

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
SPECIALITE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

**Etude de complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II) et Co(III)
avec la
curcumine et l'histidine**

Présenté par :
HOCINI Farida

Soutenu publiquement, le 26 / 09 / 2018, devant le Jury composé de :

Mr. KADOUICHE Slimane	MCA	UMMTO	Président
Mr. ADKHIS Ahmed	Pr	UMMTO	Encadreur
Mr. BERRADJ Omar	MCB	UMMTO	Examineur
Mme. KHALDI Nassima	MAA	UMMTO	Examinatrice

Remerciements

Je remercie tout d'abord DIEU le tout puissant de m'avoir donné la santé

La patience, la puissance et la volonté pour réaliser ce mémoire.

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.

Je tiens particulièrement à remercier mon promoteur, Monsieur le professeur Ahmed ADKHIS à l'UMMTO, je le remercie pour sa disponibilité, pour sa grande patience, ses pertinents conseils et pour les efforts qu'il a consenti durant la réalisation de ce mémoire.

Je remercie Monsieur Slimane KADOUCHE Maitre de Conférences à l'UMMTO, pour avoir accepté de présider ce jury et d'avoir examiné ce manuscrit.

Je remercie également Madame KHALDI Nassima Maitre Assistante à l'UMMTO, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes plus sincères remerciements à Monsieur BERRADJ Omar Maitre de Conférences à l'UMMTO, à qui je fais l'honneur de juger ce travail en tant que examinateur.

Je suis extrêmement reconnaissante aux membres du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM), tout particulièrement Mademoiselle W. BOUDHANE et les membres du laboratoire d'électrochimie pour leur serviabilité.

Ces remerciements vont aussi destinés au corps administratif de la Faculté des sciences pour leur accueil, leur gentillesse et leur aide.

Sans oublier le responsable de laboratoire toxicologie et la technicienne de laboratoire de Bio Médical UMMTO pour nous avoir permis de réaliser les analyses IR.

Dédicaces

Je dédie mon travail à :

*Mon très cher papa et ma très chère maman, qui ont
toujours cru en moi, à travers leur amour et leur affection.
Mes chères sœurs et leurs époux, mes chers frères et leurs
épouses
pour leur soutien constant, et leurs innombrables sacrifices.
Sans vous je ne serais pas arrivée jusqu'ici. Recevez pour
cela ma profonde gratitude*

Mes neveux et nièces chacun par son nom

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

Liste des Abréviations et symboles

C°	Degré Celsius
cm	Centimètre
Co (NO₃)₂ 6H₂O	Nitrate de cobalt hexahydraté
Cur	Curcumine
Cu(NO₃)₂ 3H₂O	Nitrate de cuivre trihydraté
DMSO	Diméthylsulfoxyde
g	Gramme
h	Heure
His	Histidine
IR	Infrarouge
L-M :	Ligand métal
M	Mole par litre
mmol	Millimole
ml	Millilitre
NaOH	Hydroxyde de sodium
Ni(NO₃)₂6H₂O	Nitrate nickel hexahydraté
pH	Potentiel d'hydrogène
R	Rendement
S	Siemens
s	Secondes
T	Température
UV	Ultraviolet
Vis	Visible
Λ	Conductivité molaire
λ	Longueur d'onde
v	Vibration d'élongation cm⁻¹
δ	Vibration de déformation

Liste des figures :

Figure I.1 : Curcuma longa, Rhizome et poudre de curcuma	3
Figure I.2 : La curcumine, ingrédient actif de la plante curcuma long	4
Figure I.3 : les différentes structures de la curcumine	5
Figure I.4 : Usage traditionnel de la curcumine	6
Figure I.5 : Structure de l'histidine	8
Figure II.1: Dispositif de synthèse des complexes	14
Figure II.2 : Dispositif expérimental de synthèse des complexes de cobalt(III)	15
Figure II.3 : Dispositif expérimentale de filtration des complexes.....	15
Figure III.1: Spectre IR de la curcumine	26
Figure III.2: Spectre IR de l'histidine.....	27
Figure III .3 : Spectre IR du complexe [Ni(Cur) ₂]	28
Figure III.4: Spectre IR du complexe [Cu(Cur) ₂]	28
Figure III.5: Spectre IR du complexe [Co(Cur) ₂]	29
Figure III.6: Spectre IR du complexe [Co(Cur) ₃]	30
Figure III.7: Spectre IR du complexe [Ni(His) ₂]	31
Figure III.8: Spectre IR du complexe [Cu(His) ₂]	31
Figure III.9: Spectre IR du complexe [Co(His) ₂]	32
Figure III.10: Spectre IR du complexe [Ni(Cur)(His)]	33
Figure III.11: Spectre électronique de la curcumine	35
Figure III.12: Spectre électronique de l'histidine	35
Figure III.13: Spectre électronique du complexe [Co(cur) ₂]	36
Figure III.14: Spectre électronique du complexe [Co(cur) ₃]	36
Figure III.15: Spectre électronique du complexe [Co(His) ₂]	37
Figure III.16: Spectre électronique du complexe [Cu(cur) ₂]	37
Figure III.17: Spectre électronique du complexe [Cu(His) ₂]	38
Figure III.18: Spectre électronique du complexe [Ni(Cur) ₂]	38

Figure III.19: Spectre électronique du complexe [Ni(Cur)(His)]	39
Figure III.20: Spectre électronique du complexe [Ni(His) ₂]	39

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Classification des acides aminés	8
Tableau I.2: Propriétés physico-chimique de l'histidine	8
Tableau I.3: Propriétés chimique de cuivre	10
Tableau I.4: Propriétés chimique de nickel	11
Tableau I.5: Propriétés chimique de cobalt	12
Tableau II.1: Réactifs utilisés lors de la synthèse	16
Tableau III.1: Solubilité des complexes synthétisés	22
Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques des complexes	23
Tableau III.3: Principales bandes d'absorption infrarouge des ligands et de leurs complexes.....	25
Tableau III.4: Données des spectres d'absorption électroniques des complexes	34

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I	
Synthèse bibliographique	
I.1. Aperçu théorique sur les ligands.....	3
I.1.1.Introduction.....	3
I.1.2 Le curcuma	3
I.1.3. La curcumine	4
I.1.3.1. Origine	4
I.1.3.2 . Structure de la curcumine.....	5
I.1.3.3. Propriétés physico-chimiques	5
I.1.3.4. Propriétés spectrales	5
I.1.3.5. Propriétés biologiques	6
I.1.4. Acides aminés	7
I.1.4.1. Définition	7
I.1.4.2. Propriétés biologiques	7
I.1.4.3. Classification	7
I.1.4.4. Histidine	8
I.1.4.4.1. Structure	8
I.1.4.4.2. Propriétés physico-chimique	8
I.1.4.4.3. Propriétés spectrales	9
I.1.4.4.4. Propriétés biologiques	9
I.2. Aperçu théorique sur les complexes métalliques	9
I.2.1. Métaux de transition	9
I.2.1.1. Cuivre	10
I.2.1.2. Nickel	11
I.2.1.3. Cobalt	11
I.2.2. Complexes.....	12

Chapitre II Techniques expérimentales

II.1. Appareillages et techniques analytiques	14
II.1.1. Dispositif de synthèse des complexes Cu(II), Co(II) et Ni(II)	14
II.1.2. Dispositif de synthèse des complexes du Co(III)	15
II.1.3. Filtration	15
II.1.4. Réactifs utilisés	16
II.1.5. Méthodes d'analyse et de caractérisation des complexes	16
II.1.5.1. Analyse conductimétrique	16
II.1.5.2. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (IR)	17
II.1.5.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	18

Chapitre III Synthèse et caractérisation des complexes

III.1. Synthèse des complexes	19
III.2. Propriétés physiques et analytiques des complexes.....	21
III.3. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques.....	24
III.3.1. Spectrophotométrie infrarouge	24
III.3.1.1. Etude du spectre IR de la curcumine.....	26
III.3.1.2. Etude du spectre IR de l'histidine	27
III.3.1.3. Etude des spectres IR des complexes à la curcumine	27
III.3.1.4. Etude des spectres IR des complexes à l'histidine.....	30
III.3.1.5. Etude du Spectre IR du complexe mixte [Ni(Cur)(His)]	32
III.3.2. Spectrophotométrie UV Visible.....	33
III.3.2.1. Etude des spectres électroniques des ligands	35
III.3.2.2. Etude des spectres électroniques des complexes	36
Conclusion générale	40

Introction générale

Introduction générale

Alfred Werner un chimiste alsacien est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination [1]. La chimie des complexes a fait l'objet de recherche, les complexes les plus étudiés sont ceux de métaux de transition grâce à leurs larges domaines d'applications biologique et environnementale. Beaucoup d'attention a été prêtée ces dernières années aux études des complexes de métaux de transition à ligands mixte [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) 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 [3].

Les composés organiques liés aux métaux sont connus pour avoir des activités potentielles dans les domaines biologique, analytique, catalytique, microbien, insecticide, ils sont également des facteurs de croissance, des additifs alimentaires, des inhibiteurs de tumeur [4]. Parmi les composés organiques, la curcumine, composante bioactive jaune du curcuma, elle est connue pour avoir une activité médicinale, cette molécule a fait l'objet de plusieurs recherches dans le domaine de la biologie, de la médecine et de la pharmacologie [4].

Les complexes de ligands mixtes contenant des acides aminés comme ligand sont des modèles biomimétiques potentiels pour l'interaction des protéines métalliques. La recherche a montré des progrès significatifs dans l'utilisation de complexes de métaux de transition comme médicaments pour traiter plusieurs maladies humaines [2]. Parmi les complexes, ceux avec les acides aminés. Par ailleurs, l'histidine qui joue un rôle important dans de nombreux composés bioactifs et d'intérêt pharmacologique. Il agit comme donneur/accepteur de protons et agent de transfert de charge et est lié aux ions métalliques de la coenzyme B12 [2].

Bien que de nombreux complexes de métaux de transition avec la curcumine ont été publiés, notre étude bibliographique nous a permis de constater que très peu de travaux ont été réalisés sur la synthèse des complexes mixtes de métaux de transition avec les ligands curcumine et histidine.

De ce fait, il nous a semblé intéressant de synthétiser et d'étudier ces nouveaux complexes mixtes de Cu(II), Ni(II), Co(II) et Co(III) avec la curcumine et l'histidine.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, ce travail est présenté en trois chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique.
- Le deuxième chapitre comporte les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des complexes.
- Le troisième chapitre renferme la synthèse et la caractérisation de ces complexes.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Synthèse bibliographique

I.1. Aperçu théorique sur les ligands

1.1.1. Introduction

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 [5].

I. 1.2. Le curcuma

Curcuma longa L (**figure I.1**), encore appelé turmeric par les anglo-saxons, est une plante tropicale de la famille des Zingibéracées originaire du sud-est asiatique [6]. La plante mesure jusqu'à 60-90 cm de hauteur. Les feuilles sont grandes (30-40 cm) de longueur et (10-15 cm) de largeur avec la nervure médiane proéminente en dessous. Les fleurs sont jaune pâle et poussent dans des épis automnaux. La tige au dessus du sol est généralement courte et conique à la base, tandis que la partie souterraine est transformée en rhizome [7].



Figure I.1. *Curcuma longa*, Rhizome et poudre de curcuma.

I.1.3. La curcumine

I.1.3.1. Origine

La curcumine (curcumin en anglais) (**figure I.2**), est un composé polyphénolique d'origine végétale naturellement présent dans le curcuma [8]. IL est utilisé 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 [9]. 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 [7]. Plusieurs rapports montrent qu'il est non toxique pour les cellules normales et induit une toxicité sélective dans les cellules tumorales. En général, des doses allant de 0,2 à 8 g / jour de la curcumine se sont révélées non toxiques pour l'homme [10]. Au fil des ans, la curcumine a également trouvé son application en bioimagerie et en développement de biocapteurs [10].

La curcumine 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 [6].



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

I.1.3.2. Structure de la curcumine

La structure de la curcumine (1,7-bis [4-hydroxy 3-méthoxy phényl]-1,6-heptadiène-3,5-dione). La plupart des préparations de curcumine actuellement disponibles contiennent environ 77% de diferuloylméthane, 18% de diméthoxycurcumine et 5% de bisdéméthoxycurcumine [7].

La curcumine existe sous la forme cétonique dans les milieux basiques et la forme énolique dans un milieu acide et neutre qui est la forme cristalline la plus stable [11]. La curcumine peut potentiellement exercer un effet antioxydant à travers ses groupes phénoliques et dicétoniques et peut donc agir comme piègeur de radicaux libres. Cependant, il a été récemment démontré que les groupes hydroxyles phénoliques sont responsables du pouvoir antioxydant de la curcumine [7].

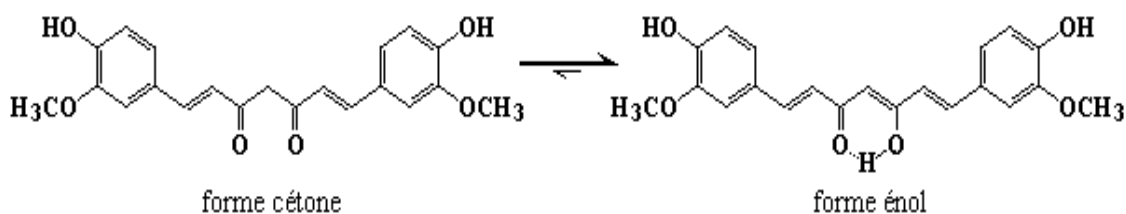


Figure I.3 : les différentes structures de la curcumine.

I.1.3.3. Propriétés physico-chimiques

La curcumine est une molécule polyphénolique, de formule brute $C_{21}H_{20}O_6$, dénommée par la nomenclature chimique comme un [1,7-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,6-heptadiene-3,5-dione] ou de manière plus concise diferuloylméthane. A pH neutre et acide, la curcumine se comporte comme un donneur de proton et à pH basique comme un donneur d'électron à l'origine de ses propriétés anti-oxydantes [9]. La curcumine est insoluble dans l'eau, de nature hydrophobe elle est soluble dans le méthanol, l'acétone, l'éthanol et les huiles. Elle est instable à pH basique, présente un poids moléculaire de 368,37 g/mol et un point de fusion de 183°C [11].

