

N° d'ordre :

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



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Synthèse et caractérisation des complexes de Co(II), Co(III) et Cu(II) avec la curcumine et des bases pyrimidiques

Présenté par : **KHALEF** **Melha**

Soutenu publiquement, le 16/07/2019, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mme SELLAM Djamilia</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mr BERRADJ Omar</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadrant</i>
<i>Mme MITICHE Lynda</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de la faculté des sciences de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

Je tiens d'abord à remercier Monsieur ADKHIS Ahmed, professeur à l'UMMTO de m'avoir accueillie dans son laboratoire de chimie de coordination et pour l'orientation et la confiance qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu s'accomplir.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur BERRADJ Omar, qui m'a permis de bénéficier de son encadrement et dont les conseils étaient déterminants dans la réalisation de ce travail de recherche.

J'exprime également ma profonde gratitude à Madame BERRADJ Hadda pour l'aide et le temps qu'elle a bien voulu me consacrer afin de faire avancer mes travaux.

Mes sincères remerciements sont adressés à Mesdames SELLAM Djamila et Mitiche Lynda pour l'intérêt qu'elles ont témoigné pour ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Je tiens Profondément à remercier Messieurs BOUDINAR et MERZOUK, qui se sont toujours montrés à l'écoute et très disponibles tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Un spécial remerciement à Rabah, qui a fait que ce travail se finalise dans la bonne humeur.

Enfin, je remercie toute personne qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce modeste travail.

Dédicace

*A tous mes camarades d'amphi ou de paillasse qui,
pour une raison ou une autre,
ont dû partir sans avoir goûté au fruit de leurs efforts
je cite parmi eux ;*

*Lydia.A, Lydia.H, Aghilas, Ghiles,
Kahina.D, Kahina.B, Louisa, Nabila,
Nawel, Nassim, Slimane, Mouloud, Fairouz,
Lynda, Farida, Fadhila, Wissem, Rosa, Ouardia,
Rachid et la liste est longue...*

On aura appris que :

*« La patience est d'accepter calmement
que les choses arrivent dans un ordre
différent de celui qu'on espérait »*

David G. Allen

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. METAUX DE TRANSITION	3
I.1.1. Propriétés chimiques	3
I.1.2. Cobalt	3
I.1.3. Cuivre	4
I. 2. COMPLEXE METALLIQUE.....	6
I.2.1. Complexes de cobalt.....	6
I.2.2. Complexes de cuivre.....	6
I.2.3. Ligand	6
I.2.3.1. Curcumine	6
I.2.3.1.1. Complexes avec la curcumine.....	7
I.2.3.1.2. Applications médicales de la curcumine.....	7
I.2.3.1.3. Applications analytiques des complexes métalliques de curcumine.....	8
I.2.3.2. Bases pyrimidiques.....	8
I.2.3.2.1. Uracile	9
I.2.3.2.2. Thymine.....	9
I.2.3.2.3. Complexes de métaux de transition avec l'Uracile et la Thymine.....	10
CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES COMPLEXES	
II.1. SYNTHÈSE ET PRÉPARATION DES COMPLEXES DE COBALT(II) ET CUIVRE(II)	11
II.1.1. Dispositif expérimental	11
II.1.2. Protocoles opératoires	11
II.2. SYNTHÈSE ET PRÉPARATION DES COMPLEXES DE COBALT(III).....	13
II.2.1. Dispositif expérimental	13
II.2.2. Protocoles opératoires	13
II.3. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET ANALYTIQUES DES COMPLEXES	14
II.3.1. Stabilité, solubilité et point de fusion.....	14
II.3.2. Conductivité	16
II.3.3. Propriétés physico-chimiques des complexes	16
CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES COMPLEXES	
III.1. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE	18
III.1.1. Spectroscopie infrarouge (IR)	18
III.1.1.1. Principe	18
III.1.1.2. Appareillage et protocole	19

III.1.1.3. Caractérisation des complexes synthétisés par spectrophotométrie infrarouge	19
III.1.1.3.1. Etude des spectres infrarouge des ligands	23
III.1.1.3.2. Etude des spectres des complexes mixtes	27
III.1.2. Spectroscopie UV-Visible	30
III.1.2.1. Principe	30
III.1.2.2. Appareillage et Fonctionnement	30
III.1.2.3. Caractérisation des complexes synthétisés par spectrophotométrie UV-visible	31
III.2. Analyse électrochimique	44
III.2.1. Voltamétrie cyclique	44
III.2.1.1. Principe	44
III.2.1.2. Comportement électrochimique des complexes par voltamétrie cyclique	45

CHAPITRE IV : APPLICATION BIOLOGIQUE

IV.1. INTRODUCTION.....	48
IV.2. QU'EST-CE QU'UN RADICAL LIBRE?	48
IV.3. DEFINITION DES ANTIOXYDANTS	48
IV.4. LA CURCUMINE EN TANT QU'ANTIOXYDANT	48
IV.5. Acide ascorbique (vitamine C).....	49
IV.6. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE.....	49
IV.6.1. Le radical libre DPPH'	49
IV.6.2. Test sur DPPH	50
IV.6.3. Résultats et discussion de l'activité antioxydante des complexes avec la curcumine	51
CONCLUSION GENERALE.....	54

Références bibliographiques

Annexes

Liste des figures

Figure I.1 : Cobalt	03
Figure I.2 : Cuivre natif.....	05
Figure I.3: Tumeric et Curcumine.....	07
Figure I.4: Formules développées des bases pyrimidiques.....	09
Figure II.1: Dispositif expérimental de synthèse des complexes du Co(II) et Cu(II).....	11
Figure II.2: Dispositif expérimental de la synthèse de complexes de cobalt(III)	13
Figure II.3: Dispositif de filtration des complexes	14
Figure III.1: Schéma du principe de l'analyse par spectroscopie IR.....	19
Figure III.2 : Spectre IR du ligand curcumine.....	23
Figure III.3 : Spectre IR de l'uracile	24
Figure III.4 : Spectre IR de la thymine.....	24
Figure III.5 : Spectre IR du complexe [Co(Cur) ₂].....	25
Figure III.6 : Spectre IR du complexe [Co(Cur) ₃].....	26
Figure III.7 : Spectre IR du complexe [Cu(Cur) ₂].....	26
Figure III.8 : Spectre IR du complexe [Co(Cur) ₂ (Ura) ₂].....	27
Figure III.9 : Spectre IR du complexe [Co(Cur) ₂ (Ura)ClO ₄]	28
Figure III.10 : Spectre IR du complexe [Cu(Cur)(Ura)Br].....	28
Figure III.11 : Spectre IR du complexe [Co(Cur) ₂ (Thy) ₂]	29
Figure III.12 : Spectre IR du complexe [Cu(Cur)(Thy)Cl]	30
Figure III.13 : Fonctionnement d'un spectrophotomètre mono-faisceau	31
Figure III.14 : Spectre électronique d'absorption de la curcumine dans le DMF et dans le méthanol	32
Figure III.15 : Spectre électronique d'absorption de l'uracile dans le DMF et dans le méthanol.....	33
Figure III.16 : Spectre électronique d'absorption de la thymine dans le DMF et dans le méthanol	33
Figure III.17 : Spectre UV-visible du complexe [Co(Cur) ₂] dans le méthanol (a) et dans le DMF(b).....	34
Figure III.18 : Spectre UV-visible du complexe [Co(Cur) ₃] dans le méthanol	35
Figure III.19 : Spectre UV-visible du complexe [Cu(Cur) ₂] dans le méthanol	35
Figure III.20 : Spectre UV-visible du complexe [Co(Cur) ₂ (Ura) ₂] dans le DMF.....	37

Figure III.21 : Spectre UV-visible du complexe [Co(Cur) ₂ (Ura)ClO ₄] dans le méthanol	37
Figure III.22 : Spectre UV-visible du complexe [Cu(Cur)(Ura)Br] dans le méthanol(a) et dans le DMF (b).....	38
Figure III.23 : Spectre UV-visible du complexe [Co(Cur) ₂ (Thy) ₂] dans le méthanol.....	40
Figure III.24 : Spectre UV-visible du complexe [Cu(Cur)(Thy)Cl] dans le méthanol (a) et dans le DMF (b).....	41
Figure III.25 : Voltamogramme cyclique du complexe [Co(Cur) ₂ (Ura) ₂], 10 ⁻³ M, dans le DMF, 10 ⁻¹ M NaClO ₄	45
Figure III.26 : Voltamogramme cyclique du complexe [Co(Cur) ₂ (Ura) ₂], 10 ⁻³ M, dans le DMF, 10 ⁻¹ M NaClO ₄	46
Figure IV.1 : oxydation de l'acide L-ascorbique	49
Figure IV.2 : Structure chimique du radical libre DPPH ·	50
Figure IV.5 : Réaction de test DPPH	50
Figure IV.4 : Activité antioxydante de la curcumine et ses complexes 1,2 et 3 en utilisant le test DPPH	52

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques du Cobalt	04
Tableau I.2 : Propriétés physiques et chimiques du Cuivre.....	05
Tableau I.3 : Propriétés physiques et chimiques de la Curcumine	07
Tableau I.4 : Propriétés physiques et chimiques de l'Uracile.....	09
Tableau I.5 : Propriétés physiques et chimiques de la thymine.....	10
Tableau II.1 : Solubilité des complexes dans différents solvants	15
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques des complexes synthétisés	17
Tableau III.1 : Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des complexes de cobalt	21
Tableau III.2 : Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des complexes de cuivre.....	22
Tableau III.3 : Données des spectres d'absorption électroniques des ligands et de leurs complexes.....	43
Tableau III.4 : Données électrochimiques des ligands et des sels métalliques.....	46
Tableau III.5 : Données électrochimiques des complexes.....	47
Tableau IV.1 : Résultats de l'activité antioxydante de la curcumine et ses complexes en utilisant le test DPPH.....	51

Liste des abréviations et symboles

A	Ampère
HNO ₃	Acide nitrique
cm	Centimètre
Λ	Conductivité molaire
Cur	Curcumine
°C	Degré Celcius
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPPH	2,2 DiPhenyle-1-Picryl-Hydrazyle
ECS	Electrode à calomel saturé
RNS	Espèces réactives de l'azote
ROS	Espèces réactives de l'oxygène
GSH	Glutathion
g	Gramme
h	Heure
NaOH	Hydroxyde de sodium
IR	Infrarouge
L-M	Ligand-Métal
λ	Longueur d'onde
M	Métal
M-N	Métal-azote
M-O	Métal-oxygène
μ S	Micro siemens
mg	Milligramme
ml	Millilitre
mmol	Millimole
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nitrate de cobalt hexahydraté
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Nitrate de cuivre trihydraté
pH	Potentiel d'hydrogène
s	Seconde
SOD	Superoxyde dismutase
T	Température
T _f	Température de fusion
Thy	Thymine
TC	Transfert de charge
UV	Ultraviolet
Ura	Uracile
δ	Vibration de déformation
V	Vibration d'élongation
Vis	Visible
V	Volt
CV	Voltamétrie cyclique (Cyclic voltametry)

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la chimie inorganique évolue à nouveau de façon spectaculaire avec la résurgence de la chimie de coordination, nourrie par l'importance croissante des métaux en biologie et en médecine et les nouvelles poussées explosives vers les diverses catégories de matériaux inorganiques dans un grand nombre de domaines. La néo-chimie de coordination moderne est donc une discipline beaucoup plus vaste et exige maintenant un savoir et une expertise plus grands dans un domaine beaucoup plus étendu de techniques théoriques ou spectroscopiques et de méthodes physico-chimiques, et à un niveau de sophistication beaucoup plus élevé [1].

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d. Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, dans les complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés comme centres actifs en chimie biologique [2].

Les éléments **d** forment de nombreux composés, aussi bien avec des éléments simples qu'avec des molécules neutres ou ioniques (complexes de coordination).

