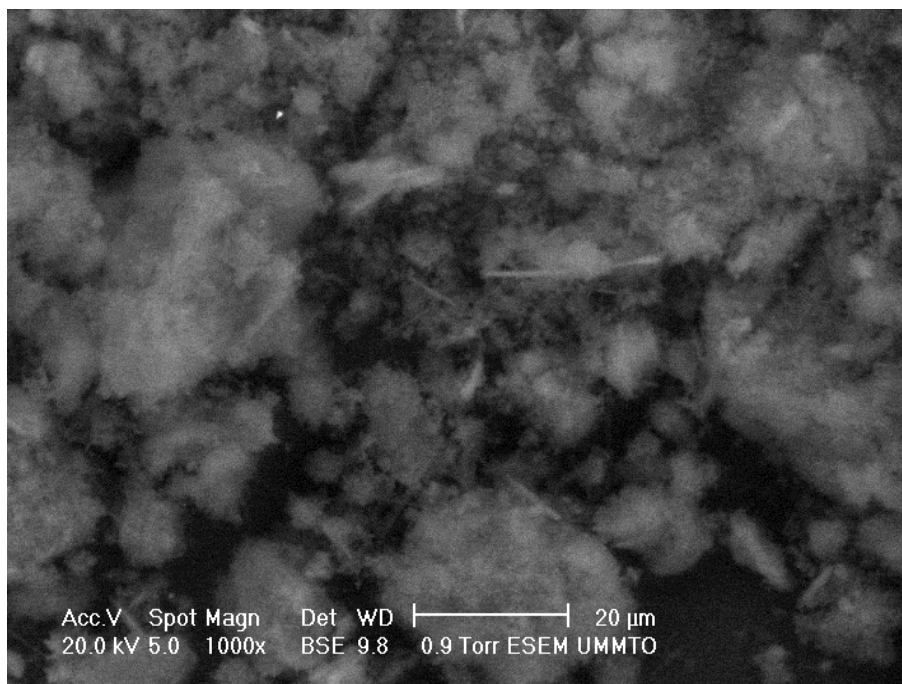


Figure IV.24: Micrographie de $[\text{Ni}(\text{Trp})(\text{Cur})_2]$

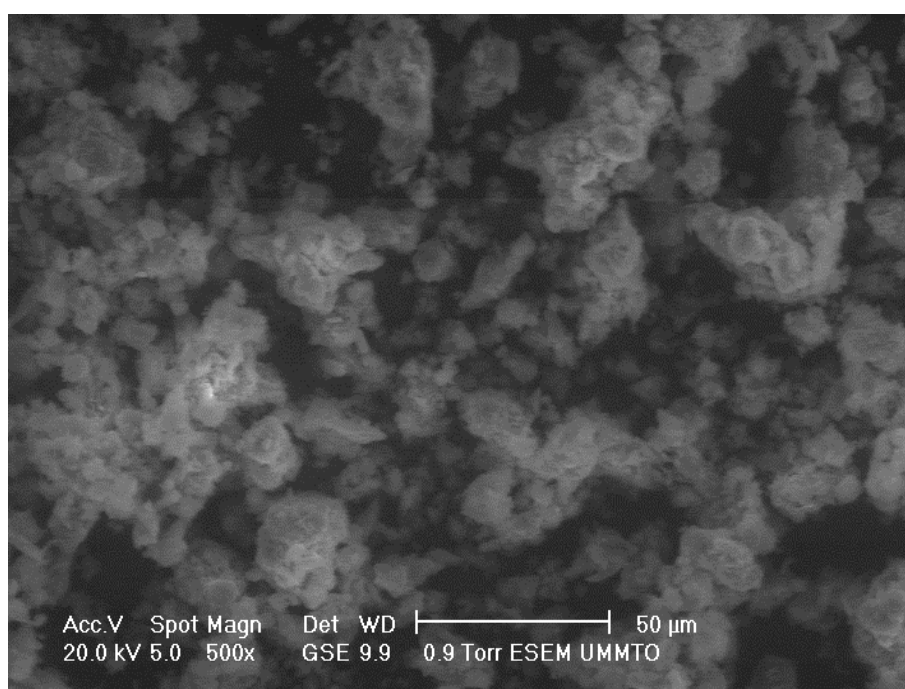


Figure IV.25: Micrographie de $[\text{Cu}(\text{OPD})(\text{Cur})]$

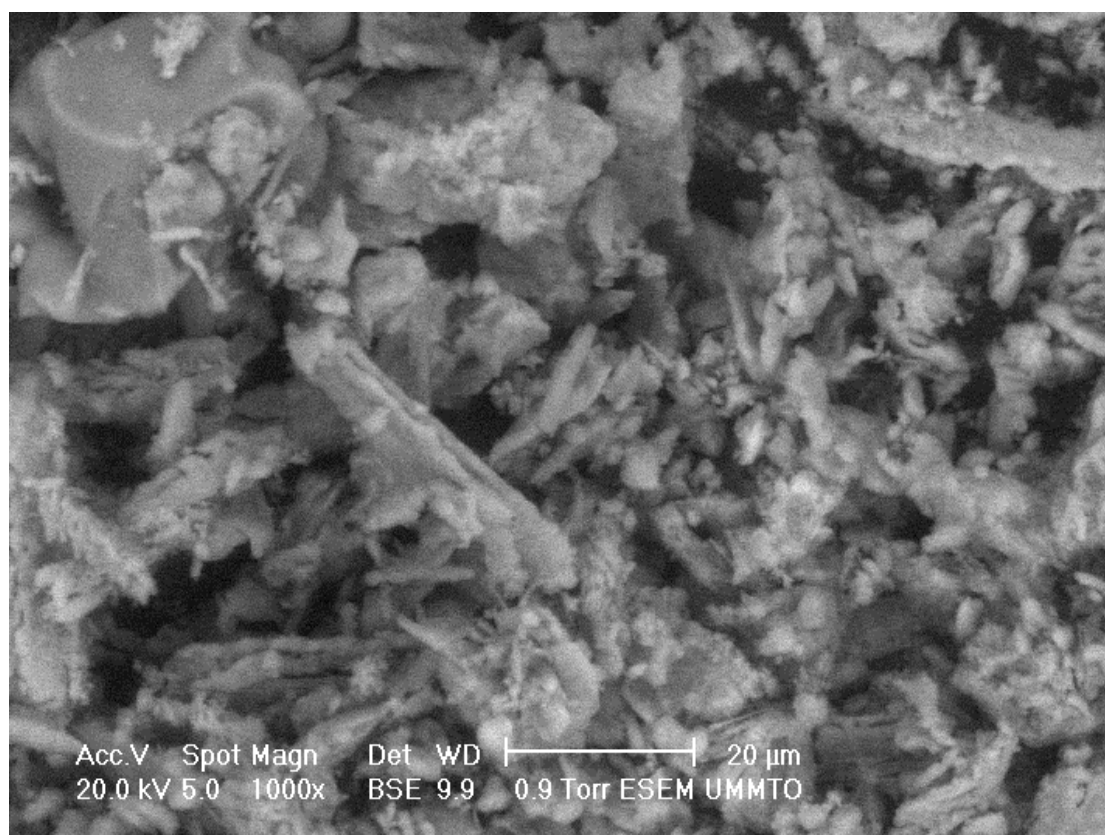


Figure IV.26: Micrographie de $[\text{Ni}(\text{Cur})(\text{Br-Ani})_2]$

Résumé

Ce travail a fait l'objet d'une synthèse de complexes mixtes de Cu (II) et de Ni (II) avec la curcumine en tant que ligand principal et la diméthylglyoxime, l'ortho-phénylènediamine, le bromoaniline, le tryptophane et la thymine en tant que ligands secondaires. Les complexes obtenus sont sous forme de poudres stables à température ambiante, solubles dans le DMSO et sont non électrolytes. Le point de fusion est supérieur à 350°C pour la majorité des complexes. Tous les produits synthétisés sont étudiés et caractérisés par différentes méthodes physicochimiques : la conductivité, point de fusion et la spectroscopie infrarouge et UV-vis ainsi que l'activité antioxydante. L'analyse spectroscopique IR et UV-vis a révélé que les complexes adoptent soit une géométrie octaédrique, tétraédrique ou plan carré. Tous les ligands sont liés aux cations métalliques Cu(II) et Ni(II) par l'intermédiaire des atomes d'azote et d'oxygène. L'activité anti oxydante des complexes à la curumine révèle que la plus part des complexes sont de bons antioxydants avec des valeurs de IC₅₀ qui varient entre 0.05–0.5 mol/l.

Mots clés : Complexes, métaux de transition, curcumine, diméthylglyoxime, orthophénylènediamine, tyamine, DPPH.

Abstract

In this work, mixed complexes of Cu(II) and Ni(II) with curcumin as the primary ligand and dimethylglyoxime, ortho-phenylenediamine, bromoaniline, tryptophan and thymine as secondary ligands were synthesised. The complexes obtained are stable powders at room temperature, soluble in DMSO and are non-electrolytic. The melting point is above 350°C for most of the complexes. All the synthesised products are studied and characterised by different physicochemical methods: conductivity, melting point, infrared and UV-visible. The antioxidant activity is also studied. IR and UV-vis spectroscopic analysis revealed that the complexes adopt either octahedral, tetrahedral or square planar geometry. All the ligands are bound to the cations Cu(II) and Ni(II) via the nitrogen and oxygen atoms. The anti-oxidant activity of curumin complexes reveals that most of the complexes are good antioxidants with an Ic₅₀ that varies between 0.05–0.5 mol/l.

Key words: Complexes, transition metals, curcumin, dimethylglyoxime, orthophenylenediamine, tyamine, DPPH.