I.1.3.4. Propriétés spectrales

La curcumine en solution méthanolique présente une large absorption caractéristique UV-visible à environ 300-500 nm avec une bande d'absorption maximale à 424 nm, et une bande d'absorption faible à 262 nm tandis que dans le DMSO, la bande d'absorption maximale à 435 nm et une bande d'absorption faible à 268 nm [4].

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) [4].

I.1.3.5. Propriétés biologiques

La curcumine a été utilisée traditionnellement pour de nombreuses maladies (**figure I.4**) en raison de son large spectre d'activités pharmacologiques. Il a été démontré que la curcumine présente des activités antioxydantes, anti-inflammatoires et antimicrobiennes. Elle a également des activités hépatoprotectrices et néphroprotectrices, protège contre l'infarctus du myocarde et possède des propriétés hypoglycémiantes et antirhumatismales [7,12, 13].



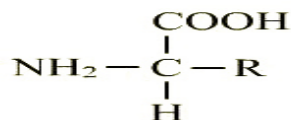
Figure I.4 : Usage traditionnel de la curcumine [14].

En outre, la curcumine possède une large gamme d'activités biologiques, elle est un bon antioxydant (la curcumine est dix fois plus antioxydant que la vitamine E), et inhibe la peroxydation lipidique qui joue un rôle important dans l'inflammation, les maladies cardiovasculaires et le cancer. Aussi, la curcumine agit comme un piègeur de radicaux libres. Elle protège l'hémoglobine de l'oxydation in vitro, la curcumine peut inhiber significativement la génération des espèces réactives de l'oxygène, comme les anions superoxyde, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [15,16, 17].

I.1.4. Acides aminés

I.1.4.1. Définition

Les acides aminés sont des petites molécules organiques, cristallisables, en majeure partie solubles dans l'eau. Ils portent sur leur carbone α des fonctions amines ($-\text{NH}_2$) et carboxylique (COOH), un hydrogène et un radical R, groupement organique qui diffère selon l'acide aminé [18, 19].



Formule générale des acides aminés

I.1.4.2. Propriétés biologiques

Les acides aminés sont des éléments essentiels des molécules biologiques. Ils jouent un rôle clé dans de nombreux mécanismes de réponse neurochimique, tels que la mémoire, le contrôle de l'appétit et la transmission de douleur. La perturbation de la régulation des acides aminés a été associée à de nombreux troubles tels que les maladies de Huntington, d'Alzheimer et de Parkinson [20, 21].

Ils jouent également des rôles essentiels dans l'assimilation de l'azote, le transport des organes, la synthèse des hormones, les mécanismes de défenses des plantes et bien sûr dans la synthèse des protéines. Même si les plantes peuvent contenir plus de 200 acides aminés différents, seuls 20 d'entre eux sont nécessaires pour la synthèse des protéines [18, 19].

I.1.4.3. Classification

Les α -amino acides à partir desquels toutes les protéines sont construites sont au nombre de vingt. Ils se différencient les uns des autres par la nature de leur chaîne latérale (R). Chaque acide aminé aura des propriétés chimiques particulières qui seront déterminées par les caractéristiques de sa chaîne latérale [20].

Le tableau suivant présente quelques acides aminés et leur classification :

Tableau I.1 : Classification des acides aminés

Aliphatiques	Hydroxylés/soufrés	Cycliques	Aromatiques	Basiques	Acides
Glycine	Sérine	Proline	Phénylalanine	Histidine	Acide
Alanine	Cystéine Thréonine		Tyrosine	Lysine	Aspartique
Valine	Méthionine		Tryptophane	Arginine	Acide
Leucine					Glutamique
Isoleucine					

I.1.4.4. Histidine

L'histidine (His) est l'un des 22 acides aminés qui entrent dans la composition des protéines. Dénommée par la nomenclature chimique (acide 2-amino-3-(1H-imidazol-4-yl) propanoïque). Comme tout acide aminé, l'histidine possède deux groupements fonctionnels : un groupe carboxyle (COOH) et un groupe amine (NH₂). Sa chaîne latérale a un caractère basique et comporte un cycle imidazole [2,22].

I.1.4.4.1. Structure

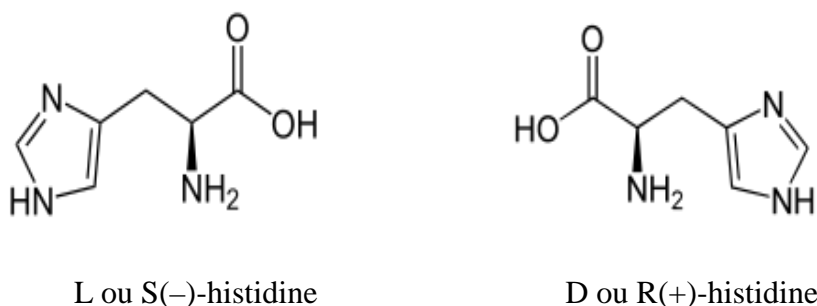


Figure I.5: Structure de l'histidine

I.1.4.4.2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de l'histidine sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : propriétés physico-chimique de l'histidine

Formule brute	Masse molaire	T° de fusion	Solubilité
C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	155,1546 g/mol	287 °C	Soluble dans l'eau à 25°C

I.1.4.4.3. Propriétés spectrales

Dans l'histidine ν NH_3^+ apparaît à 1560 cm^{-1} , les absorptions $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$ et $\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$ apparaissent respectivement à 1633 et à 1418 cm^{-1} [2].

I.1.4.4.4. Propriétés biologiques

L'histidine est un acide aminé essentiel uniquement pour les enfants (car il n'est pas synthétisé en assez grande quantité chez eux) chez l'adulte elle est généralement non essentiel, sauf dans certaines pathologies. Elle possède différentes fonctions au sein de l'organisme, essentiel durant la croissance, participe à éliminer les métaux lourds, indispensable à la synthèse de l'hémoglobine, entre dans la composition des enzymes pancréatiques qui digèrent les protéines, contribue à abaisser la pression sanguine, nécessaire à la synthèse des globules rouges et blancs [23].

I.2. Aperçu théorique sur les complexes métalliques

I.2.1. Métaux de transition

Un élément de transition est un élément qui forme un ou plusieurs ions stables avec des orbitales d incomplètes, Parmi les métaux de transition les plus abondant et les plus actifs dans le corps humain on peut citer le cuivre, le nickel et le cobalt [2]

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie:

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux des groupes I et II
- Ce sont des bons conducteurs thermiques et électriques
- Ils peuvent former des alliages entre eux
- On utilise rarement ces métaux sous forme pure
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre
- Ils possèdent des températures de fusion très élevées par rapport aux autres éléments. Leur température de fusion est liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement.
- Les métaux de transition possèdent de nombreux états d'oxydation, contrairement aux métaux des groupes 1 et 2 [24].

I.2.1.1. Cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, il appartient au groupe (IB) de la classification périodique des éléments. Un métal de transition ductile et malléable, de couleur rougeâtre, il possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique [25].

A l'état pur il est très résistant à la corrosion. Il possède une orbitale s occupée par un seul électron et la sous-couche d est totalement remplie, ce qui permet la formation de liaisons métalliques. En tant que troisième métal de transition le plus abondant et le plus actif dans le corps humain, le cuivre joue de nombreux rôles critiques dans divers processus biologiques [23, 26, 27].

En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : I et II. Il existe également une forme instable du cuivre(III) (plus rare). Le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, cependant, on découvre de plus en plus des complexes de Cu(II) ayant une coordinence cinq. Cette dernière correspond plus à une pyramide à base carrée. Le Cu(II) forme aussi des complexes octaédrique et tétraédrique [28].

Les complexes de Cu(II) possèdent une large gamme d'activité biologique et sont parmi les agents antiviraux les plus efficaces, anti tumoraux et agents anti-inflammatoire [5].

I.2.1.1.1. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : propriétés chimiques du cuivre

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

I.2.1.2. Nickel

Le nickel est un élément chimique de symbole Ni et de numéro atomique 28, métal de transition du bloc d, le plus léger du groupe 10. L'atome de nickel possède une configuration électronique, $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ [29].

Le nickel est un métal dense blanc argenté, plus dur et plus tenace que le fer. Il représente de 0,8 à 0,9 % de la croûte terrestre, et fait partie des groupes des minéraux non ferreux. Le nickel existe dans plusieurs états d'oxydation -1, 0, +2, +3, +4, son état d'oxydation le plus fréquent est le nickel (+2) dans les conditions environnementales normales.

L'étude de la chimie de coordination du nickel a suscité un intérêt considérable ces dernières années. Depuis, l'ion Ni(II) joue un rôle important dans le processus biologique et géochimique. L'ion Ni(II) de configuration d^8 a tendance à former des complexes de géométrie carrée-plane et octaédrique d'une grande stabilité. Le Ni(II) forme des sels avec presque tous les anions en solution aqueuses et en absence d'un ligand complexant fort, il existe sous forme d'un ion vert $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [26].

I.2.1.2.1. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du nickel sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : propriétés chimiques du nickel

Numéro atomique	Masse atomique	Masse volumique	Température de Fusion	Température d'ébullition	Configuration électronique	Isotopes
28	58,71 g.mol ⁻¹	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C	1453°C	2732 °C	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$	4

I.2.1.3. Cobalt

Le cobalt est l'élément chimique de numéro atomique 27, de symbole Co, métal blanc brillant, gris acier ou blanc argent à reflet rouge, assez cassant, assez peu malléable. Le cobalt est le premier métal de transition du groupe VIII-B, de configuration électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$. Ce métal de transition fait partie du groupe du fer. Il partage avec les deux autres membres du groupe VIII-B en l'occurrence, le fer et le nickel la caractéristique de pouvoir être ferromagnétique. Le cobalt est présent sous deux états d'oxydation +2 et +3.

Le cobalt est un élément essentiel pour les plantes et les animaux (comme vitamine B12), il est présent naturellement dans l'environnement: dans l'air, l'eau, la terre, les roches [26].

I.2.1.3.1. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cobalt sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.5: propriétés chimiques du cobalt

Numéro atomique	Masse atomique	Masse volumique	Configuration électronique	Température de Fusion	Température d'ébullition	Isotopes
27	58,9332 g.mol ⁻¹	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	1495 °C	2900 °C	1

I.2.2. Les complexes

Un complexe ou composé de coordination est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique central entouré d'ions ou de molécules appelés ligands ou d'agents complexants associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires, Le nombre de ligands fixés à l'atome métallique central (indice de coordination, valence coordinative ou coordinence) est un nombre entier qui fixe la géométrie du complexe ; il vaut le plus souvent 4 (géométrie plan carré ou tétraédrique) ou 6 (géométrie octaédrique). Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules sont soit neutres, soit chargés négativement (ou positivement) [25].

Formule générale d'un complexe mononucléaire

M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal)

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

l : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

- **Classification des complexes**

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions(ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Donc on peut distinguer :

- **Complexes monométallique (mononucléaire)**

Il s'agit des complexes contenant un seul ion métallique central.

- **Complexes polymétallique (polynucléaire):**

Ces complexes comportent deux ou plusieurs ions métalliques, on le désigne par les termes bimétalliques (bi nucléaire), tri métallique (tri nucléaire)...

Chapitre II

Techniques expérimentales

Techniques expérimentales

II.1. Appareillages et techniques analytiques

II.1.1. Dispositif de synthèse des complexes Cu(II), Co(II) et Ni (II)

Les complexes du Cu (II), CO(II) et Ni (II) ont été synthétisés en utilisant un montage expérimental (figure II.1) constitué d'une plaque chauffante avec agitateur magnétique pour maintenir la température de mélange réactionnel contenu dans un ballon, entre 40 et 50°C. Le ballon est surmonté par un réfrigérant pour éviter l'évaporation du solvant.