Un complexe est une molécule résultant de l'association d'un ion métallique et de un ou plusieurs ligands pouvant être un ion monoatomique, une molécule diatomique ou polyatomique.

Certains complexes de métaux de transition ont révolutionné des secteurs de l'industrie chimique, notamment dans la production de composés organométalliques de grande importance industrielle. Les applications pratiques des composés de coordination sont nombreuses. A côté des plus traditionnelles liées aux propriétés chimiques des complexes ou à leurs propriétés physiques utilisées en chimie analytique, il faut aujourd'hui considérer leurs contributions en chimie bio-inorganique; devenue un domaine de recherche indépendant et hautement interdisciplinaire [3].

Les progrès dans le domaine de la chimie inorganique rendent de plus en plus possible de concevoir à dessein et de synthétiser des agents pharmaceutiques à base de métaux qui remplissent des fonctions précieuses de diagnostic ou d'agents thérapeutiques. Au-delà du bon choix de l'ion métallique pour une application particulière, la clé de ce processus 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 [4].

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

Une revue de la littérature dont A. Bagchi, P. Mukherjee, S. Bhowmick et *al.* fournit le premier aperçu général du domaine en pleine expansion des complexes métalliques de curcumine et de leurs diverses applications. Les complexes impliquant des ions de métaux

de transition et des bases nucléiques ou leurs dérivés ont eux aussi, été largement étudiés au cours des dernières décennies en raison de leurs applications étendues. Les complexes de métaux de transition de bases pyrimidiques ont en particulier, beaucoup attiré l'attention pour leur intérêt dans plusieurs champs de biochimie inorganique [4]. Gupta et Srivastava ont effectué la synthèse de certains complexes de ligands mixtes avec l'uracile, le 2-thiouracile ou la thymine.

L'utilisation de complexes métalliques à base de curcumine et de bases pyrimidiques est une approche très prometteuse et innovante pour obtenir des avantages potentiels encore plus diversifiés pour la santé [5]. En effet, certains médicaments sont plus actifs, lorsqu'ils sont administrés sous forme de complexes métalliques plutôt qu'un composé organique [6]. C'est donc pour cela qu'au cours de notre travail, nous nous sommes penchés sur la synthèse et la caractérisation ainsi que sur divers aspects et propriétés des complexes de Cobalt et de Cuivre à ligands mixtes contenant la curcumine associée à l'Uracile ou à la Thymine. Comme l'uracile et ses dérivés sont valorisés en tant qu'agents chimiothérapeutiques et la curcumine en tant que molécule antitumorale, nous avons par conséquent jugé utile d'approfondir ces études en synthétisant des complexes de Cobalt (II), de Cobalt (III) et de Cuivre (II) avec la curcumine et les bases pyrimidiques.

Notre travail est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre comprend un rappel bibliographique relatif à la synthèse de complexes de métaux de transition, en particulier le cobalt et le cuivre, avec la curcumine et les bases pyrimidiques.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les méthodes de synthèses utilisées ainsi que les propriétés physico-chimiques des composés obtenus.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation par des méthodes spectroscopiques et électrochimique des différents complexes. Un aperçu théorique est donné pour chaque méthode.

Dans le quatrième chapitre, nous avons mené une étude biologique en évaluant l'activité antioxydante de certains complexes.

Nous terminons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et en proposant quelques perspectives afin d'améliorer et d'ajuster encore cette étude.

CHAPITRE I
RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Au cours de ce chapitre, nous nous attacherons à une mise en perspective théorique sur les métaux utilisés dans la synthèse de nos complexes, à savoir le cuivre et le cobalt ainsi que sur les ligands. On s'intéressera d'une part à leurs propriétés et d'autre part, à leur rôle physiologique et analytique.

I.1. METAUX DE TRANSITION

Les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 constituent les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale **d** des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme « *les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche d partiellement remplie.* »

I.1.1. Propriétés chimiques

Les éléments de transition ont, en général, une forte densité et une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche d de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal.

Voici quatre caractéristiques communes des métaux de transition [7]:

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

I.1.2. Cobalt

Le cobalt de structure électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$, est le second élément de la triade, ce métal de transition fait partie du groupe du fer.

Le cobalt (figure I.1) ne réagit pas avec l'oxygène s'il n'est pas chauffé, bien qu'il soit pyrophorique lorsqu'il est finalement divisé. Il se dissout lentement dans les acides minéraux dilués ($\text{Co} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2$), mais il est passivé par HNO_3 concentré; les alcalins n'ont pas d'effet sur le métal [8]. Dans le tableau I.1 sont données les propriétés physiques et chimiques du cobalt.



Figure I.1 : Cobalt

Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques du Cobalt

Cobalt			
Symbole	Co		
Numéro atomique	27		
Groupe	8		
Période	4 ^e période		
Bloc	d		
Famille d'éléments	Métal de transition		
Configuration électronique	[Ar] 4s ² 3d ⁷		
Propriétés physiques		Propriétés chimiques	
État ordinaire	Solide (ferromagnétique)	Masse atomique	58,933194 u
Masse volumique	8,9 g·cm ⁻³ (20 °C)	Rayon atomique	135pm (152pm)
Dureté	5	État(s) d'oxydation	+1, +2, +3, +4
Couleur	Blanc argenté, reflet gris	Électronégativité (Pauling)	1,88
Point de fusion	1 495 °C	Oxyde	Amphotère
Point d'ébullition	2 927 °C		
Volume molaire	6,67×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹		
Conductivité électrique	17,2×10 ⁶ S·m ⁻¹		
Conductivité thermique	100 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹		
Solubilité	sol. dans HCl + H ₂ O ₂		
Abondance	Croûte terrestre	30 ppm	
	Océans	0,08 ppb	

I.1.3. Cuivre

Le cuivre est un élément du groupe I_B, de la période 4 dans le bloc d, c'est un métal de transition chalcophile.

Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille de l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbitale *s* occupée par un seul électron sur des sous-couches *p* et *d* totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques (configuration électronique [Ar]3d¹⁰ 4s¹).

Le cuivre (figure I.2) est le moins réactif des métaux de la première rangée. Il n'est pas attaqué par les acides non-oxydants en l'absence d'air ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$), mais il réagit avec l'acide sulfurique concentré ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) et avec HNO₃ à toute concentration [9]. Les propriétés physiques et chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau I.2.



Figure I.2 : Cuivre natif

Tableau I.2 : Propriétés physiques et chimiques du Cuivre

Cuivre			
Symbole	Cu		
Numéro atomique	29		
Groupe	11		
Période	4 ^e période		
Bloc	d		
Famille d'éléments	Métal de transition		
Configuration électronique	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰		
Propriétés physiques		Propriétés atomiques	
État ordinaire	Solide	Masse atomique	63,546
Masse volumique	8,96 g·cm ⁻³ (20 °C)	Rayon atomique	135 pm (145 pm)
Couleur	Rouge brun	État(s) d'oxydation	2, 1
		Électronégativité(Pauling)	1,9
Point de fusion	1 084,62 °C	Oxyde	Faiblement basique
Point d'ébullition	2 562 °C		
Volume molaire	7,11×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹		
Conductivité électrique	59,6×10 ⁶ S·m ⁻¹		
Conductivité thermique	401 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹		
Solubilité	sol. dans HNO ₃ , HCl + H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ dilué + ions Hg(II), NH ₄ OH + H ₂ O ₂		
Abondance	Croûte terrestre	68 ppm	
	Océans	3ppb	

I. 2. COMPLEXE METALLIQUE

Le terme complexe désigne un atome ou un cation métallique central entouré d'un ensemble de ligands.

I.2.1. Complexes de cobalt

Les structures les plus décrites des complexes cobaltiques sont celles du cobalt (III) qui proviennent de l'oxydation du Co(II) au cours de la complexation [10]. West et coll. ont montré que, le plus souvent, ces complexes ont une formule générale de type $[\text{CoL}_2]^+$ dont les ligands sont tridentés [11,12]. Lorsque les ligands équatoriaux sont bidentés, les complexes de cobalt ont des compositions de types $[\text{CoL}_2\text{X}_2]$, $[\text{CoL}_2\text{X}_2\text{N}]$, $[\text{CoL}_2\text{XY}]$ ou $[\text{CoL}_2\text{XY}]\text{M}$ (L molécule bidentate neutre, X et Y des monoanions, N et M des contre-ions) [13,14]. Toutes ces structures correspondent à une géométrie octaédrique.

I.2.2. Complexes de cuivre

La chimie de coordination du cuivre(I) est directement liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique. Des dérivés de cuivre di et trivalents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre(I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique, le cuivre(II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, parfois trigonale plan ou plan carrée avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique). Dans certains cas, le cuivre(II) forme des complexes de structures pyramidales à bases carrée [15,16].

I.2.3. Ligand

Un ligand est un ion ou une molécule qui peut former une ou plusieurs liaisons avec le métal central.

I.2.3.1. Curcumine

La curcumine (1,7-bis (4-hydroxy-3-méthoxyphényl) -1,6-heptadiène-3,5-dione) (figure I.3) est un composant du curcuma épice indien, fabriqué à partir du rhizome de l'herbe vivace *Curcuma longa* qui est largement cultivé dans les pays tropicaux de l'Asie du Sud et du Sud-Est, notamment en Chine et en Inde. *Curcuma longa* appartient aux *Zingiberaceae* (famille du gingembre). La curcumine est le composant principal de trois curcuminoïdes qui donnent au curcuma sa couleur jaune caractéristique et est utilisée comme colorant alimentaire, aromatisant et additif (numéro E100).

Le curcuma est plus stable à la chaleur de 150°C à 180°C, même dans l'air sec, qu'il ne l'est à la lumière pendant cent jours, même dans le vide.

La curcumine est un pigment soluble dans l'huile et l'éthanol. Elle est extrêmement stable à la chaleur et peut généralement être utilisée dans des produits présentant des degrés d'acidité divers. Elle est sensible à l'anhydride sulfureux à des niveaux supérieurs à 100 ppm et est peu stable lorsqu'elle est exposée à la lumière. Quelques propriétés physiques et chimiques de la curcumine sont rapportées sur le tableau I.3.

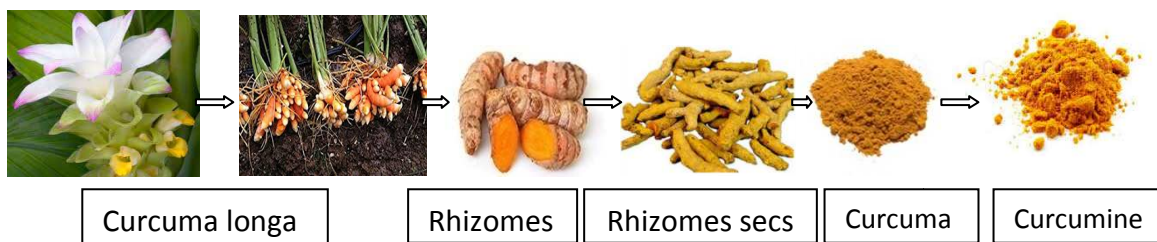


Figure I.3: Curcuma et Curcumine

Tableau I.3 : Propriétés physiques et chimiques de la Curcumine

Curcumine	
Forme énol de la curcumine	Forme céto de la curcumine
Propriétés chimiques	
Formule brute: $C_{21}H_{20}O_6$	
Masse molaire : 368,3799 g/mol C 68,47 %, H 5,47 %, O 26,06 %	
Solubilité: insoluble dans l'eau, soluble dans le méthanol, l'éthanol, l'éther et l'acide acétique.	
Propriétés physiques	
Point de fusion: 183 °C	

I.2.3.1.1. Complexes avec la curcumine

La curcumine existe sous la forme céto dans les milieux de pH acide et neutre et sous la forme d'énol dans le milieu de pH alcalin.