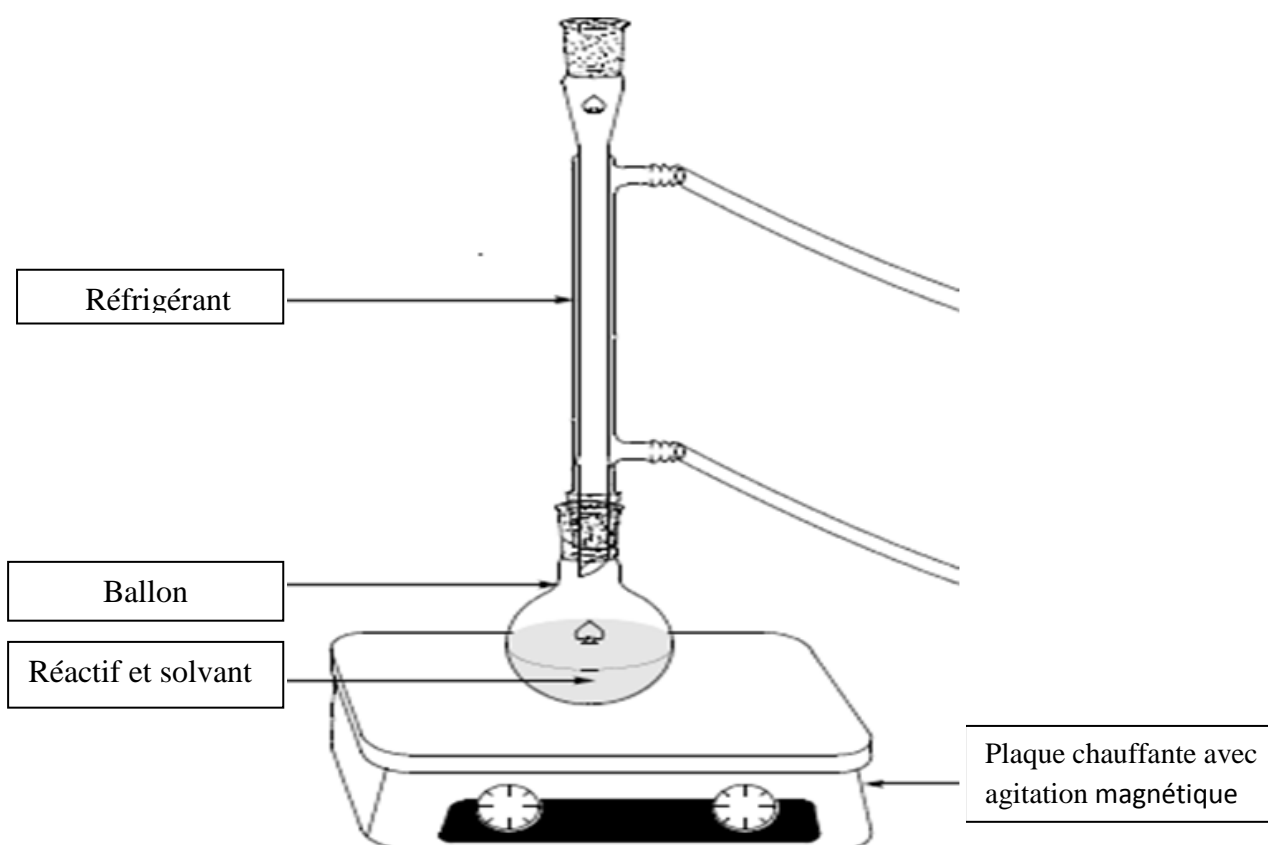


Figure II.1. Dispositif de synthèse des complexes

II.1.2. Dispositif de synthèse des complexes du Co (III)

Les complexes de cobalt (III) ont été synthétisés par une réaction de précipitation après agitation sous une atmosphère riche en oxygène dans le but d'oxydé le cobalt (II) en cobalt (III) (**figure II-2**)

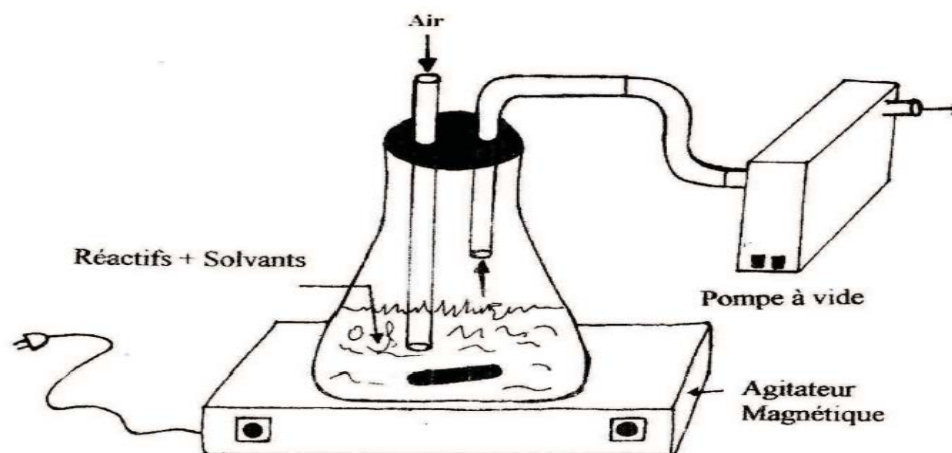


Figure II.2 : Dispositif expérimental de synthèse des complexes de cobalt(III)

II.1.3. Filtration

La filtration (**figure II.3**) est une méthode de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide.

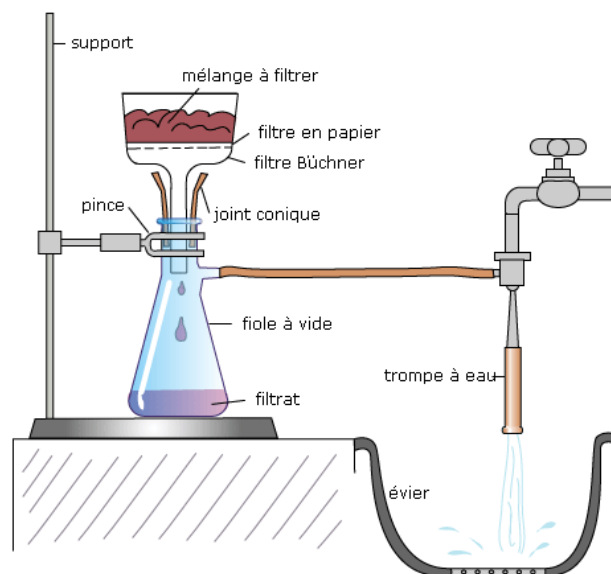


Figure II.3 : Dispositif expérimentale de filtration des complexes

II.1.4. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont décrits dans le tableau suivant.

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

Formule	Nom	Masse molaire g/mol	Etat physique	Couleur
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de cobalt hexahydraté	291,03	Sel	Move
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de nickel hexahydraté	290,81	Sel	Vert
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de cuivre trihydraté	241,60	Sel	Bleu
$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$	Curcumine	368,38	poudre	Orange
$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	Histidine	155,1546	poudre	Blanche

II.1.5. Méthodes d'analyse et de caractérisation des complexes

Pour déterminer et identifier les propriétés analytiques des complexes synthétisés, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées.

II.1.5.1. Analyse conductimétrique

La conductimétrie est une méthode de dosage basée sur les différences de conductivité des solutions. Le principe consiste à mesurer la résistance d'une solution située entre 2 plaques recouvertes de noir de platine. En fonction de la concentration des ions en présence, la solution aura une activité plus ou moins grande.

Définition de la conductivité

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 ionique ou neutre.

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre du type Consort C3030 à $T = 25^{\circ}\text{C}$ qui a une constante de cellule K égale à 0.98. L'application de la loi d'Ohm aux électrolytes montre que la conductance « G » est proportionnelle à sa conductivité.

$$G = \frac{\sigma}{K_{\text{cellule}}} = \frac{1}{R}$$

La valeur de la conductivité molaire est déterminée après étalonnage du conductimètre par la relation :

$$\Lambda_{\text{M}} = \delta / C_{\text{M}}$$

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 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Les mesures ont été prises pour des solutions de concentration égale à 10^{-3} M dans le diméthyl sulfoxyde (DMSO) où les complexes sont solubles. Le passage de la conductivité spécifique σ (mesure affichée sur le conductimètre) exprimée en S cm^{-1} à la conductivité molaire Λ_{M} , exprimée en $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

II.1.5.2. Caractérisation par la spectroscopie 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.

Cette technique d'analyse structurale fonctionnelle est basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons. Les liaisons chimiques vibrent à des fréquences caractéristiques, lorsqu'elles sont exposées au rayonnement infrarouge; elles absorbent le rayonnement à des fréquences qui correspondent à leurs modes de vibration. La mesure de l'absorption du rayonnement en fonction de la fréquence produit un spectre qui peut être utilisé pour identifier les composés [30].

Les résultats de l'IR ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR L1600400 spectrum TWO DIGITS. Les complexes sont échantillonnés sous forme de pastilles de KBr. Les spectres ont été enregistrés et déposés dans une fenêtre spectrale comprise entre 400 et

4000 cm^{-1} . Le KBr ne présente aucun pic dans le domaine exploité, toutes les bandes de vibrations enregistrées sont donc propres aux complexes.

II.1.5.3. Spectroscopie d'absorption 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 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 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 [31].

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

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

$$A = \epsilon \times l \times c = \log \frac{I_0}{I}$$

A : est l'absorbance (sans unité),

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

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

c: concentration en mol/L.

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

Chapitre III
Synthèse et caractérisation
des complexes

Synthèse et caractérisation des complexes

III.1. Synthèse des complexes

♦ Complexe de cobalt (II) avec la curcumine [Co(Cur)₂]

Dans un ballon de 250 ml on a dissout 1.5 mmol (0.436g) de nitrate de cobalt hexahydraté dans 10 ml d'éthanol (96%), après dissolution on a ajouté 2 mmol (0,736g) de poudre de curcumine dissoute dans 30 ml d'éthanol absolu par portion de 5ml toutes les 15mn, sous agitation et chauffage à température de 40°C à 50°C et à pH=7 après l'ajout de solution de NaOH. Au bout de 8h de réaction un précipité marron est obtenu, ce dernier est d'abord filtré. Le filtrat est laissé s'évaporer à température ambiante. Au bout de quelques semaines, un précipité orange rouge s'est constitué. Il est isolé puis séché à l'air libre.

♦ Complexe de cobalt (III) avec la curcumine [Co(Cur)₃]

Le complexe est préparé suivant la procédure schématisée dans la (figure II.2). On a dissout 1.5 mmol (0.436g) de nitrate de cobalt hexahydraté dans 10 ml d'éthanol (96%), après dissolution on a ajouté 2 mmol(0,736) de poudre de curcumine dissoute dans 30 ml d'éthanol absolu par portion de 5ml toutes les 15mn, Le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à température de 40°C à 50°C, avec un apport d'oxygène de l'air assuré par une trompe à eau dans le but d'oxyder le cobalt (II) en cobalt (III), à pH=6. Au bout de 6h de réaction, un précipité rouge brique s'est formé, ce dernier est d'abord filtré. Le filtrat est laissé s'évaporer à température ambiante. Au bout de quelques semaines, un précipité rouge cuivré s'est constitué. Il est isolé puis séché à l'air libre.

♦ Complexe de cobalt (II) avec l'histidine [Co(His)₂]

Dans un ballon de 250 ml on a dissout 1.5 mmol (0.436g) de nitrate de cobalt hexahydraté dans 10 ml d'éthanol (96%), après dissolution on a ajouté 2 mmol (0,31g) d'histidine dissoutes dans 40 ml d'éthanol absolu par portion de 5ml toutes les 15mn, Le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à une température de à 40°C à 50°C et à pH=7. Au bout de 8h de réaction, un précipité marron cuivré est obtenu après filtration, ce dernier est isolé puis séché à l'air libre.

♦ Complexe de nickel avec la curcumine [Ni(Cur)₂]

Le complexe est préparé dans un ballon de 250 ml, 2 mmol (0.58g) de Nitrate de nickel hexahydraté ont été dissout dans 10 ml d'éthanol absolu après la dissolution on a ajouté 2 mmol (0,73g) de poudre de curcumine dissoute dans 30 ml d'éthanol absolu par portion de 5ml toutes les 15mn, sous agitation et chauffage à température de 40°C à 50°C et à pH=6. Au

bout de 3h de temps de réaction un précipité rouge cuivré est obtenu, il est filtré et séché à l'air libre.

♦ **Complexe de nickel avec l'histidine [Ni(His)₂]**

Dans un ballon on a dissout 2 mmol (0.58g) de nitrate de nickel hexahydraté dans 10 ml d'éthanol (96%), après dissolution on a ajouté 2 mmol(0,31g) d'histidine dissoutes dans 40 ml d'éthanol absolu par portion de 5ml toutes les 15mn, Le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à température de 40°C à 50°C et à pH=6. Au bout de 18h de réaction un précipité mauve clair est obtenu, ce dernier est isolé puis séché à l'air libre.

♦ **Complexe de nickel avec la curcumine et l'histidine [Ni (cur) (His)]**

Dans un ballon de 250 ml on a dissout 2 mmol (0.58g) de nitrate de nickel hexahydraté dans 10 ml d'éthanol absolu, après dissolution on a ajouté 2 mmol (0,73g) de poudre de curcumine dissoute dans 30 ml d'éthanol absolu et 2 mmol (0,31g) d'histidine dissoutes dans 20 ml d'éthanol absolu par portion de 5ml toutes les 15mn, Le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à température de 40°C à 50°C et à pH=7. Au bout de 3h de réaction, un précipité vert pâle est obtenu après filtration. Le filtrat est laissé s'évaporer à température ambiante. Au bout de quelques semaines, un précipité orange s'est constitué. Il est isolé puis séché à l'air libre.

♦ **Complexe de cuivre avec la curcumine [Cu(Cur)₂]**

Dans un ballon de 250 ml on a dissout 3 mmol (0.7248g) de nitrate de cuivre trihydraté dans 10 ml d'éthanol absolu, après dissolution on a ajouté 3 mmol (1,105g) de poudre de curcumine dissoute dans 50 ml d'éthanol absolu par portion de 5ml toutes les 15mn, le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à température de 40°C à 50°C et à pH=6. Au bout de 6h de réaction un précipité marron est obtenu par filtration du mélange réactionnel, ce dernier est séché à l'air libre.

♦ **Complexe de cuivre avec l'histidine [Cu(His)₂]**

Dans un ballon on a dissout 2 mmol (0.4832g) de nitrate de cuivre trihydraté dans 10 ml d'éthanol absolu, après dissolution, on a ajouté 2 mmol (0,31g) d'histidine dissoutes dans 20 ml d'éthanol absolu par portions de 5ml toutes les 15mn, Le mélange résultant est maintenu sous agitation et chauffage à température de 40°C à 50°C et à pH=5. Au bout de 4h de réaction un précipité marron est obtenu après filtration du mélange réactionnel, ce dernier est séché à l'air libre.

III.2. Propriétés physiques et analytiques des complexes

Les complexes formés avec l'histidine et la curcumine se présentent sous l'aspect de poudre colorées, ils sont stables à l'air et à température ambiante.

Des tests de solubilité sont effectués sur l'ensemble des complexes dans l'eau et plusieurs solvants organiques. Les résultats sont regroupés dans **le tableau III.1.**

Tableau III.1 : solubilité des complexes synthétisés

Complexes Solvants	Eau distillée	Ethanol 96%	Méthanol	Acétone	Eau +éthanol	DMSO
[Co(Cur) ₂]	insoluble	soluble	soluble	soluble	peu soluble	soluble
[Co(His) ₂]	soluble	peu soluble	peu soluble	peu soluble	insoluble	soluble
[Co (Cur) ₃]	insoluble	peu soluble	soluble	peu soluble	peu soluble	soluble
[Cu (Cur) ₂]	insoluble	peu soluble	peu soluble	peu soluble	peu soluble	soluble
[Cu(His) ₂]	insoluble	peu soluble	peu soluble	peu soluble	peu soluble	soluble
[Ni(Cur) ₂]	insoluble	peu soluble	soluble	soluble	insoluble	soluble
[Ni (His) ₂]	insoluble	soluble	soluble	soluble	peu soluble	soluble
[Ni (cur) (His)]	insoluble	très soluble	très soluble	très soluble	très soluble	très soluble

Les conductivités des complexes sont déterminées dans des solutions de diméthyl sulfoxide (DMSO) à des concentrations de 10^{-3} M. Les résultats obtenus révèlent que ces complexes sont non électrolytes.