La curcumine et les curcuminoïdes sont des exemples rares de ligands de β -dicétone naturels. En tant que tels, ils devraient être idéalement adaptés pour agir en tant que ligands chélateurs vis-à-vis de divers métaux et pour former des complexes stables.

I.2.3.1.2. Applications médicales de la curcumine

Outre son utilisation répandue en tant qu'arôme et colorant alimentaire, le curcuma est utilisé dans la médecine traditionnelle chinoise et ayurvédique depuis environ 4000 ans.

Au cours des dernières décennies, de nombreuses études ont exploré les propriétés médicales du curcuma et de la curcumine, notamment les effets antitumoral, antimicrobien, anti-inflammatoire, antioxydant, antihépatotoxique, antihyperlipidémique, antiviral et anti-Alzheimer.

Il a été démontré que les cas de maladie d'Alzheimer chez des personnes âgées de 70 à 79 ans dans les régions rurales de l'Inde, qui consomment quotidiennement des plats de curry, sont environ 4,4 fois moins élevés que ceux d'Américains du même âge.

Plus curieusement, les maladies et troubles suivantes peuvent être traitées avec succès par la curcumine : maladies du foie et des voies biliaires, plaies et ulcères provoqués par des blessures et le diabète, psoriasis, arthrite et rhumatisme, sinusite, maladies cardiaques et taux de cholestérol élevé, diabète, amyloïdose comme cancer du col utérin, du côlon et du pancréas.

I.2.3.1.3. Applications analytiques des complexes métalliques de curcumine

La plus ancienne application connue de complexes de curcumine est liée à la détection spectrophotométrique de traces de bore dans divers milieux, y compris les matériaux biologiques (par exemple des denrées alimentaires, de plantes et le plasma sanguin), l'eau naturelle et l'eau de mer, le sol, le fer et l'acier, ainsi que des matériaux liés à la technologie nucléaire, tels que l'uranium métal, l'oxyde d'uranium et l'aluminium.

La rosocyanine est un complexe formé à partir de curcumine et d'acide borique. La rosocyanine solide forme des microcristaux vert-noir avec un éclat métallique. Sa couleur rouge intense permet la détection colorimétrique du bore, même à des niveaux en ppm [5].

Un aspect intéressant dans ce domaine de recherche est le développement de radiotraceurs potentiels pour l'imagerie de la maladie d'Alzheimer à base de complexes métalliques de curcumine.

I.2.3.2. Bases pyrimidiques

Les bases pyrimidiques (figure I.4) sont au nombre de 3 : la cytosine, l'uracile et la thymine.

Les pyrimidines ont un noyau aromatique hexagonal de 4 carbones et 2 azotes.

- **La cytosine** est constituée d'un noyau pyrimidine dont le carbone 4 est substitué par une fonction amine et le carbone 2 par une fonction cétone.
- **L'uracile** est constitué d'un noyau pyrimidine dont les carbones 2 et 4 portent des fonctions cétone.
- **La thymine** est aussi constituée d'un noyau pyrimidine dont les carbones 2 et 4 portent des fonctions cétone, mais dont le carbone 5 est substitué par un méthyl [17].

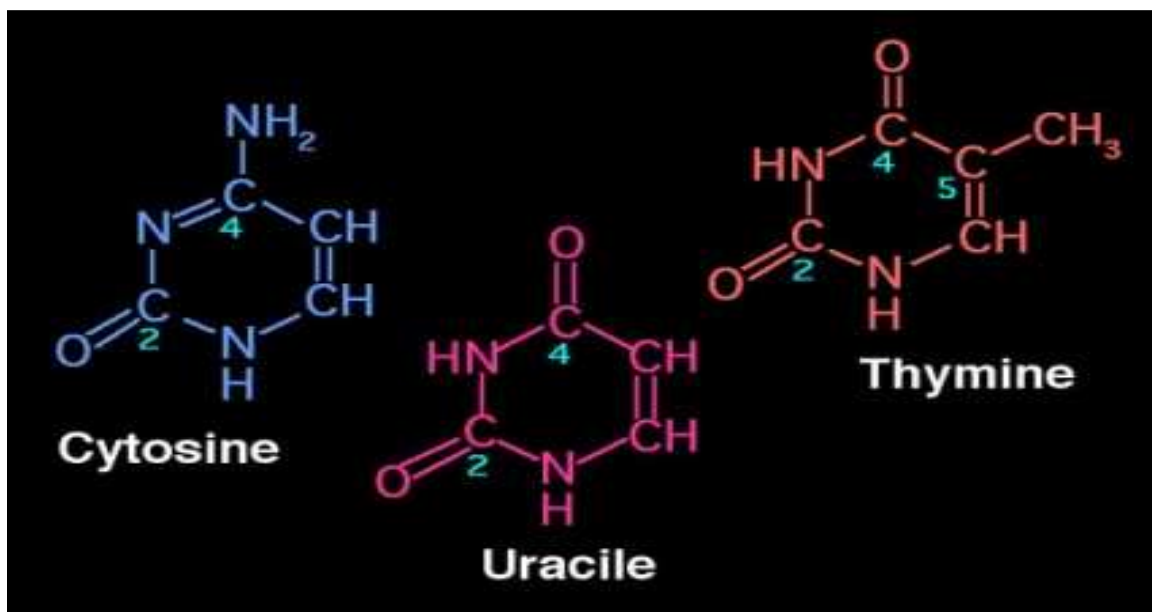


Figure I.4: Formules développées des bases pyrimidiques

I.2.3.2.1. Uracile

L'Uracile a été découvert en 1900. Il a été isolé par hydrolyse de l'acide ribonucléique de la levure présente dans certains organes du bétail: thymus et rate, ainsi que dans le sperme du hareng et du germe de blé.

L'uracile est une molécule plane non saturée capable d'absorber des substances [18].

Tableau I.4 : Propriétés physiques et chimiques de l'Uracile

Uracile	
Propriétés chimiques	Propriétés physiques
Formule brute: C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	Point de fusion: 335 °C
Masse molaire : 112,0868 g/mol C 42,86 %, H 3,6 %, N 24,99 %, O 28,55 %	
Solubilité: Eau	
Densité : 1.32 g/cm ³	

I.2.3.2.2. Thymine

La Thymine est une des bases pyrimidiques de la matière vivante. Elle est dérivée par Hydrolyse de l'acide désoxyribonucléique de la méthylcyanoacétyleurée par réduction catalytique. Elle est utilisée en recherche biochimique. Comme son nom l'indique, la Thymine peut être obtenue par méthylation de l'uracile au 5ème carbone. La Thymine se

trouve dans l'ADN de l'acide nucléique. Dans l'ARN, la Thymine est remplacée par l'uracile dans la plupart des cas. Dans l'ADN, la Thymine se lie à l'adénine via deux liaisons hydrogène pour aider à la stabilisation des structures d'acide nucléique. Elle joue un rôle de métabolite humain, de métabolite d'*Escherichia coli* et de métabolite de souris [19].

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

Thymine	
Propriétés chimiques	Propriétés physiques
Formule brute: $C_5H_6N_2O_2$	Point de fusion: 316 à 317°C (601 à 603 °F; 589 à 590 K) Point d'ébullition : 335 °C (635 °F; 608 K) (se décompose)
Masse molaire: 126.115 g·mol ⁻¹	
Densité: 1.223 g cm ⁻³	
Acidité: (pK _a) 9.7	

I.2.3.2.3. Complexes de métaux de transition avec l'Uracile et la Thymine

Des études ont montré que les complexes de Cuivre avec l'Uracile et ses dérivés sont des composés cytotoxiques très puissants et prometteurs. Tandis que les complexes de Manganèse s'avèrent être de puissants antioxydants [20]. Les complexes de Palladium et de Platine avec la Thymine présentent une activité antiproliférative (de cellules cancéreuses) [21]. Ces découvertes révèlent que l'utilisation de ligands bioactifs simples pour la conception de nouveaux composés avec une bioactivité importante et prometteuse. On aura donc bien souligné que les centres de métaux de transition sont des fractions particulièrement attrayantes pour la recherche sur les bases pyrimidiques et la curcumine, car ils présentent des géométries de coordination bien définies. En outre, ils présentent souvent des propriétés électrochimiques ou photophysiques distinctes, augmentant ainsi la fonctionnalité de l'agent de liaison. En fait, ces fonctionnalités ont amené les complexes à être utilisés dans un large spectre d'applications, des marqueurs fluorescents aux agents d'empreinte ADN, en passant par les sondes électrochimiques. Le choix des composés de coordination des métaux de transition doit s'orienter sur les moins chers et facilement disponibles (Co, Ni, Cu...) et un autre fait pour cibler ces ions métalliques particuliers est leur nature moins toxique, qui peut encore être diminuée lorsqu'elle est coordonnée avec les ligands [22]. Ainsi, des médicaments moins toxiques et pas chers avec une activité plus élevée seront obtenus.

CHAPITRE II
SYNTHESE ET PROPRIETES DES
COMPLEXES

Dans ce chapitre, nous présentons dans une première partie, les dispositifs expérimentaux et les protocoles de synthèse conduisant à nos complexes de cobalt(II), cuivre(II) et cobalt(III). Dans une seconde partie, Les propriétés physicochimiques de ces complexes sont mises en évidence.

II.1. SYNTHESE ET PREPARATION DES COMPLEXES DE COBALT(II) ET CUIVRE(II)

II.1.1. Dispositif expérimental

Les éléments constituant le montage expérimental (figure II.1) utilisé pour la synthèse des complexes de Co(II) et Cu(II) sont :

- Un ballon contenant le solvant et les réactifs,
- Une plaque chauffante avec agitation magnétique qui assure le chauffage et l'homogénéisation de la solution,
- Un réfrigérant afin d'éviter que les molécules du solvant s'échappent sous forme de vapeur.

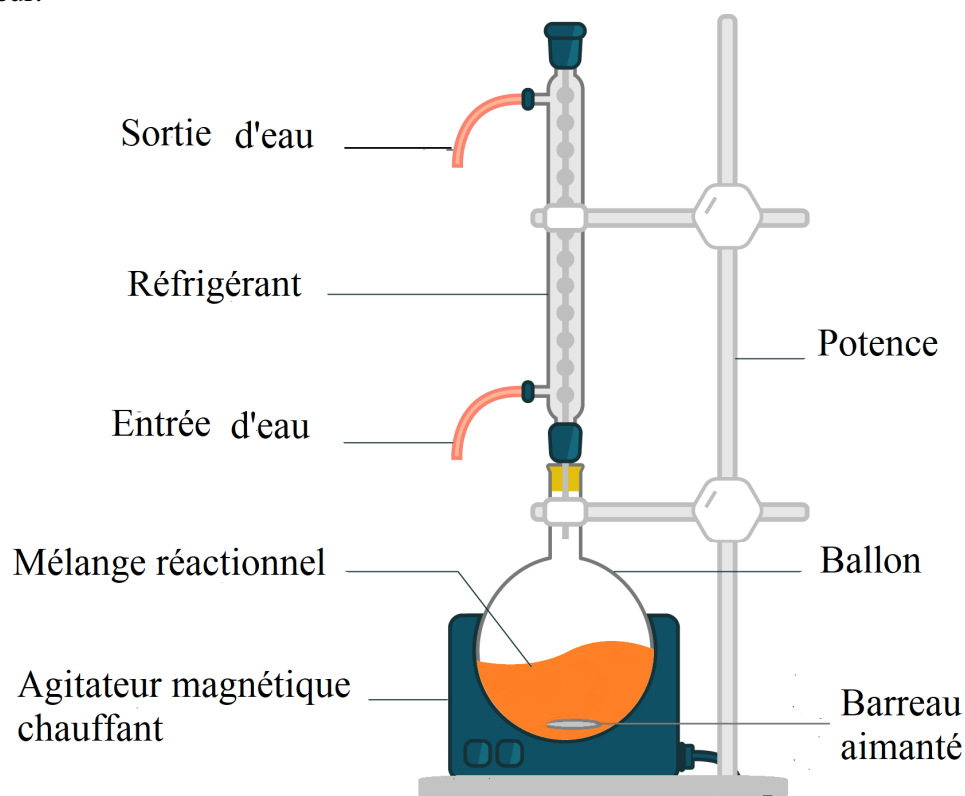


Figure II.1: Dispositif expérimental de synthèse des complexes du Co(II) et Cu(II)

II.1.2. Protocoles opératoires

❖ Synthèse du complexe de cobalt(II) avec la curcumine $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$

2mmol (0,736g) de curcumine dissoute dans 40ml de méthanol ont été mélangées à 1mmol (0,291g) du sel de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissout dans 5ml de méthanol, et le mélange réactionnel a été chauffé au reflux à une température de 40 à 50°C. Le pH étant de 3, a été ajusté en ajoutant 1ml de NaOH (1M) à La solution afin de ramener le PH à 6.

Un précipité rouge brique est obtenu. Il est ensuite filtré et lavé au méthanol pour éliminer les réactifs n'ayant pas réagi, puis le composé a été séché pendant deux jours dans l'étuve à 30°C.

❖ **Synthèse du complexe de cobalt(II) avec les ligands curcumine et uracile**
[Co(Cur)₂(Ura)₂]

Dans un ballon muni d'un barreau aimanté sont introduits 1mmol (0,291g) du sel de cobalt (Co(NO₃)₂,6H₂O) dissout dans 10ml d'H₂O et 2mmol (0,22g) d'uracile dissoutes dans 50ml d'éthanol absolu+10ml d'H₂O. Sont ajoutées ensuite (à petites quantités) 2mmol (0,74g) de curcumine préalablement dissoute dans 40ml d'éthanol absolu. Quelques gouttes de NaOH (1M) ramènent le pH à 8. L'ensemble est agité et mis sous reflux à une température de 40-50°C pendant 24 heures. La solution prend une coloration marron de plus en plus foncée. Après un lavage avec le méthanol, Le précipité est séché à 30°C dans l'étuve.

❖ **Synthèse du complexe de cobalt(II) avec les ligands curcumine et thymine**
[Co(Cur)₂(Thy)₂]

Une solution de thymine (1,5mmol) dans 25ml de méthanol+5ml d'H₂O a été chauffée au reflux (à 40-50°C) et mise sous agitation avec 1mmol (0,291g) de sel de cobalt (Co(NO₃)₂,6H₂O) dissout dans 5ml d'H₂O pendant 24h ; une solution marron est obtenue. On ajoute à celle ci 1,5mmol (0,55g) de curcumine et cela à petites quantités. Après 4h, un précipité rouge brique est obtenu, il a ensuite été filtré, lavé au méthanol et séché dans l'étuve à 30°C pendant deux jours.

❖ **Synthèse du complexe de cuivre(II) avec la curcumine [Cu(Cur)₂]**

Le complexe a été préparé en ajoutant progressivement 1mmol (0,37g) de curcumine dissoute dans 30ml de méthanol à 0,5mmol (0,09g) de (Cu(NO₃)₂, 3H₂O) dissout dans 5ml du même solvant. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation magnétique et mis au reflux à une température de 40 à 50°C pendant 5 heures. On obtient un précipité marron, ce dernier est lavé plusieurs fois par le méthanol puis filtré. Le filtrat obtenu est séché dans une étuve pendant une journée à T= 30 C°.

❖ **Synthèse du complexe de cuivre(II) avec les ligands curcumine et uracile**
[Cu(Cur)(Ura)Br]

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on verse 0,22g d'uracile dissoute dans 30ml d'H₂O auxquelles on ajoute 2ml de NH₄OH afin de ramener le pH à 9. Ensuite, 1mmol de curcumine (0,37g) dissoute dans 20ml de méthanol est mélangée à la solution précédente. Le mélange a été mis sous agitation et au reflux pour une durée de 4h après quoi, on introduit une solution de 0,1g de NaBr et 0,24g du sel de cuivre (Cu(NO₃)₂, 3H₂O) dissouts dans 5ml de méthanol. On obtient un précipité marron, ce dernier est lavé plusieurs fois par l'hexane puis filtré et enfin placé dans une étuve pendant deux jours à T= 30°C jusqu'au séchage total.

❖ **Synthèse du complexe de cuivre(II) avec les ligands curcumine et thymine [Cu(Cur)(Thy)Cl]**

On mélange 1mmol (0,37g) de curcumine et 1mmol (0,2g) de thymine chacune préalablement dissoute dans 25ml de méthanol. Puis, on introduit 1mmol (0,17g) de $(\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$ dissout dans 5ml du même solvant. Le mélange réactionnel est mis au reflux à une température de 40-50°C et sous agitation pendant 19h. On récupère enfin un précipité acajou. Une fois lavé, filtré et séché dans l'étuve à 30°C durant une journée, une poudre marron est obtenue.

II.2. SYNTHÈSE ET PRÉPARATION DES COMPLEXES DE COBALT(III)

II.2.1. Dispositif expérimental

Le matériel utilisé pour la synthèse des complexes de Co(III) est le suivant (figure II.2) :

- Un erlenmeyer où se déroule la réaction
- Une trompe à eau reliée à un tube adducteur afin de renouveler l'oxygène et permettre à l'ion Co(II) de s'oxyder en ion Co(III)
- Une plaque chauffante avec agitation magnétique

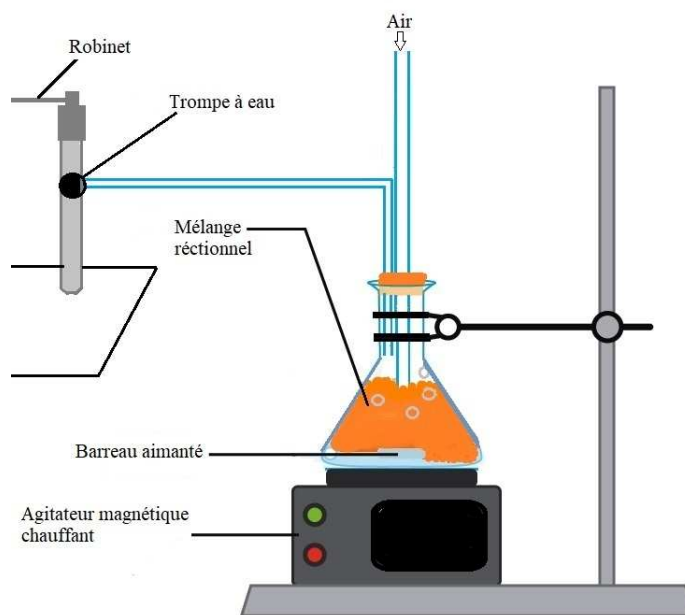


Figure II.2: Dispositif expérimental de la synthèse de complexes de cobalt(III)

II.2.2. Protocoles opératoires

❖ **Synthèse du complexe de cobalt(III) avec la curcumine [Co(Cur)₃]**

0,5mmol (0,15g) de sel de cobalt $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O})$ et 1,5mmol (0,5g) de curcumine dissoutes préalablement dans 5 et 40ml d'éthanol absolu, respectivement, sont mélangées. La solution est maintenue sous agitation et chauffage à une température de 30°C, avec un apport d'oxygène dans le but d'oxyder le cobalt(II) en cobalt(III). Au bout de 2h de réaction, un précipité rouge est obtenu. Il est d'abord filtré et lavé à l'éthanol puis isolé et laissé sécher dans l'étuve à 30°C pendant une journée.

❖ Synthèse du complexe de cobalt(III) avec la curcumine $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})\text{ClO}_4]$

Pour la préparation de ce complexe, on a ajouté 1mmol (0,3g) de $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O})$ dissoute dans 5ml d' H_2O à 1mmol (0,11g) d'uracile et 2mmol (0,28g) de NaClO_4 , tous deux dissouts dans 40ml d' H_2O chaude. On a introduit ensuite progressivement, 2mmol (0,74g) de curcumine dissoutes dans 40ml d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est réalisé avec un apport d'oxygène afin d'oxyder le cobalt(II) en cobalt(III). La réaction est mise sous agitation et chauffée à 30°C . Après 4h, un précipité marron foncé est récupéré après lavage, filtration et séchage dans une étuve à 30°C durant une journée.

Comme cité précédemment, L'ensemble des précipités est lavé plusieurs fois par l'éthanol ou le méthanol (selon le solvant utilisé en synthèse) puis filtré à travers un creuset en verre fritté (porosité 4) à laide du dispositif décrit sur la figure II.3.

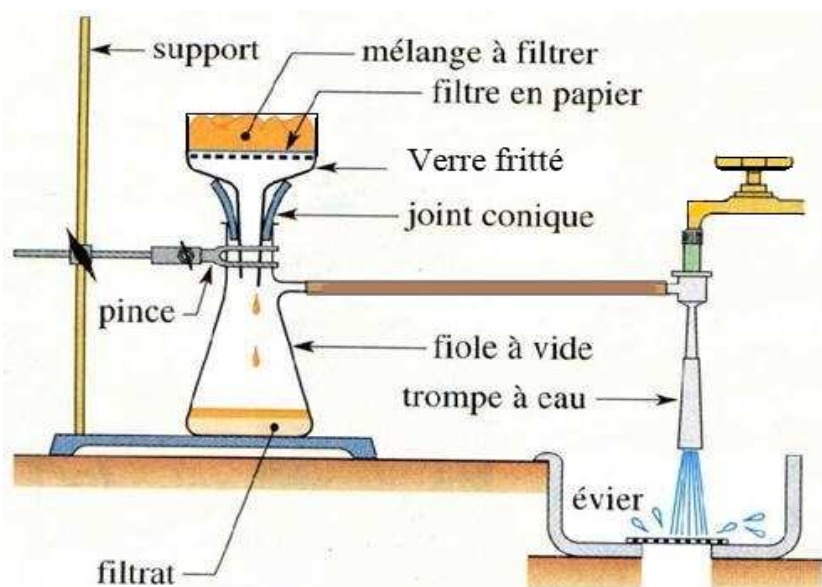


Figure II.3: Dispositif de filtration des complexes

II.3. PROPRIETES PHYSIQUES ET ANALYIQUES DES COMPLEXES

II.3.1. Stabilité, solubilité et point de fusion

Tous les complexes synthétisés sont solides et stables à l'air et à température ambiante et ne demandent pas de conditions particulières de conservation. Leurs points de fusion sont supérieurs à 150°C . Ces derniers ont été déterminés en introduisant des tubes capillaires contenant nos produits dans un appareil digital de type MPM-H2.

Tous les complexes synthétisés sont caractérisés par une insolubilité dans l'eau et dans la majorité des solvants organiques et ne présentent une solubilité significative que dans des solvants hautement polaires tels que le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) (Tableau III.1). Aussi, la cristallinité des produits est faible.

Tableau II.1: Solubilité des complexes dans différents solvants

Complexes	Eau distillée	Ethanol 96%	Méthanol	Acétone	Eau +éthanol	DMSO	DMF
[Co(Cur) ₂]	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	soluble	soluble
[Co(Cur) ₂ (Ura) ₂]	Insoluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	soluble	Peu soluble
[Co(Cur) ₂ (Thy) ₂]	Insoluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	soluble	Soluble
[Co(Cur) ₃]	Insoluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	soluble	Soluble
[Co(Cur) ₂ (Ura)ClO ₄]	Insoluble	insoluble	Peu soluble	soluble	insoluble	soluble	soluble
[Cu(Cur) ₂]	Insoluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Insoluble	soluble	Soluble
[Cu(Cur)(Ura)Br]	Insoluble	Insoluble	soluble	Peu soluble	Insoluble	soluble	soluble
[Cu(Cur)(Thy)Cl]	Insoluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	Peu soluble	soluble	Peu Soluble

D'après le travail pionnier de Beck et de ses collègues sur les complexes de curcumine, la cristallisation des complexes de métaux de transition homoleptiques ne comprenant que la curcumine en tant que ligands est sérieusement entravée.