Les résultats sont regroupés dans le **tableau III.2**

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques des complexes

Complexe	Formule M (g/mol)	Etat physique	Couleur	Rendemen t (%)	Λ_m ($\Omega^{-1}\text{Cm}^2\text{mol}^{-1}$)
[Co(His) ₂]	CoC ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₄ (367)	poudre	Marron cuivré	43,96	24
[Co(Cur) ₂]	CoC ₄₂ H ₃₇ O ₁₂ (792)	poudre	Orange rouge	20,28	2,86
[Co(Cur) ₃]	CoC ₆₃ H ₅₇ O ₁₈ (1160)	poudre	Rouge cuivré	4,19	1,75
[Cu(Cur) ₂]	CuC ₄₂ H ₃₇ O ₁₂ (797)	poudre	Marron	63,40	35,2
[Cu(His) ₂]	CuC ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₄ (372)	poudre	Marron	7,39	2,86
[Ni(Cur) ₂]	NiC ₄₂ H ₃₈ O ₁₂ (793)	poudre	Rouge cuivré	12,61	3,67
[Ni(His) ₂]	NiC ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₄ (367)	poudre	Mauve claire	57,90	32,3
[Ni(Cur)(His)]	NiC ₂₇ H ₂₇ N ₆ O ₈ (622)	poudre	Orange	10,13	6,10

III.3. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques

III.3.1. Spectrophotométrie infrarouge

L'analyse des spectres IR s'est effectuée par comparaison des spectres des complexes avec ceux des ligands correspondant. En effet, s'il y a complexation, on observe un déplacement ou disparition de certaines bandes du ligand et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités, indiquant que la coordination des ligands s'est effectuée avec le cation central [2].

Nous avons rassemblé les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations de chaque ligand et de chaque complexe dans **le tableau III.3**

Tableau III.3. Principales bandes d'absorption infrarouge des ligands et leurs complexes

composés	$\nu(\text{H-O})$	$\nu(\text{NH}_3^+)$	$\delta(\text{NH}_3^+)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})_{\text{phénol}}$	$\nu(-\text{OCH}_3)$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
Cur	3417	-	-	-	-	1633	1509	1280	1030	-	-	-	-
His	-	3126	1634	1568	1415	-	-	-	-	-	-	-	-
[Co(cur)₂]	3435	-	-	-	-	1628	1511	1281	1029	-	-	-	565 474
[Co(cur)₃]	3437	-	-	-	-	1628	1510	1280	1028	-	-	-	542 467
[Co(His)₂]	-	-	-	1550	1437	-	-	-	-	3130	1638	470	532
[Cu(cur)₂]	3434	-	-	-	-	1628	1512	1273	1032	-	-	-	540 468
[Cu(His)₂]	-	-	-	1594	1415	-	-	-	-	3127	1634	472	537
[Ni(Cur)₂]	3435	-	-	-	-	1628	1512	1278	1030	-	-	-	550 470
[Ni(Cur)(His)]	3434	-	-	1590	1428	1628	1510	1234	1029	3017	1602	465	543
[Ni(His)₂]	-	-	-	1593	1434	-	-	-	-	3180	1630	467	558

III.3.1.1. Etude du spectre IR de la curcumine

Le spectre IR de la curcumine (figure III.1), présente une bande large et intense dans la région 3417 cm^{-1} cette bande est généralement attribuées à la fréquence de vibration d'élongation de O-H de la fonction phénol [4].

Deux bandes d'absorption sont localisés à 1633 et 1509 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement à $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}=\text{C})$ [4].

Une bande d'absorption est située à 1250 cm^{-1} et une autre est localisée à 1030 cm^{-1} , ces deux bandes correspondent respectivement aux vibrations $\nu(\text{C}-\text{O})$ et $\nu(-\text{OCH}_3)$ [32].

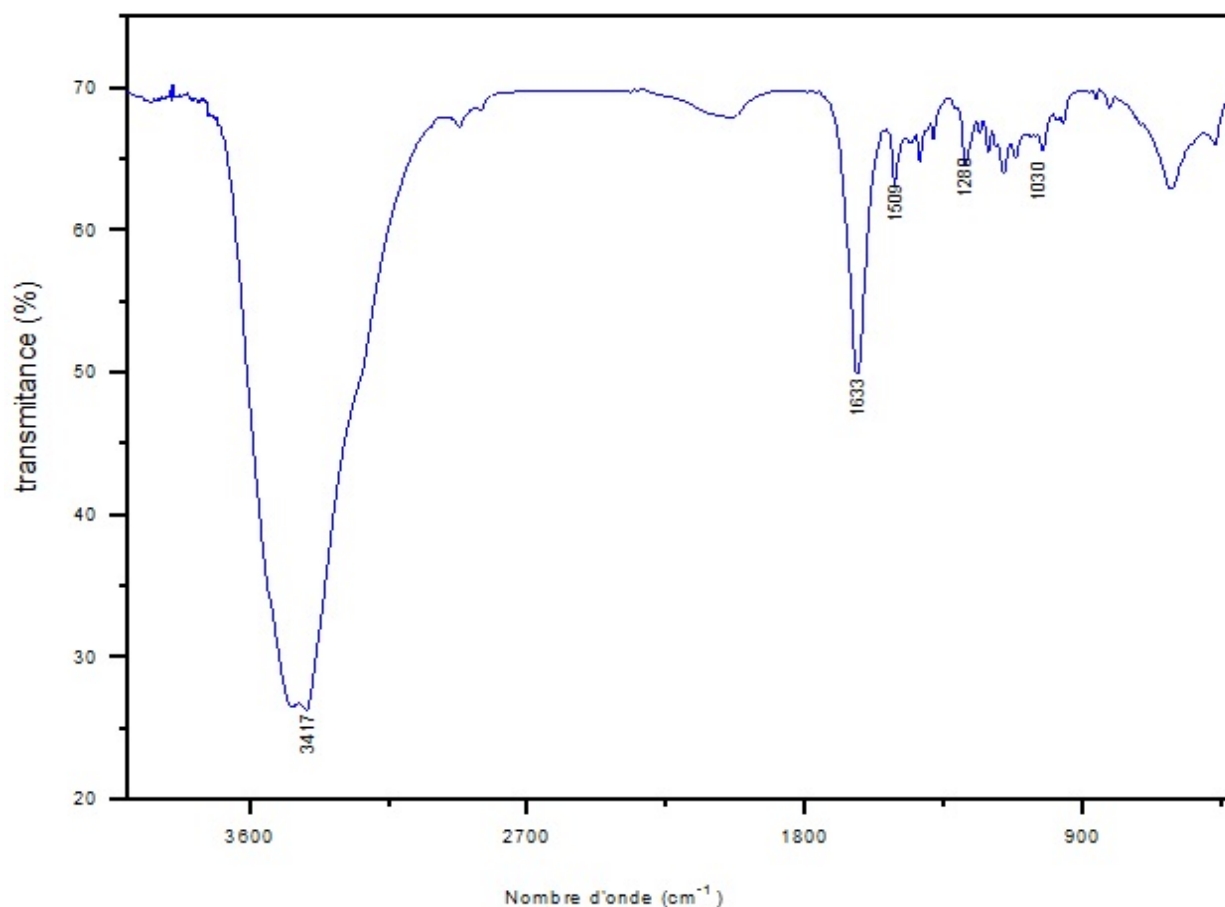


Figure III.1. Spectre IR de la curcumine

III.3.1.2. Etude du spectre IR de l'histidine

Le spectre infrarouge de l'histidine indique deux bandes intenses à 3126 et 1634 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation de $\nu(\text{NH}_3^+)$ et de déformation $\delta(\text{NH}_3^+)$.

Deux autres bandes caractéristiques du groupement COO^- sont exhibées à 1558 cm^{-1} et 1415 cm^{-1} [33].

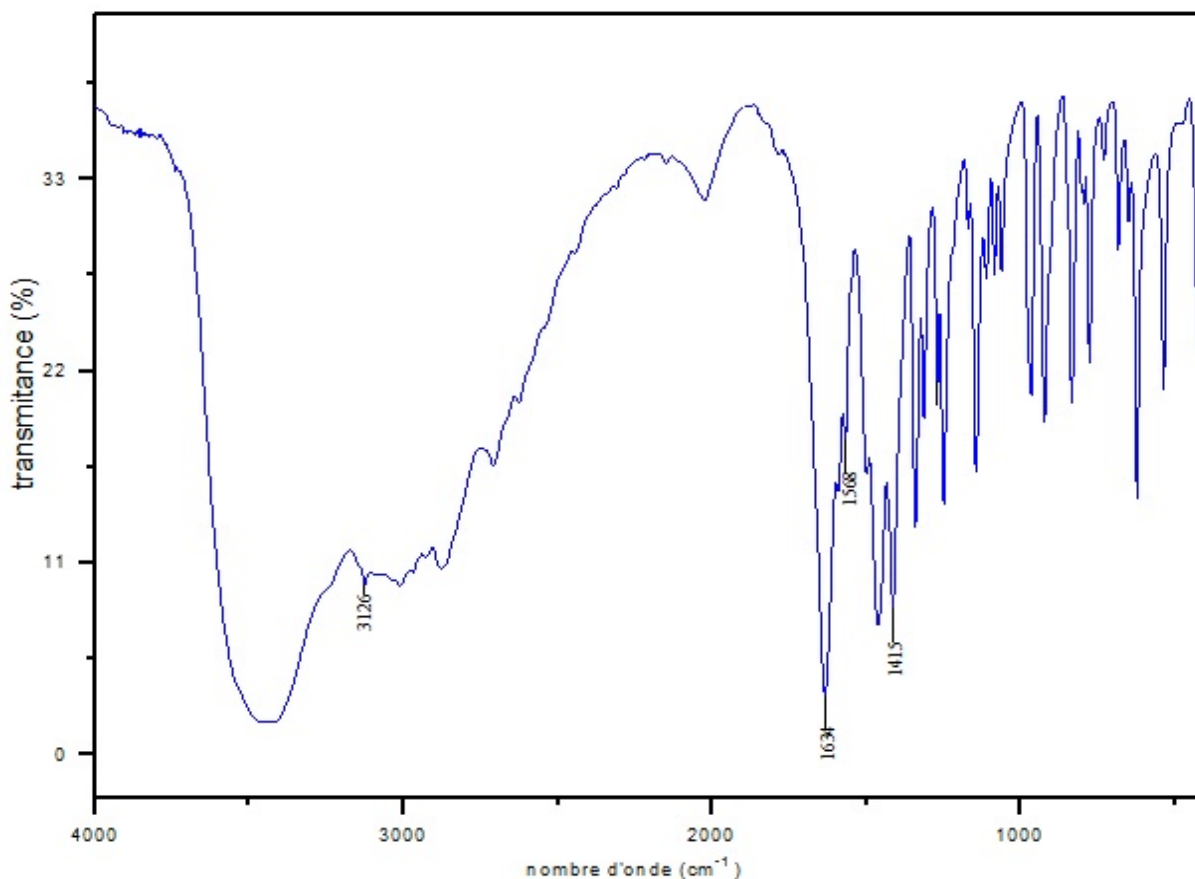


Figure III.2. Spectre IR de l'histidine

III.3.1.3. Étude des spectres IR des complexes à la curcumine

Tous Les spectres IR des complexes Ni(II), Cu(II), Co(II) et Co(III) avec la curcumine affichent des bandes larges et intenses dans la région située entre 3417 et 3437 cm^{-1} , ces bandes peuvent être attribuées aux fréquences de vibration d'élongation $\nu(\text{O-H})$ de la fonction phénol [2, 34, 35].

Les spectres des complexes montrent deux bandes d'absorption, l'une située à 1628 cm^{-1} et l'autre dans la région $1510\text{-}1512\text{ cm}^{-1}$, ces bandes sont attribuées respectivement à $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}=\text{C})$ [36, 37, 38].

Dans les spectres des complexes on observe une bande de vibration se situant dans le domaine $1273\text{-}1281\text{ cm}^{-1}$, cette bande pourrait correspondre à $\nu(\text{C}-\text{O})$ de la fonction phénol de la curcumine, dans le spectre de cette dernière, cette bande est localisée à 1280 cm^{-1} .

Les fréquences de vibration des bandes localisées dans le domaine $1028\text{-}1032\text{ cm}^{-1}$ sont assignées à $\nu(-\text{OCH}_3)$ de la curcumine, dans le spectre de la curcumine cette bande est observée à 1030 cm^{-1} [2].

Les vibrations d'élongations des complexes ont subi un léger déplacement par rapport à celle de la curcumine, ce qui montre la coordination de cette dernière au métal [36]. En effet, la coordination du ligand curcumine avec ces métaux par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène est confirmée avec l'apparition de nouvelles bandes dans les domaines $468\text{-}474\text{ cm}^{-1}$ et $532\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont dues à la liaison $\text{M}-\text{O}$ ($\text{M} : \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) [36, 37, 38].