II.3.2. 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 mesure s'est faite à l'aide d'un conductimètre d'abord étalonné au moyen d'une solution de KCL dont la concentration et la conductivité sont connues. Ainsi, en plongeant l'électrode dans des solutions de DMF de concentration en complexes égale à 10^{-3} M, la conductivité relative à chaque échantillon est directement lue sur l'appareil en ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). L'électrode est rincée après chaque mesure et les lectures se sont faites à une température constante de 20°C .

D'après les valeurs rapportées sur le tableau II.2 et les résultats obtenus, on établit que nos complexes sont neutres (non électrolytes) possédant une conductivité qui varie de 13 à $49\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

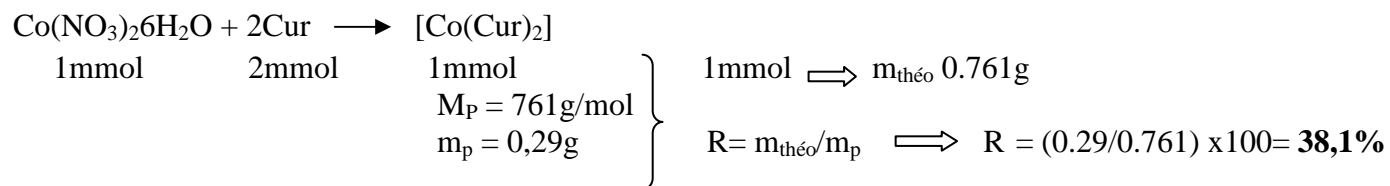
II.3.3. Propriétés physico-chimiques des complexes

Le tableau II.2 regroupe les propriétés physiques et chimiques des complexes que nous avons synthétisés.

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques des complexes synthétisés

Complexes	Formule M (g/mol)	Etat physique	Couleur	Rendement (%)	Λ_m ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)
[Co(Cur) ₂]	CoC ₄₂ H ₃₇ O ₁₂ (793,8)	Poudre	Rouge brique	38	13	177
[Co(Cur) ₂ (Ura) ₂]	CoC ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₄ (1018)	Poudre	Marron	47	17	280
[Co(Cur) ₂ (Thy) ₂]	CoC ₄₅ H ₄₆ N ₂ O ₁₄ (1046)	Poudre	Brun	55	49,3	210
[Co(Cur) ₃]	CoC ₆₃ H ₅₇ O ₁₈ (1161,2)	Poudre	Marron	21	34,1	174
[Co(Cur) ₂ (Ura)ClO ₄]	CoC ₄₆ H ₄₄ N ₂ O ₁₆ Cl (1005,4)	Poudre	Marron foncé	92	40,1	152
[Cu(Cur) ₂]	Cu C ₄₂ H ₃₇ O ₁₂ (798,3)	Poudre	Marron cuivré	12	21,4	155
[Cu(Cur)(Ura)Br]	CuC ₄₂ H ₃₇ O ₁₂ Br (623)	Poudre	Rouille	72	16,5	182
[Cu(Cur)(Thy)Cl]	CuC ₄₂ H ₃₇ O ₁₂ Cl (592,5)	Poudre	Marron foncé	67	15,8	182

Exemple de calcul du rendement :



CHAPITRE III
CARACTERISATION DES
COMPLEXES

Ce chapitre décrit les moyens de caractérisation principaux employés de manière systématique sur tous les échantillons réalisés dans cette étude à savoir : les spectroscopies infrarouges et UV-visible ainsi que la voltamétrie cyclique. Les résultats relatifs aux moyens de caractérisation sont également indiqués puis discutés.

III.1. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

III.1.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

III.1.1.1. Principe

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement du nombre d'onde, on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

- Les vibrations d'élongation, généralement intenses
- Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan [23].

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière. La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intra-moléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière... [24].

III.1.1.2. Appareillage et protocole

L'appareillage en spectrophotométrie infrarouge nécessite [24]:

- une lampe émettant un faisceau de lumière infrarouge,
- une cellule recevant l'échantillon,
- un interféromètre, permettant de s'affranchir d'un échantillon référence
- et un détecteur.

Le tout est relié à un ordinateur permettant le traitement du signal obtenu ainsi que le paramétrage de l'analyse.

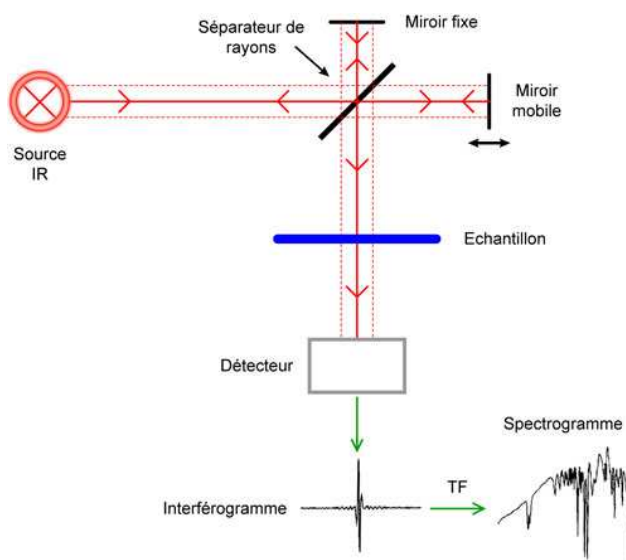


Figure III.1: Schéma du principe de l'analyse par spectroscopie IR

III.1.1.3. Caractérisation des complexes synthétisés par spectrophotométrie infrarouge :

Les complexes ainsi que les ligands employés ont été analysés à l'état solide à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de fourrier de type IRAfinity-1S modèle SHIMADZU dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1}

La technique de la spectroscopie infrarouge permet de savoir s'il y a complexation ou non par comparaison du spectre du ligand libre avec celui du composé obtenu. En effet, s'il y a complexation, on observe dans le spectre infrarouge du complexe un déplacement de certaines bandes du ligand et apparition de nouvelles bandes, indiquant que la coordination s'est effectuée avec le cation central [25].

La comparaison de chaque spectre de complexe aux spectres de ses ligands et aux spectres de références trouvés dans la littérature, nous permet d'interpréter les spectres des composés obtenus.

Les données spectrales IR des ligands et de leurs complexes sont regroupées dans les tableaux III.1 et III.2.

Tableau III.1 : Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des complexes de cobalt

Composé	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{CO})_{\text{phé}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ali}}$	$\delta(\text{CH})_{\text{aro}}$	$\nu(\text{Co-O})$	$\nu(\text{Co-N})$
Cur	3341	1637 1595	-	1432	1498	1262	-	-
Ura	-	1708 1630	1502 1457	-	-	1389	-	-
Thy	-	1725 1672	1672 1485	-	-	1384	-	-
[Co(Cur) ₂]	3358	1628 1588	-	1425	1510	1265	607 461	-
[Co(Cur) ₂ (Ura) ₂]	3354	1623 1595	1453 1432	1432	1496	1397 1267	561 469	405
[Co(Cur) ₂ (Thy) ₂]	3329	1626 1595	1626 1452	1425	1502	1389 1269	607 553	412
[Co(Cur) ₃]	3356	1630 1595	-	1425	1502	1276	596 465	-
[Co(Cur) ₂ (Ura)ClO ₄]	3404	1597	-	1455	1495	1391 1267	565 514	417

Tableau III.2 : Données IR caractéristiques (cm^{-1}) des complexes de cuivre

Composé	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{CO})_{\text{phé}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ali}}$	$\delta(\text{CH})_{\text{aro}}$	$\nu(\text{Co-O})$	$\nu(\text{Co-N})$
Cur	3341	1637 1595	-	1432	1498	1262	-	-
Ura	-	1708 1630	1502 1457	-	-	1389	-	-
Thy	-	1725 1672	1672 1485	-	-	1384	-	-
[Cu(Cur) ₂]	3352	1629 1587	-	1431	1496	1262	561 455	-
[Cu(Cur)(Ura)Br]	3489	1591	1455	1400	1506	1397 1265	554	419
[Cu(Cur)(Thy)Cl]	3347	1623 1595	1453	1432	1496	1382 1265	554 469	444

III.1.1.3.1. Etude des spectres infrarouge des ligands

✚ Etude du spectre IR du ligand curcumine

Le spectre IR de la curcumine (figure III.2), présente une bande large dans la région 3341cm^{-1} caractéristique de la fréquence de vibration d'élongation $\nu(\text{OH})$ de la fonction phénolique [26, 27, 28, 29, 30]. Trois pics de faibles intensités sont également observés à 1637 , 1595 et 1498cm^{-1} , les deux premiers correspondent à la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ asymétrique de la fonction cétone et le troisième à $\nu(\text{C}=\text{C})$ aliphatique [26, 27, 28, 29, 30, 31]. Une bande caractéristique de vibration $\delta(\text{CO})$ de la fonction phénol est localisée à 1432 [26, 27].

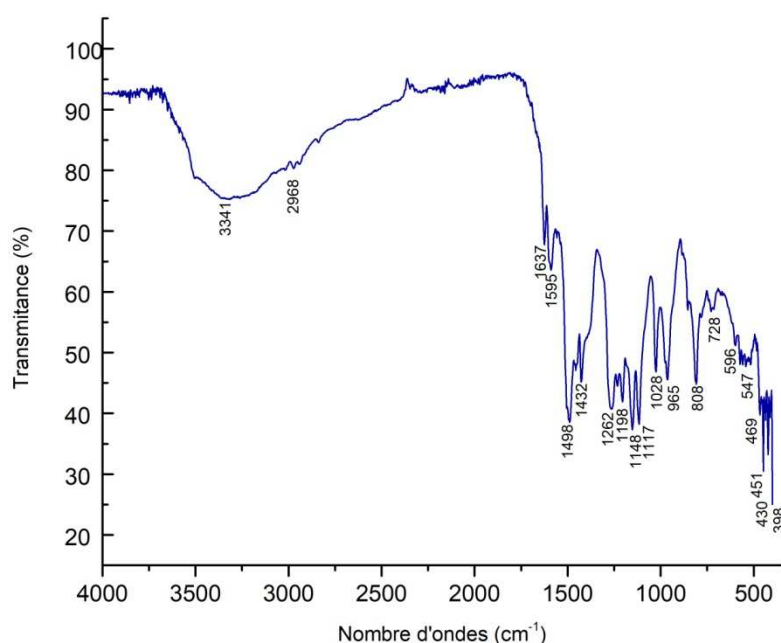


Figure III.2 : Spectre IR du ligand curcumine

✚ Etude des spectres IR de l'uracile et de la thymine

Les spectres infrarouges de l'uracile et de la thymine (figures III.3, III.4) montrent respectivement une bande à 3110cm^{-1} et 3173cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation de N-H [32, 33]. Les vibrations de déformation $\delta(\text{NH})$ sont situées à 1502 et 1457cm^{-1} sur le spectre de l'uracile et à 1672 et 1485cm^{-1} sur celui de la thymine. Les bandes 1708 et 1630cm^{-1} ainsi que 1725 et 1672 sont attribuées à la fonction $\text{C}=\text{O}$ de l'uracile et de la thymine respectivement [32, 34]. Une faible bande caractéristique de vibration du C-H aromatique est localisée à 1262 cm^{-1} sur le spectre de la curcumine, à 1389cm^{-1} sur le spectre de l'uracile et à 1384cm^{-1} sur celui de la thymine [26, 29].

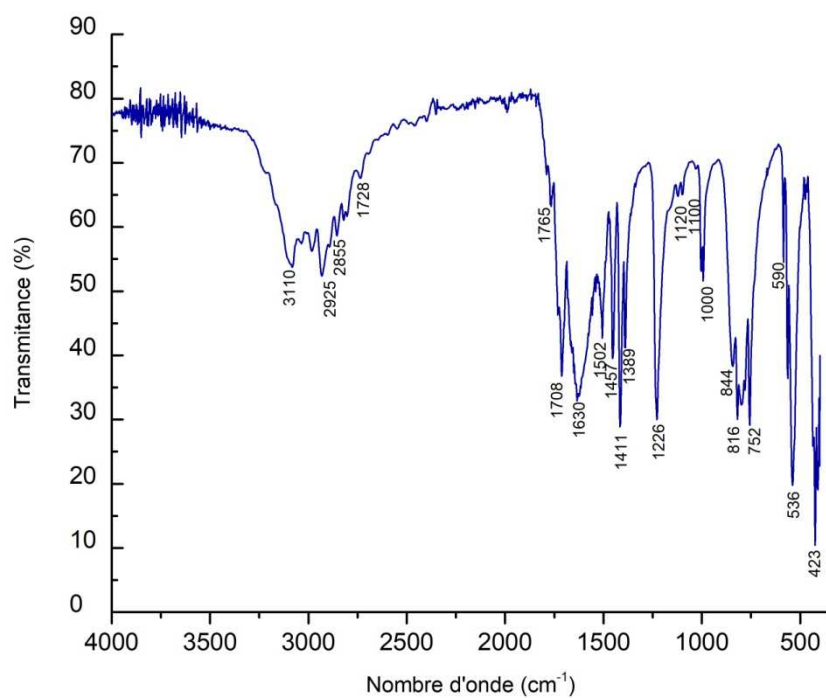


Figure III.3 : Spectre IR de l'uracile

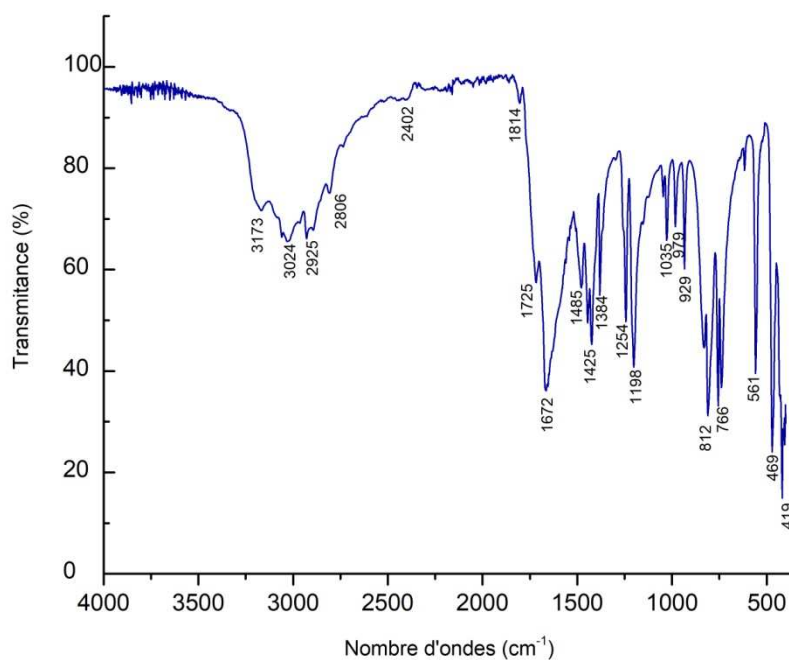


Figure III.4 : Spectre IR de la thymine

Etude des spectres des complexes simples à la curcumine

La bande d'absorption $\nu(\text{OH})$ observée à 3341cm^{-1} dans le spectre de la curcumine libre est déplacée vers les grands nombres d'ondes dans les complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$, $[\text{Co}(\text{Cur})_3]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$ (figures III.5, III.6, III.7), elle est respectivement à 3358cm^{-1} , 3356cm^{-1} et 3352cm^{-1} . Les trois spectres montrent trois bandes à 1628 et 1588cm^{-1} pour le premier, 1630 et 1595cm^{-1} pour le deuxième, 1629 et 1587cm^{-1} pour le troisième. Ces bandes sont attribuées à la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ aliphatique [26, 27, 28, 29, 30, 31]. Une bande est exhibée à 1510 , 1502 et 1496cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$. Cette bande est apparue dans le spectre du ligand libre à 1498cm^{-1} , tandis que la fréquence $\nu(\text{C}-\text{O})$ de la fonction phénol est déplacée de la valeur de 1432cm^{-1} aux environs de 1425 , 1432cm^{-1} dans les spectres des complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$, $[\text{Co}(\text{Cur})_3]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$ [26, 27, 28, 29, 30, 31]. En effet, la coordination de la curcumine avec ces métaux par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène est confirmée par l'apparition de nouvelles bandes dans les zones 607 , 455cm^{-1} qui sont dues à la liaison M-O [26, 28, 29, 35].

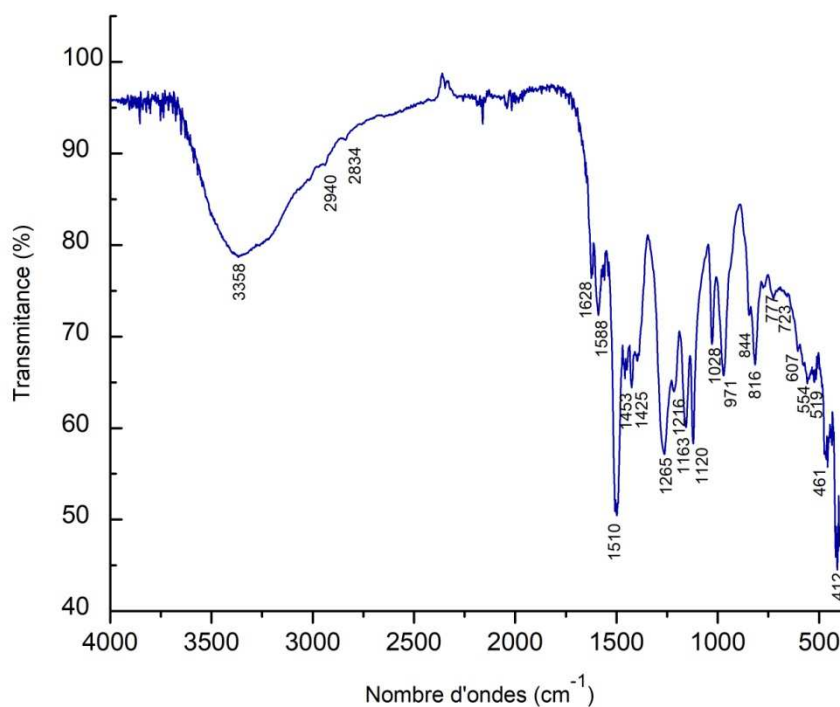


Figure III.5 : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$

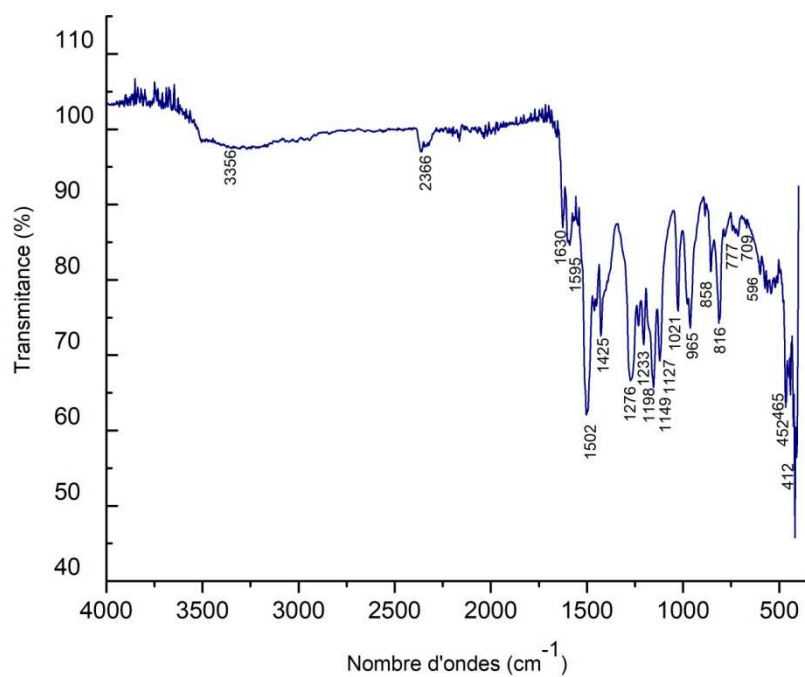


Figure III.6 : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_3]$

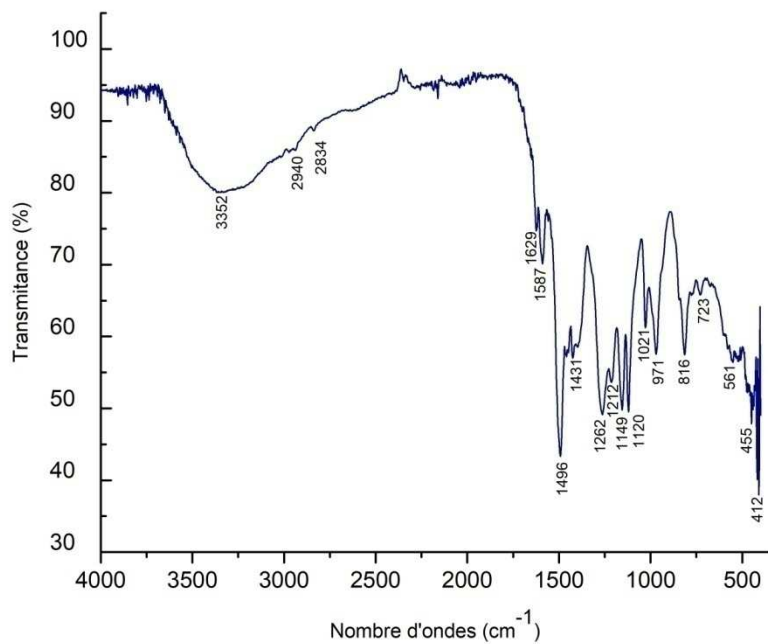


Figure III.7 : Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$

III.1.1.3.2. Etude des spectres des complexes mixtes

✚ Etude des spectres des complexes mixtes à la curcumine et à l'uracile

Les spectres infrarouges des complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$, $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})\text{ClO}_4]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Ura})\text{Br}]$ (figures III.8, III.9, III.10) présentent une bande large dans la région $3500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ qui peut être attribuée aux vibrations d'élongation (N-H) ou (O-H). La $\nu(\text{C}=\text{C})$ aliphatique de la curcumine a subi un décalage vers des valeurs inférieures, 1496 et 1495cm^{-1} dans les spectres des complexes de cobalt et vers une valeur supérieure dans le complexe de cuivre. Des bandes de déformation $\delta(\text{CH})$ aromatique de la curcumine coordonnée sont enregistrées à 1267, 1265cm^{-1} et celles de l'uracile à 1397, 1391cm^{-1} , et ce dans les trois complexes [26, 33].

Tous les complexes de cobalt présentent des bandes dans la zone de 1623, 1591cm^{-1} qui sont attribuées à $\nu(\text{C}=\text{O})$, ce qui confirme que la curcumine et l'uracile sont liés au cation métallique. La liaison ligand-cobalt avec l'oxygène de la curcumine est observée entre 565 et 469cm^{-1} et avec l'azote de l'uracile entre 405 et 419cm^{-1} .