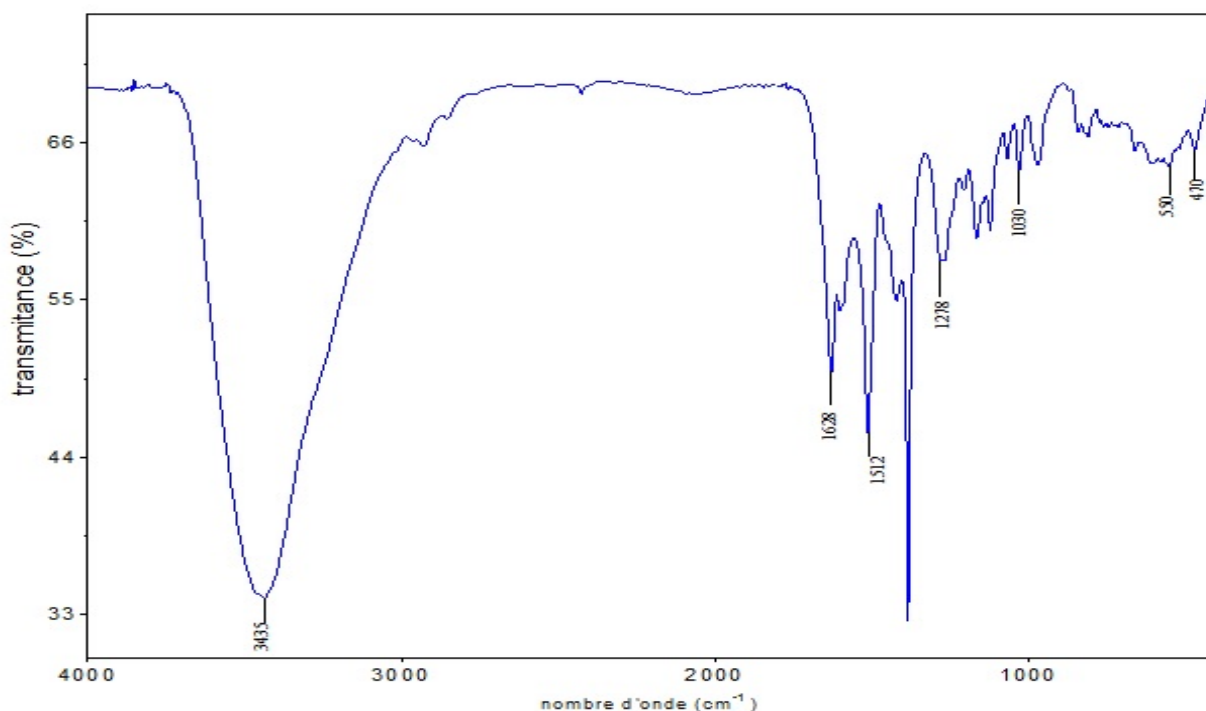


Figure III.3. Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{Cur})_2]$

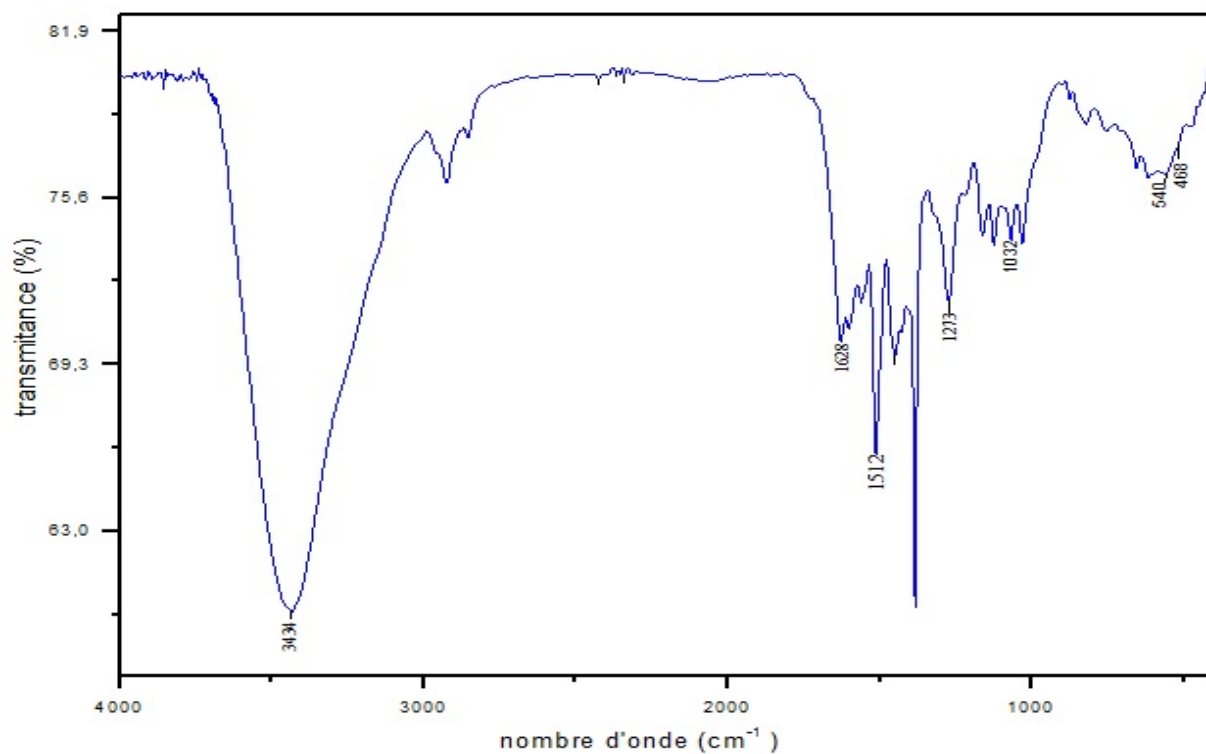


Figure III.4. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$

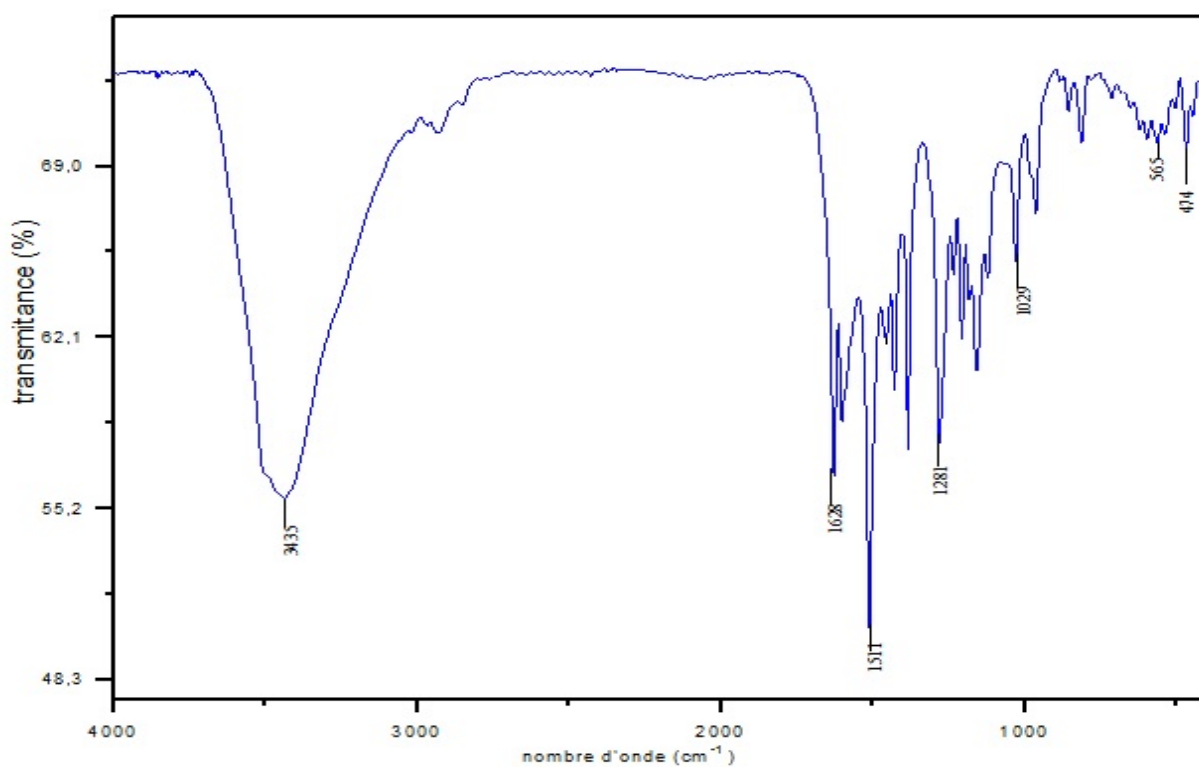


Figure III.5. Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$

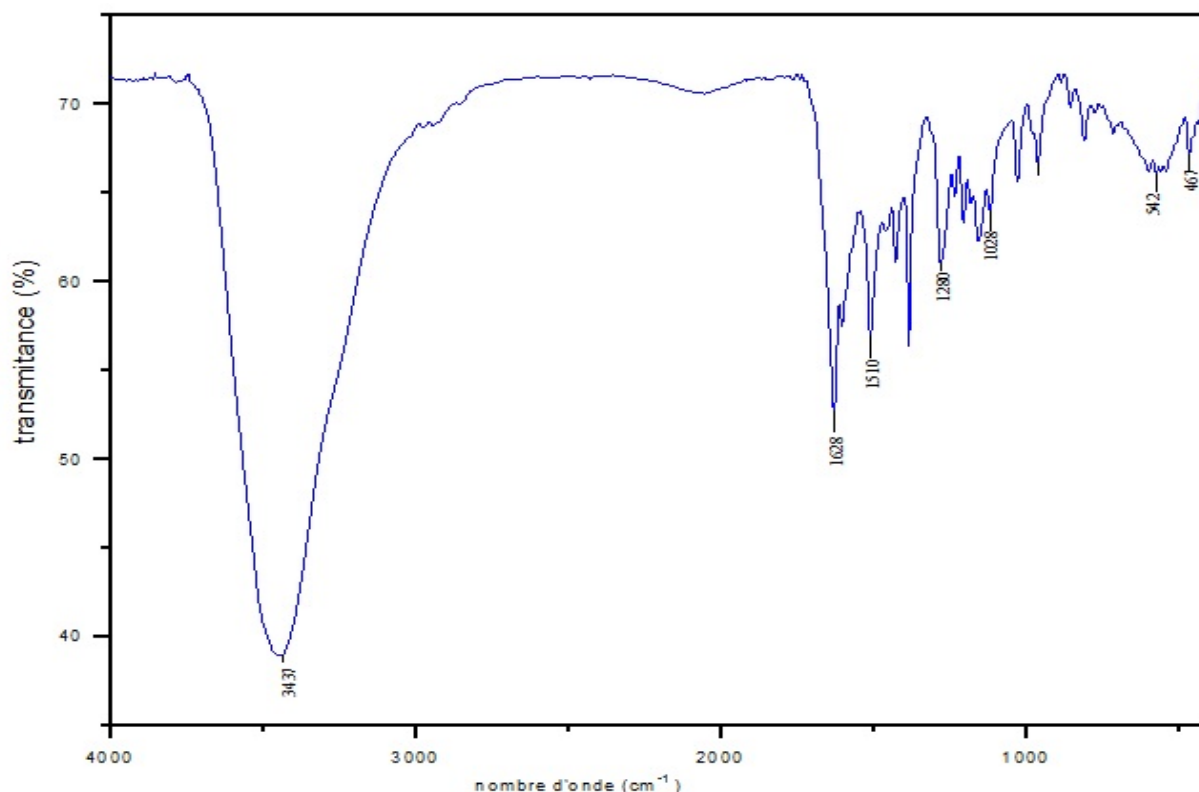


Figure III.6. Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_3]$

III.3.1.4. Étude des spectres IR des complexes à l'histidine

Tous les spectres IR des complexes Ni(II), Cu(II), Co(II), avec l'histidine montrent que les fréquences de vibration d'élongation du $\nu(\text{NH}_3^+)$ et déformation $\delta(\text{NH}_3^+)$ sont remplacées par celles de la fonction $\nu(\text{NH}_2)$ et $\delta(\text{NH}_2)$, ce qui signifie que le groupement (NH_3^+) est impliqué dans la complexation en libérant son proton [33].

Nous avons observé sur les spectres IR des complexes avec l'histidine des bandes caractéristiques de vibration d'élongation asymétrique et symétrique de groupement COO^- légèrement déplacé par rapport à celle de l'histidine, ce qui indique la coordination de l'histidine au métal par le groupement carboxylique.

Dans les spectres des complexes de nouvelles bandes sont observées dans la région 467-472 cm^{-1} , ces bandes sont dues à $\nu(\text{M-N})$ celle observées dans le domaine 537-558 cm^{-1} sont dues à $\nu(\text{M-O})$ [33].

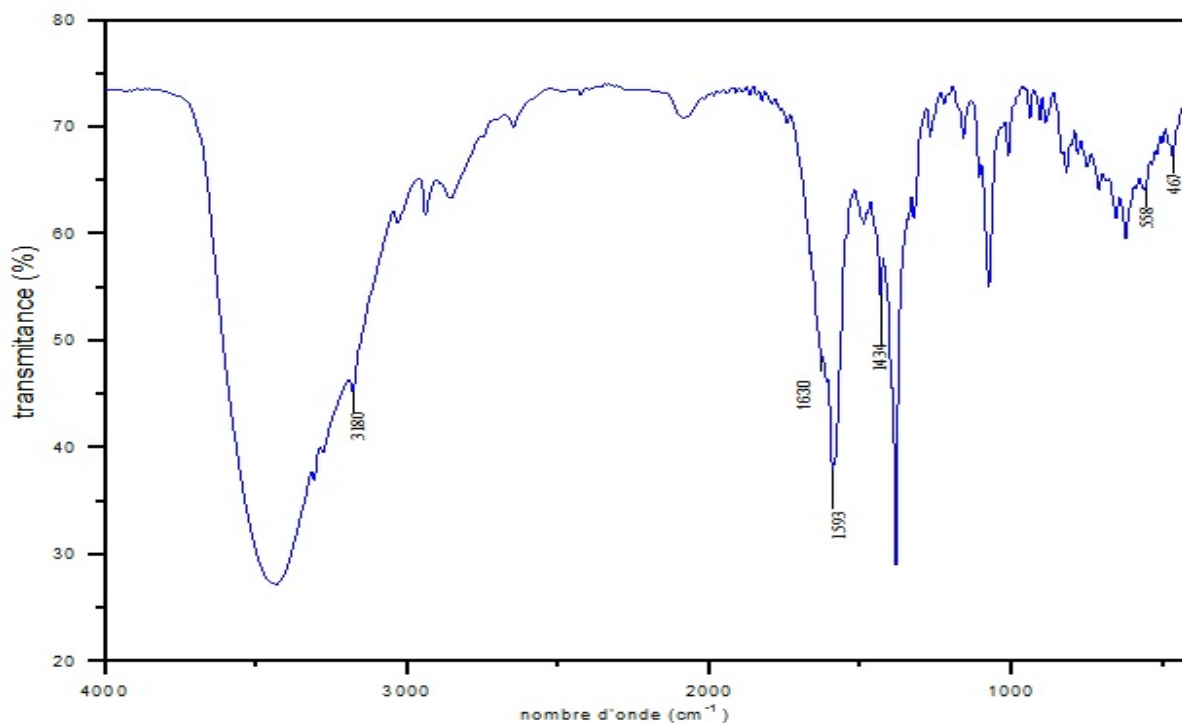


Figure III.7. Spectre IR du complexe [Ni(His)₂]

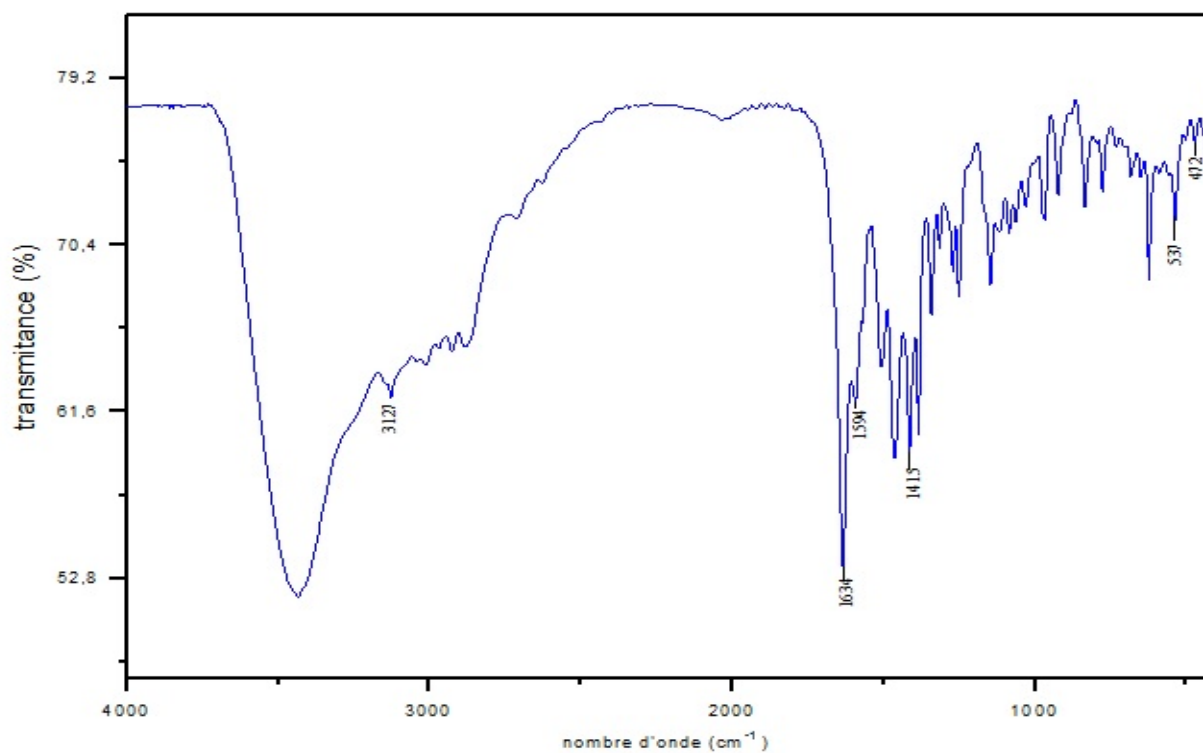


Figure III.8. Spectre IR du complexe [Cu(His)₂]

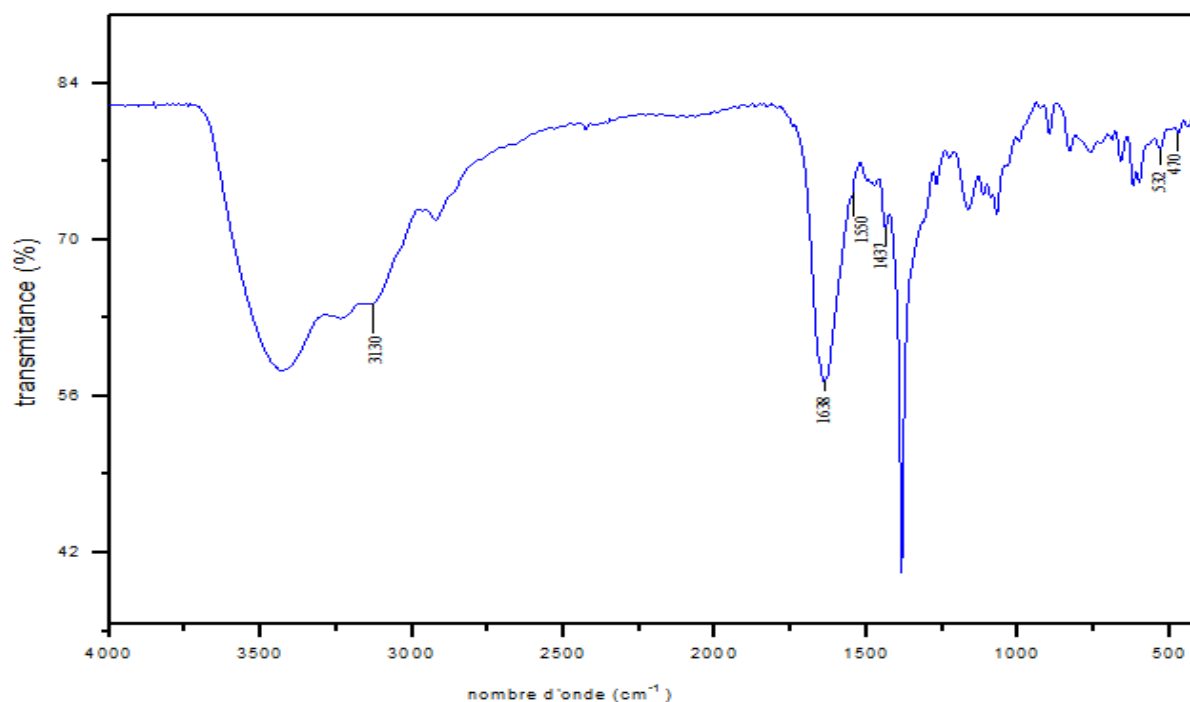


Figure III.9. Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{His})_2]$

III.3.1.5. Etude du Spectre IR du complexe mixte $[\text{Ni}(\text{Cur})(\text{His})]$

Le spectre IR du complexe avec la curcumine et l'histidine (figure III.10.) montre que les fréquences de vibration d'élongation du $\nu(\text{NH}_3^+)$ et $\delta(\text{NH}_3^+)$ sont remplacées respectivement par celle de la fonction $\nu(\text{NH}_2)$ et $\delta(\text{NH}_2)$ situées à 3017 cm^{-1} et 1602 cm^{-1} , ce qui indique que le groupement NH_3^+ est impliqué dans la complexation en libérant son proton [33].

Nous avons observé sur le spectre IR du complexe deux bandes caractéristiques de vibration d'élongation asymétrique et symétrique de groupement COO^- , ces bandes sont légèrement déplacées par rapport à celle observée dans le spectre de l'histidine, ce qui indique la coordination de l'histidine au métal par le groupement carboxylique [33].

Les valeurs des fréquences $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ et $\nu(-\text{OCH}_3)$ sont respectivement observés à 1628 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1234 cm^{-1} et 1029 cm^{-1} . Ces valeurs témoignent de la présence de la curcumine dans ce complexe. Par ailleurs une bande apparaît dans le spectre de $[\text{Ni}(\text{Cur})(\text{His})]$ à 3434 cm^{-1} , cette bande est due à $\nu(\text{O}-\text{H})$ de la fonction phénol de la curcumine, cette bande est légèrement déplacée vers de grand nombre d'onde par rapport à celle observé dans la curcumine libre.

Nous avons également observé l'apparition de deux nouvelles bandes de vibration d'élongation l'une à 465 cm^{-1} et l'autre à 543 cm^{-1} , ces bandes sont attribuées respectivement à $\nu(\text{M-N})$ et $\nu(\text{M-O})$ [35].

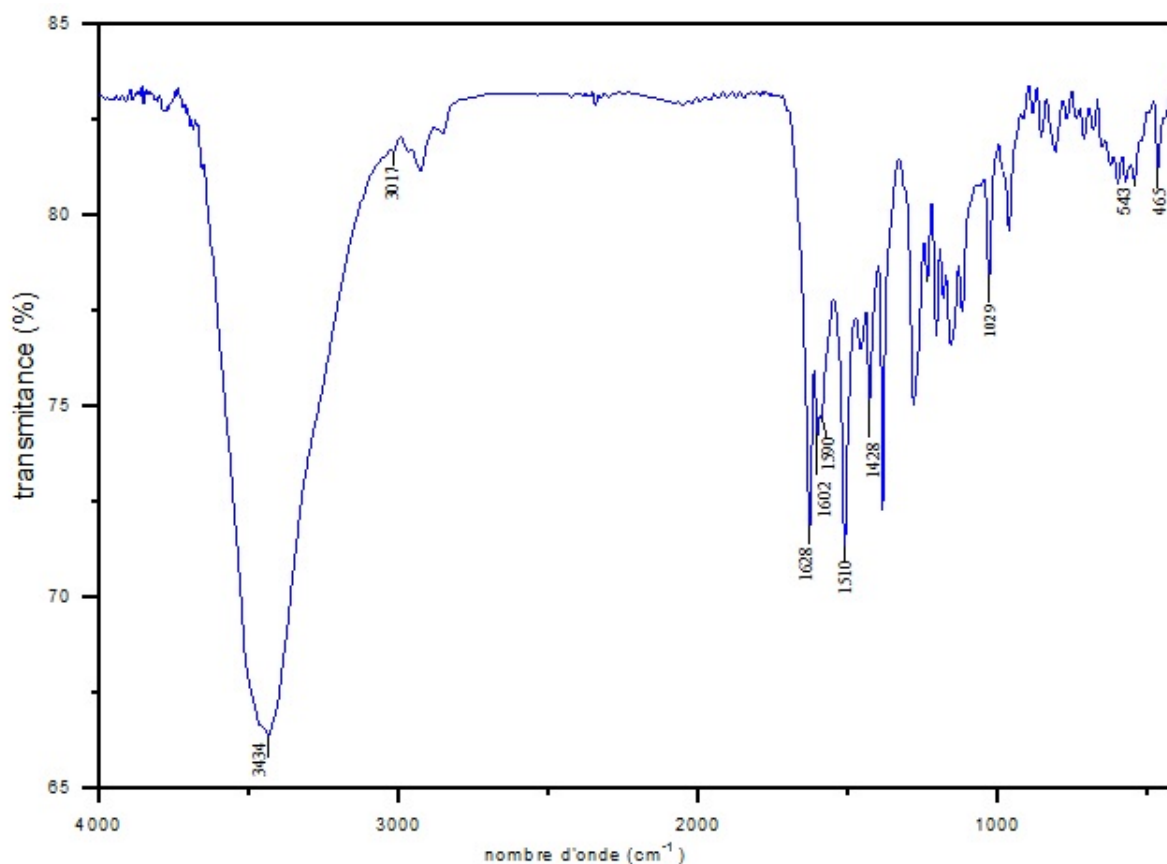


Figure III.10. Spectre IR du complexe [Ni(Cur)(His)]

III.3.2. Spectrophotométrie UV Visible

Les spectres électroniques d'absorption des ligands et de leurs complexes ont été enregistrés en solution dans le DMSO.

Les spectres électroniques d'absorption représentent l'absorption de la lumière transmise en fonction des longueurs d'ondes représentée en abscisse.

Les résultats des spectres électroniques d'absorption des composés, dans le domaine de l'ultraviolet (200 - 400 nm) et dans le domaine de visible (400 - 800 nm) sont présentés dans le tableau III.4

Les bandes d'absorption des complexes dans le domaine du visible sont obtenus à partir des solutions de 10^{-3}M .

Les bandes d'absorption des complexes dans le domaine de l'ultraviolet sont obtenues à partir des solutions de 10^{-5}M .

Tableau III.4 : Données des spectres d'absorption électroniques des complexes et des ligands

Complexes	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Transition
His	219	45662.10	238400	$\pi - \pi^*$
Cur	268 417	37313.43 23981.81	215700 362800	$\pi - \pi^*$ $\pi - \pi^*$
[Co(cur)₂]	275 417 -	36363.63 23981.81 -	31250 3733 -	$\pi - \pi^*$ TC (L-M) -
[Co(cur)₃]	273 417 575	36630.03 23981.81 17391.30	30230 3827 282	$\pi - \pi^*$ TC (L-M) d-d
[Co (His)₂]	269 411 510	37174.72 24330.90 19607.84	24430 111 92	$\pi - \pi^*$ TC (L-M) d-d
[Cu(cur)₂]	270 412 510	37037.03 24271.84 19607.84	15360 2026 434	$\pi - \pi^*$ TC (L-M) d-d
[Cu(His)₂]	266 437 -	37593.98 22883.29 -	11100 2830 -	$\pi - \pi^*$ TC (L-M) -
[Ni (Cur)₂]	266 417 446	37593.98 23981.81 22421.52	16600 3650 3501	$\pi - \pi^*$ TC (L-M) d-d
[Ni(Cur)(His)]	273 417 -	36630.03 23981.81 -	29350 3692 -	$\pi - \pi^*$ TC (L-M) -
[Ni(His)₂]	273 411 511	36630.98 24330.90 19569.47	80 55 17	$\pi - \pi^*$ TC (L-M) d-d

III.3.2.1. Etude des spectres électroniques des ligands

◆ Spectre électronique de la curcumine

Le spectre électronique d'absorption de la curcumine (**Figure III.11**) comporte deux bandes, une dans l'ultra-violet à 268 nm attribuée à $\pi \rightarrow \pi^*$ et l'autre dans le visible à 417 nm attribuée à la transition intraligand ($\pi \rightarrow \pi^*$) [2].