La bande de vibration $\delta(\text{NH})$ se trouvant à 1502cm^{-1} dans le spectre de l'uracile et absente dans les spectres de ses complexes, suggère la coordination de l'atome d'azote avec le métal.

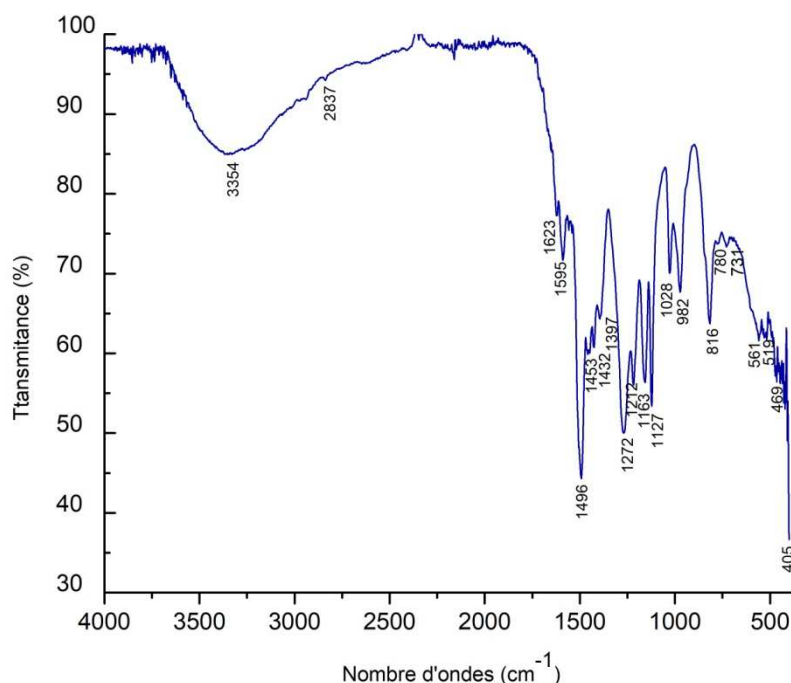


Figure III.8 : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$

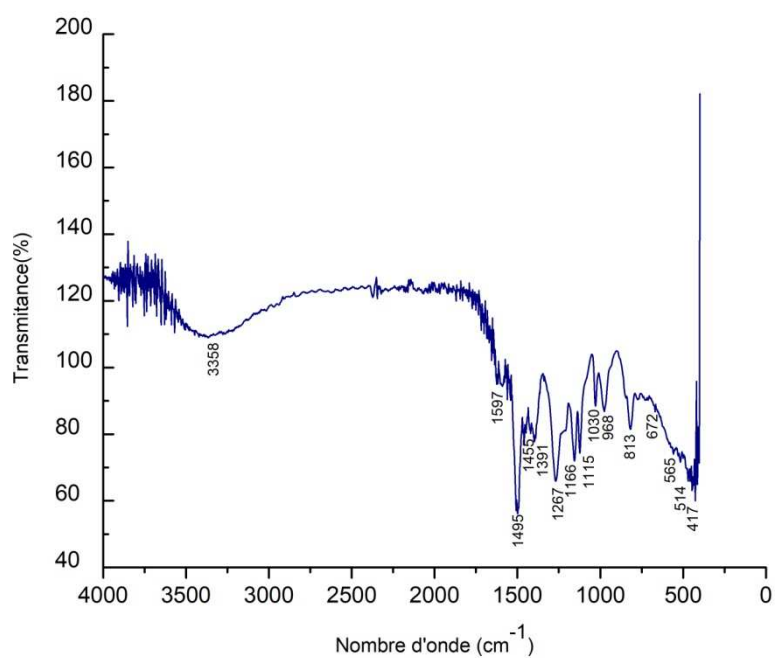


Figure III.9 : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})\text{ClO}_4]$

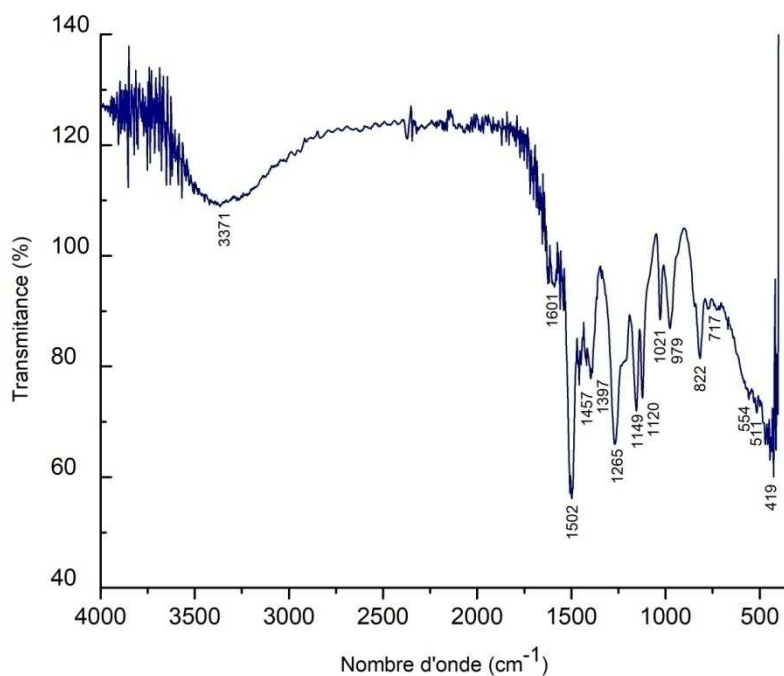


Figure III.10 : Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Ura})\text{Br}]$

Etude des spectres des complexes mixtes à la curcumine et à la thymine

Les spectres IR des complexes métalliques $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Thy})_2]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Thy})\text{Cl}]$ (figures III.11, III.12) révèlent la présence du groupe hydroxyle de la curcumine dans la région $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. Les bandes dans la région $1626\text{-}1595\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribuées à la vibration d'élongation de $\text{C}=\text{O}$ de la curcumine et de la thymine coordonnées [29, 32]. La bande $\delta(\text{CO})$ de la fonction phénol de la curcumine est observée à 1425 cm^{-1} et à 1432 cm^{-1} dans les deux complexes, respectivement.

Deux nouvelles bandes apparaissent à $607\text{-}469\text{ cm}^{-1}$ et $444\text{-}412\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres des complexes mais absentes dans les spectres des ligands, elles peuvent être attribuées respectivement à des vibrations M-O et M-N [26, 28, 29, 32, 35].

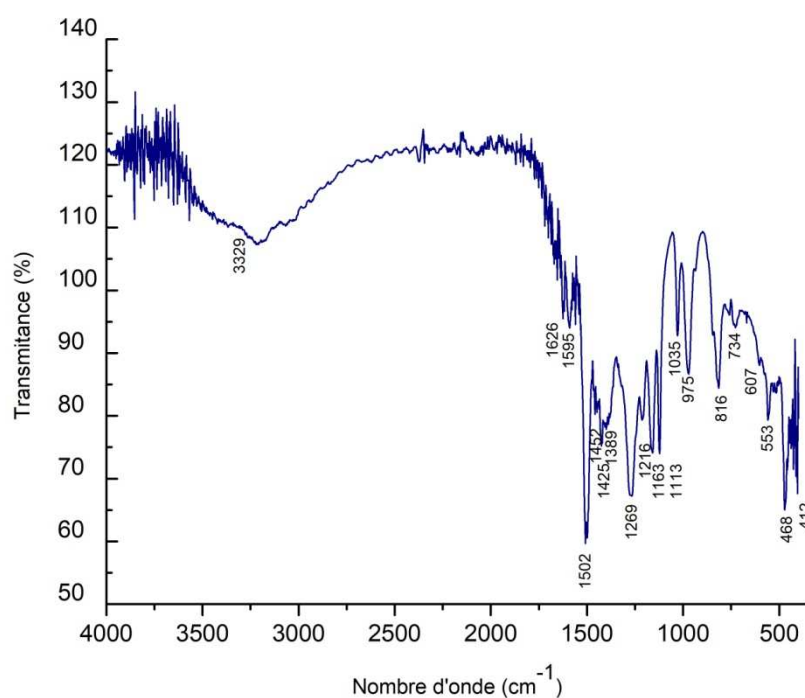


Figure III.11 : Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Thy})_2]$

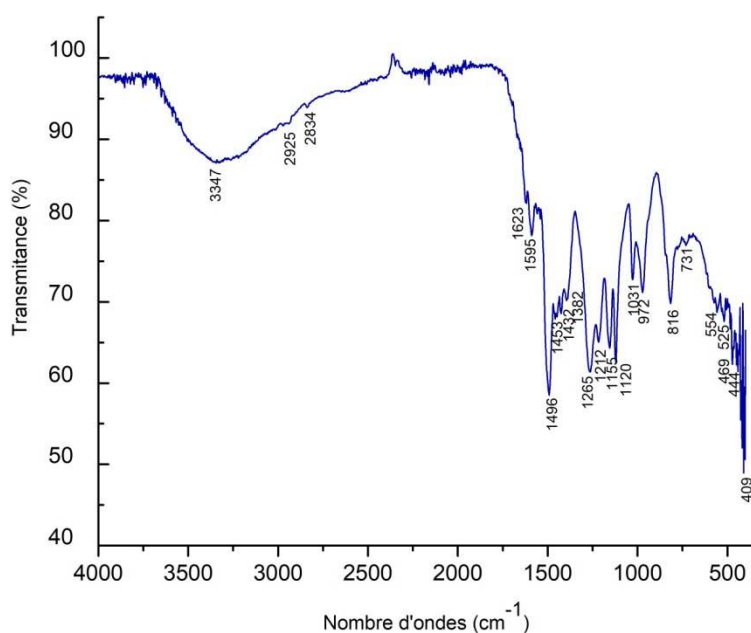


Figure III.12 : Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Thy})\text{Cl}]$

III.1.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral.

III.1.2.1. Principe

D'un point de vue expérimental, la longueur d'onde (ou la fréquence) d'un rayonnement électromagnétique absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques. La spectroscopie d'absorption, conduisant expérimentalement à la détermination des longueurs d'ondes absorbées, permet ainsi d'obtenir les écarts ΔE entre les niveaux électroniques et par conséquent des renseignements sur la structure électronique de l'édifice.

III.1.2.2. Appareillage et Fonctionnement

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre.

Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photodétecteur mesurant

quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, notée $I_{t,\lambda}$.

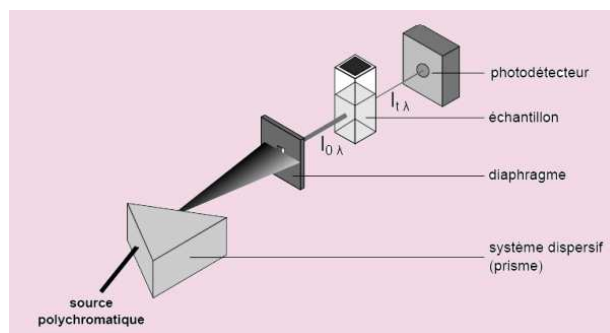


Figure III.13 : Fonctionnement d'un spectrophotomètre mono-faisceau

D'un point de vue pratique, l'échantillon est constitué de l'édifice à étudier, dissous dans un solvant et contenu dans une cuve. Il faut donc que solvant et cuve n'interfèrent pas dans les données mesurées. Ainsi on les choisira transparents dans le domaine choisi.

La transmittance T est définie par : $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$. On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par : $A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T$. C'est une grandeur positive.

L'intensité de l'absorbance est fournie par la loi de Beer-Lambert : pour une solution contenant une unique solution absorbante :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

avec l : la largeur de la cuve contenant l'échantillon (généralement 1cm)

c : la concentration molaire de l'échantillon ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

ϵ : le coefficient d'extinction molaire (exprimé usuellement en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ si l est exprimée en cm).