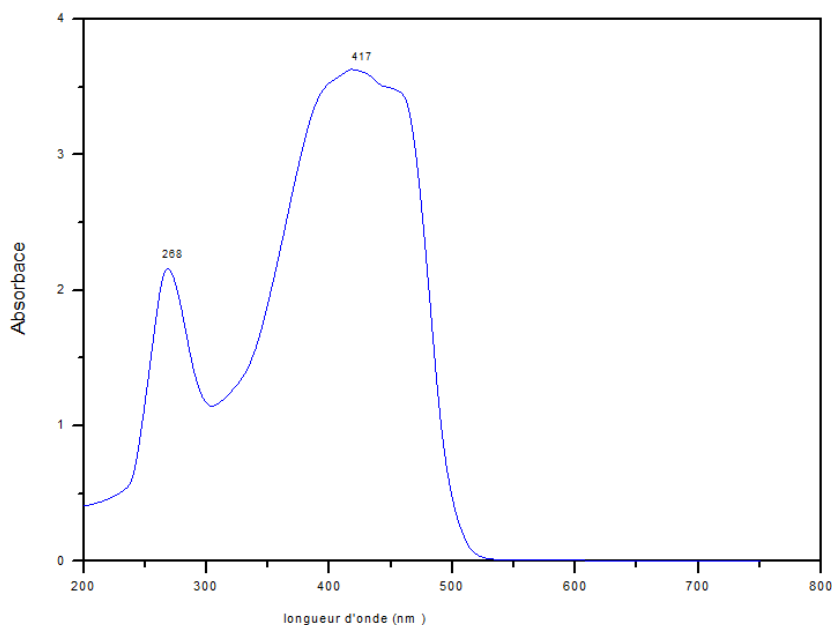


Figure III.11. Spectre électronique de la curcumine

◆ Spectre électronique de l'histidine

Le spectre électronique d'absorption de l'histidine affiche une bande à 219 nm cette bande correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [33].

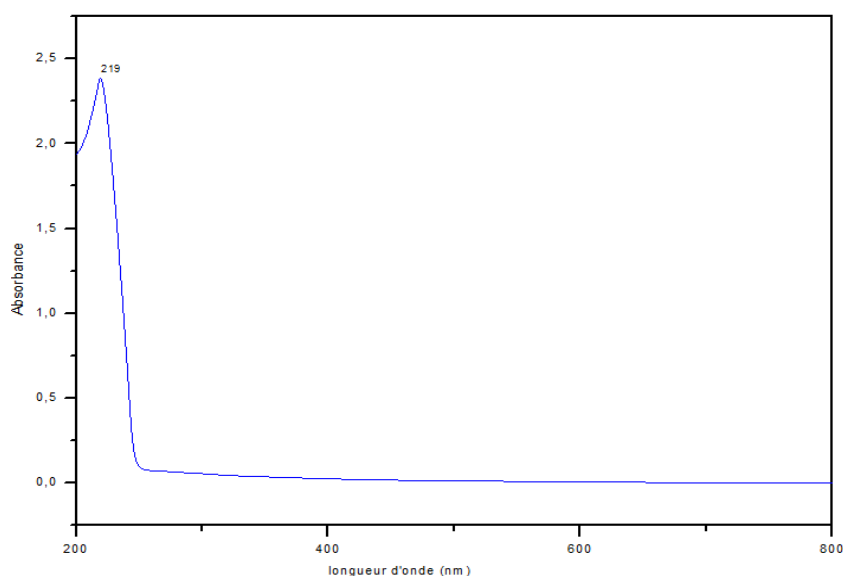


Figure III.12. Spectre électronique de l'histidine

III.3.2.1. Etude des spectres électroniques des complexes

Tous les spectres d'absorption des complexes de Co(II), Co(III), Cu(II) et Ni(II) exhibent deux bandes d'absorption, l'une se trouve dans la région 266-275nm, elle est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, une seconde bande est située dans la région 411-417nm, cette dernière pourrait être assignée à la transition de transfert de charge TC(L \rightarrow M).

Par ailleurs, les spectres [Co(cur)₃], [Co(His)₂], [Cu(cur)₂], [Ni(Cur)₂] et [Ni(His)₂] affichent une troisième bande dans la région 446-511 nm, cette bande correspond à la transition d-d [35].

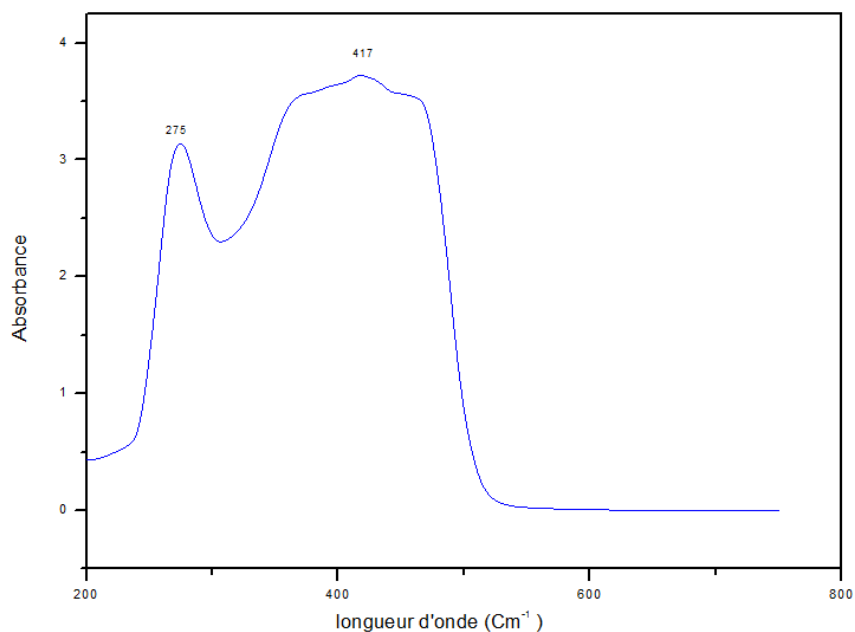


Figure III.13. Spectre électronique du complexe [Co(cur)₂]

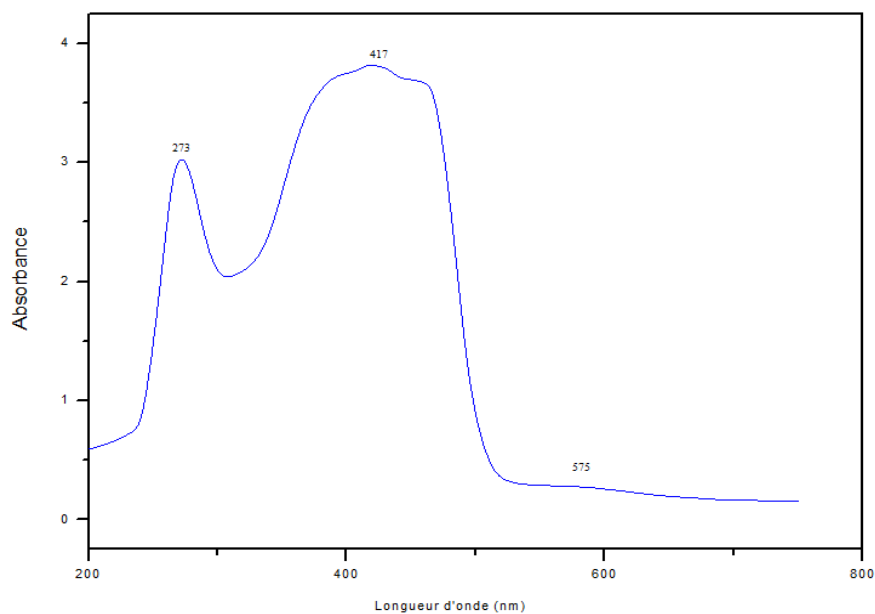


Figure III.14. Spectre électronique du complexe [Co(cur)₃]

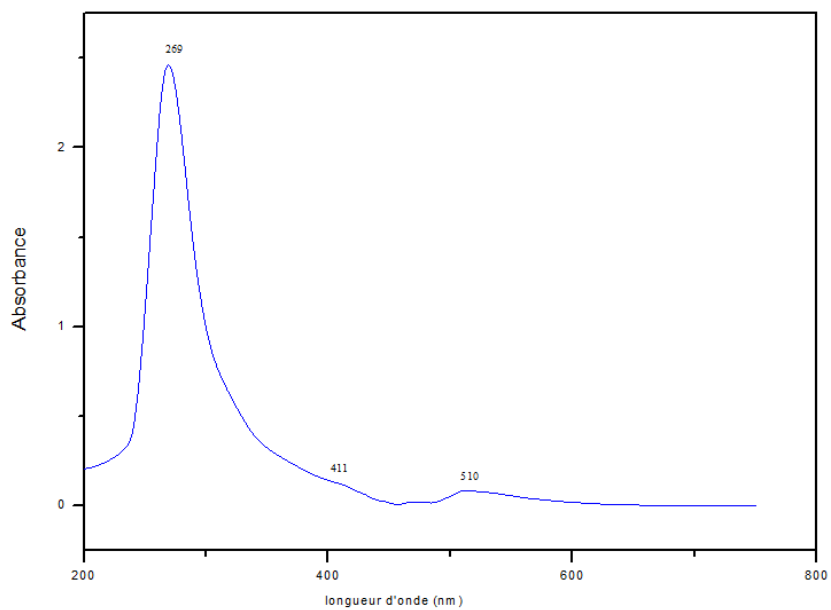


Figure III.15. Spectre électronique du complexe [Co(His)₂]

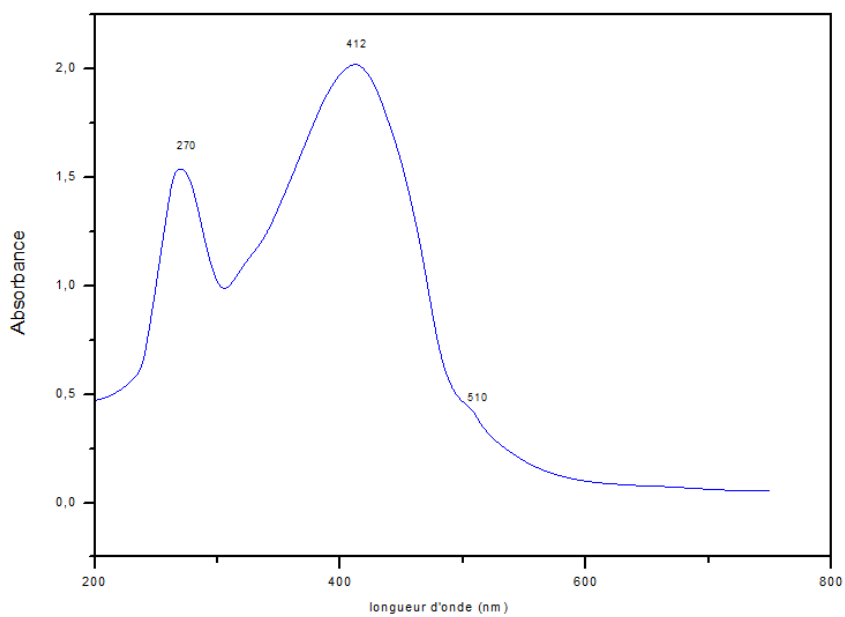


Figure III.16. Spectre électronique du complexe [Cu(cur)₂]

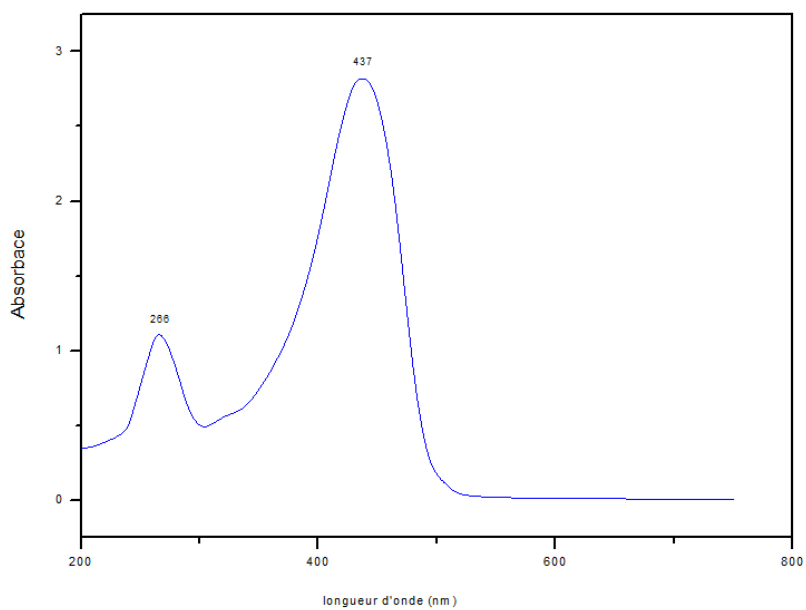


Figure III.17. Spectre électronique du complexe [Cu(His)₂]

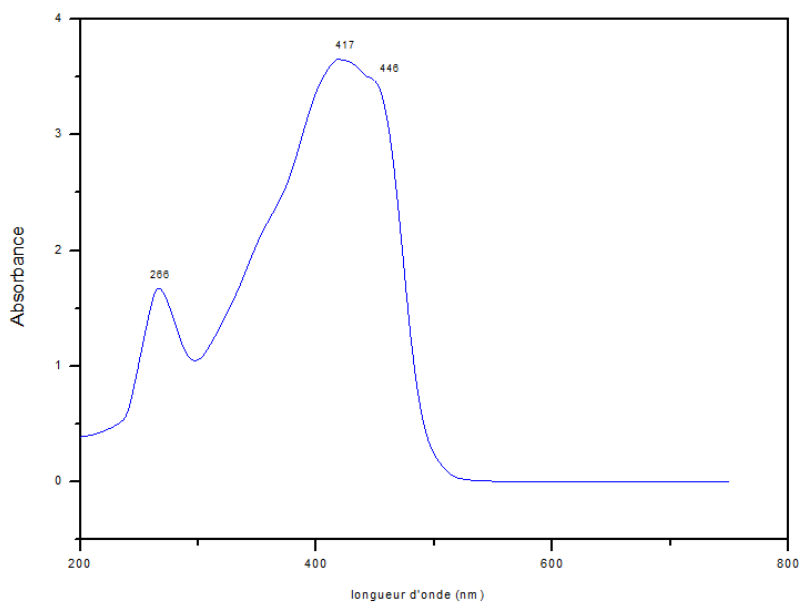


Figure III.18. Spectre électronique du complexe [Ni (Cur)₂]

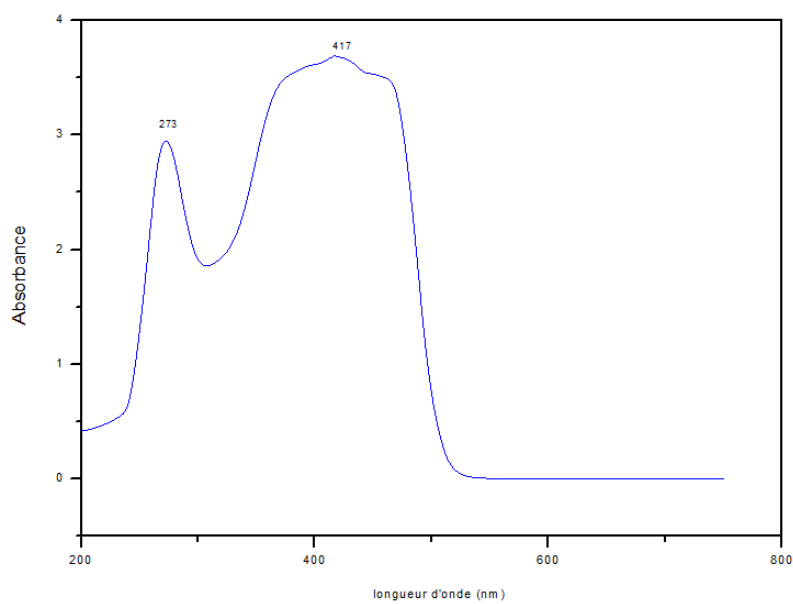


Figure III.19. Spectre électronique du complexe $[\text{Ni}(\text{Cur})(\text{His})]$

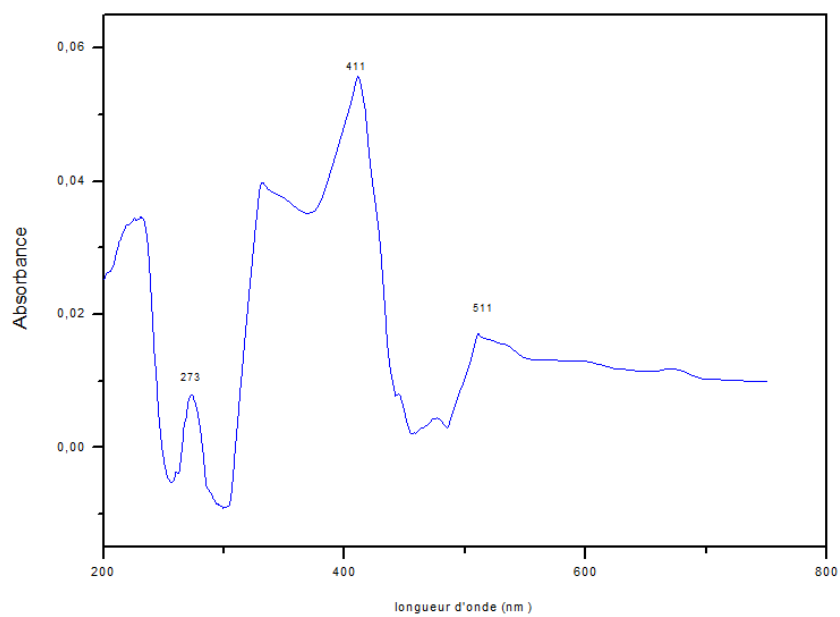


Figure III.20. Spectre électronique du complexe $[\text{Ni}(\text{His})_2]$

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons synthétisé et caractérisé de nouveaux complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II) et Co(III) avec la curcumine et l'histidine.

Les complexes synthétisés ont été caractérisés par analyse conductimétrique ainsi que par spectrométrie d'absorption IR et UV-Visible.

Les produits obtenus sont des solides de couleurs différents, stables à l'air et à température ambiante, ils sont non électrolytes. Ils sont solubles dans le DMSO et ils ont des solubilités variables dans l'eau, l'éthanol, méthanol et l'acétone.

L'étude structurale par IR a montré en comparant les spectres des complexes à ceux des ligands correspondants que le métal est coordonné à la curcumine par le groupement (OH) de la fonction énol, par contre l'histidine est liée au métal par le groupement NH₂ et COO⁻.

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 M-L et intra ligand. Sur la base des résultats de la spectroscopie nous avons proposés des géométries tétraédriques ou plan carré pour les complexes Cu(II), Ni(II) et Co(II) et une géométrie octaédrique pour le Co(III).

Pour compléter ce travail d'autres analyses sont nécessaires comme l'analyse élémentaire et RMN, il serait souhaitable de faire des applications biologiques vu l'intérêt et les propriétés des ligands utilisés dans cette étude et la stabilité des complexes formés.

Références bibliographiques

- [1] : Boukebbous, K. (2009). Etude de complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénés.
- [2] : Alabdali, A J, Ibrahim F M. (2014). Synthesis and Thermal Study of Co(II), Ni(II), Cu (II) Mixed Ligand Complexes Using Histidine As Tridentate Ligand. IOSR Journal of Applied Chemistry. 6, 6, 60-63.
- [3]: Catherine E. Housecroft. (2010). Chimie inorganique, Ttuhery and Kriiter .Ed de boock, (546HUHE).
- [4] : 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.
- [5]: W .C .Vosburg, G.R. (1941). Copper, J.Am. Chem. Soc .63. 437
- [6] : Clauzure, C. (2007). Méta-analyses des effets chimioprotecteurs de la curcumine et du thé vert sur la cancérogenèse colorectale chez les rongeurs. (Doctoral dissertation).
- [7] : Sazaki J.(2012). Curcumin biosynthesis, medicinal uses and health benefits. New York : Nova Science Publishers, Inc.
- [8] : Stinic Z. (2017). Curcumin, a compound from natural sources, a true scientific challenge—a review. Plant Foods for Human Nutrition, 72(1), 1-12.
- [9] : Aggarwal, B. B., Surh, Y. J., & Shishodia, S. (Eds.). (2007). The molecular targets and therapeutic uses of curcumin in health and disease (Vol. 595). Springer Science & Business Media.
- [10] : Li, Y., Ji, Y. X., Song, L. J., Zhang, Y., Li, Z. C., Yang, L., & Huang, W. C. A novel BF₂-curcumin-based fluorescent chemosensor for detection of Cu²⁺ in aqueous solution and living cells. Research on Chemical Intermediates, 1-12.
- [11] : Wanninger, S., Lorenz, V, Subhan, A, & Edelmann, F. T. (2015). Metal complexes of curcumin—synthetic strategies, structures and medicinal applications. Chemical Society Reviews, 44(15), 4986-5002.
- [12] : Anand, P., Thomas, S. G., Kunnumakkara, A. B., Sundaram, C., Harikumar, K. B., Sung, B., ... & Aggarwal, B. B. (2008). Biological activities of curcumin and its analogues

(Congeners) made by man and Mother Nature. *Biochemical pharmacology*, 76(11), 1590-1611.

[13] : M.A, Subhan, K .Alam M.S.Rahaman,M,A,Rahman,andM.R.Awal. (2014). Synthesis and Characterization of Metal Complexes Containing Curcumin (C₂₁H₂₀O₆) and Study of themicrobial Activities and DNA BindingProperties; 104.

[14] : Aggarwal, B. B., Sundaram, C., Malani, N., & Ichikawa, H. (2007). Curcumin: the Indian solid gold. In *The molecular targets and therapeutic uses of curcumin in health and disease* (pp. 1-75). Springer, Boston, MA.

[15] : Cheikh Ali, Z. (2012). Études chimiques et biologiques d'Aframomum sceptrum (Zingiberaceae) et de la curcumine (Doctoral dissertation, Paris 11).

[16] : Martin V. (2016). curcumin clinical uses , health effects and potential complication. New York : Nova Science Publishers, Inc.

[17] : Sui, Z., Salto, R., Li, J., Craik, C., & de Montellano, P. R. O. (1993). Inhibition of the HIV-1 and HIV-2 proteases by curcumin and curcumin boron complexes. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 1(6), 415-422.

[18] : Lebas, G. (2012). Etude du métabolisme carboné et azoté de Miscanthus x giganteus. Université de Picardie Jules Verne, France.

[19] : Seve M. (2011). Les acides aminés : Structure. Grenoble. Medatice-Grenoble.

[20] : Goswami, T. K., Gadadhar, S., Gole, B., Karande, A. A., & Chakravarty, A. R. (2013). Photocytotoxicity of copper (II) complexes of curcumin and N-ferrocenylmethyl-L-amino acids. *European journal of medicinal chemistry*, 63, 800-810.

[21] : Majdi, S., Jabbari, A., Heli, H., & Moosavi-Movahedi, A. A. (2007). Electrocatalytic oxidation of some amino acids on a nickel–curcumin complex modified glassy carbon electrode. *Electrochimica acta*, 52(14), 4622-4629.

[22] : Ósz, K., Várnagy, K., Süli-Vargha, H., Csámpay, A., Sanna, D., Micera, G., & Sóvágó, I. (2004). Acid–base properties and copper (II) complexes of dipeptides containing histidine and additional chelating bis (imidazol-2-yl) residues. *Journal of inorganic biochemistry*, 98(1), 24-32.

[23] : Jancso, A., Selmeczi, K., Gizzi, P., Nagy, N. V., Gajda, T., & Henry, B. (2011). The role of terminal amino group and histidine at the fourth position in the metal ion binding of

oligopeptides revisited: Copper (II) and nickel (II) complexes of glycyl-glycyl-glycyl-histamine and its N-Boc protected derivative. *Journal of inorganic biochemistry*, 105(1), 92-101.

[24] : Bünzli, J.-C. (2005). *Chimie de coordination*, Chimie de coordination.6 Ch.1

[25] : Mortad, I. R. (2015). Complexes de cuivre avec des ligands de type salen: synthèse et caractérisation. Mag: Tlemcen.

[26] : Maouche R. Kadi C.(2016). Complexes de Cu(II), Ni(II) et Co(II) avec des bases de Schiff dérivées d'acides aminés: synthèse, caractérisation et propriétés biologiques. Master en Chimie, Chimie des Matériaux Université A. MIRA – Bejaia, Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie.

[27] : Pi, Z., Wang, J., Jiang, B., Cheng, G., & Zhou, S. (2015). A curcumin-based TPA four-branched copper (II) complex probe for in vivo early tumor detection. *Materials Science and Engineering: C*, 46, 565-571.

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

[29] : Daoudi S; Haniche F. (2017). Etude de complexes de Cu(II) ; Ni(II) ; Co(II) et Mn(II) avec la curcumine et une série de bases azotées. Mag : chimie pharmaceutique : UMMTO.

[30] : S. P. Wolf, T. (1986). *Dean, Biochem.*, 234.

[31] : Skoog, et al. (2007). *Principales of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 169.

[32] : M.A, Subhan, K .Alam M.S.Rahaman,M,A,Rahman,andM.R.Awal. (2014). Synthesis and Characterization of Metal Complexes Containing Curcumin (C₂₁H₂₀O₆) and Study of the microbial Activities and DNA Binding Properties; 104.

[33] : Kumar.G.(2009).Preparation,coordination and structure of mixed ligand cobalt (II) complexes of histidine and hippuric acid.18.2.

[34] : Vigneshwar, M., Annaraj, J., Raghu, K. G., Mohanan, P. V., Priya, R. S., Vineetha, V. P., & Balachandran, S. (2014). The Possible role of Reactive Centre's of Curcumin in deciding its biological activity.

[35] : Daisy, J. (2015). Reactive centers of curcumin and the possible role of metal complexes of curcumin as antioxidants. *Universal Journal of Physics and Application*, 9(1), 6-16.

[36] : 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.

[37]: 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.

[38] : 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.

RESUME

L'objectif de notre travail est l'étude des complexes de Cu(II), Ni(II), Co(II) et Co(III) avec la curcumine et l'histidine. Les complexes ont été synthétisés à l'aide d'un dispositif de chauffage avec agitation magnétique. Les produits obtenus sont ensuite caractérisés par différentes techniques physicochimiques et spectroscopiques telles que l'analyse conductimétrique, les spectroscopies IR et UV-Vis.

Les résultats ont montré que les complexes obtenus sont des poudres de couleurs différentes, ils sont stables à l'air et à température ambiante. Ces derniers sont aussi des non électrolytes et solubles dans le DMSO. Les méthodes spectroscopiques UV-Vis et IR révèlent la géométrie octaédrique et carrée plane des complexes synthétisés.

Mots clés : complexes de Cu(II), Co(II), Ni(II) et Co(III), ligands, curcumine, histidine, UV-Vis, IR.