La relation de Beer-Lambert donne donc accès au coefficient d'extinction molaire ϵ qui caractérise l'absorption de l'édifice dans les conditions de l'expérience. Ainsi, il dépend de la température, de l'édifice et du solvant dans lequel est enregistré le spectre.

Dans le cas des complexes des métaux de transitions, les transitions électroniques sont réalisées entre orbitales d , dont la dégénérescence a été levée par les ligands. Il s'agit alors de transitions $d-d$, en général peu intenses et qui conduisent souvent à des absorptions dans le visible [36].

III.1.2.3. Caractérisation des complexes synthétisés par spectrophotométrie UV-visible

Les spectres électroniques d'absorption des ligands et de leurs complexes ont été enregistrés en solution dans le DMF et dans le méthanol dans des cuves en quartz, à l'aide d'un spectrophotomètre modèle évolution 220, type THERMO scientifique connecté à un micro-ordinateur dans la gamme spectrale 800-200nm.

Dans les spectres électroniques d'absorption, les ordonnées représentent l'adsorption de la lumière transmise en fonction des longueurs d'onde représentées en abscisse.

Les spectres d'absorption des différents composés présentent des bandes intenses dans l'UV et des bandes faibles dans le visible. Les transitions engendrées sont de types [37] :

$\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, TC et d-d.

Les spectres UV-Visible peuvent être aussi interprétés par le transfert de charge entre le métal et le ligand [38], des transitions d-d et des transitions intra ligands.

Les résultats d'analyse à l'UV-visible des ligands et de leurs complexes sont donnés dans le tableau III.3.

Les figures III.14, III.15 et III.16 représentent, respectivement, les spectres d'absorption des ligands curcumine, uracile et thymine. Le spectre de la curcumine réalisé dans le méthanol montre trois bandes d'absorption, deux dans le domaine de l'ultra-violet à 224 et 262nm qui correspondent à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et un maximum d'absorption dans le visible à 417nm qui est attribuée aussi à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [26, 29]. Tandis que les spectres d'absorption de l'uracile et de la thymine présentent, dans le méthanol, deux bandes intenses dans les zones 210-212nm et à 258-264nm, respectivement, correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

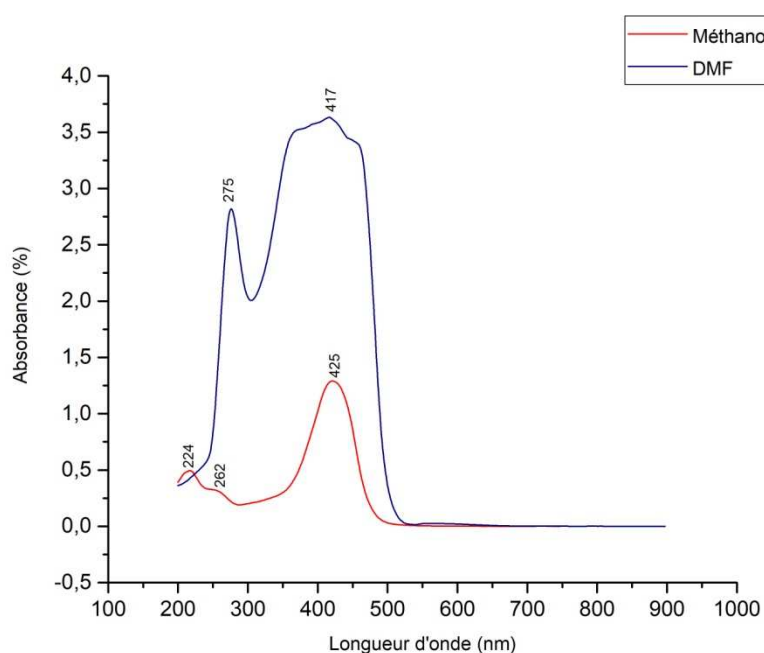


Figure III.14 : Spectre électronique d'absorption de la curcumine dans le DMF et dans le méthanol

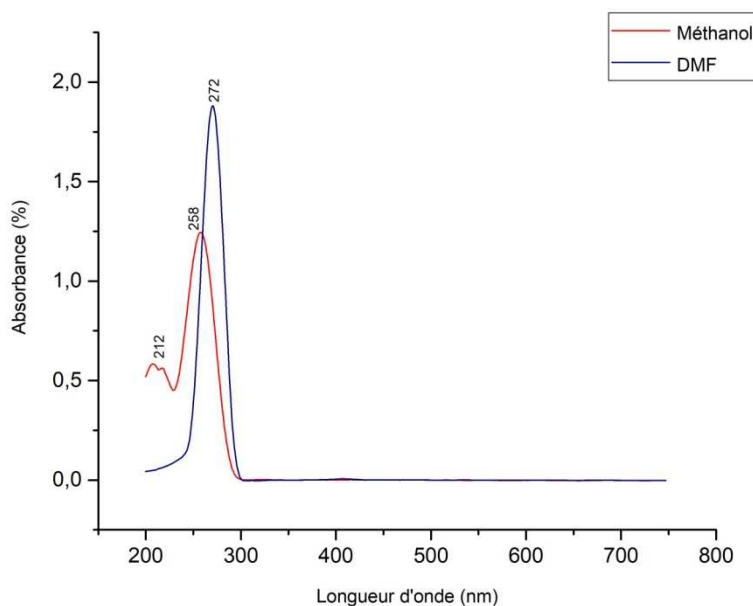


Figure III.15 : Spectre électronique d'absorption de l'uracile dans le DMF et dans le méthanol

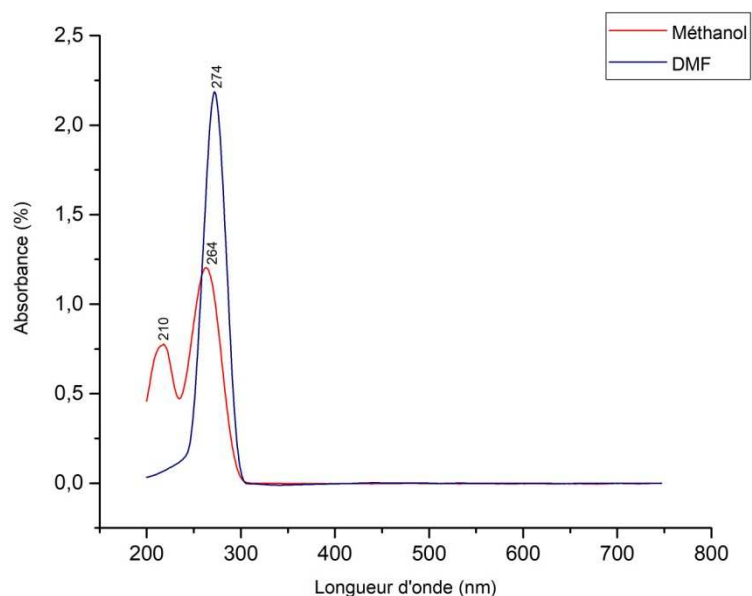


Figure III.16 : Spectre électronique d'absorption de la thymine dans le DMF et dans le méthanol

✚ Etude des spectres électroniques des complexes simples à la curcumine

Les spectres d'absorption des complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$, $[\text{Co}(\text{Cur})_3]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$ (figures III.17, III.18, III.19) exhibent deux bandes d'absorption dans le domaine ultra-violet 218, 258 ; 218, 256 et 206, 261nm, respectivement, un peut décalées par rapport à celles observées dans le spectre de la curcumine libre 224, 262, ce qui confirme la coordination métal-curcumine. Dans le domaine visible, la bande observée à 425nm sur le spectre de la

curcumine libre est déplacée vers les faibles longueurs d'onde, 420nm sur les spectres des trois complexes. Sur le spectre du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$, une bande de faible énergie est repérée à 657nm, elle est due à la transition électronique d-d dans le cation métallique.

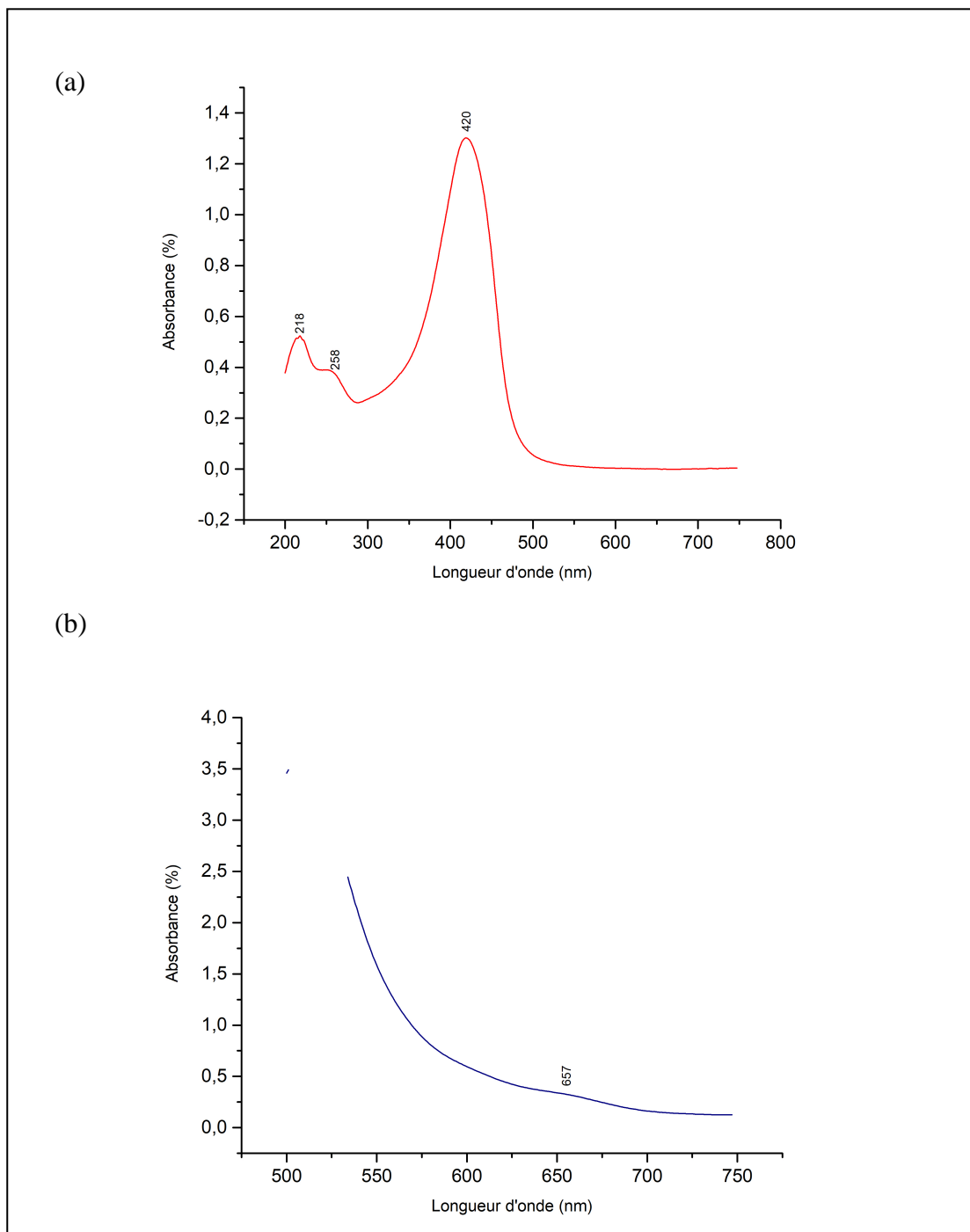


Figure III.17: Spectre UV-visible du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$ dans le méthanol (a) et dans le DMF(b)

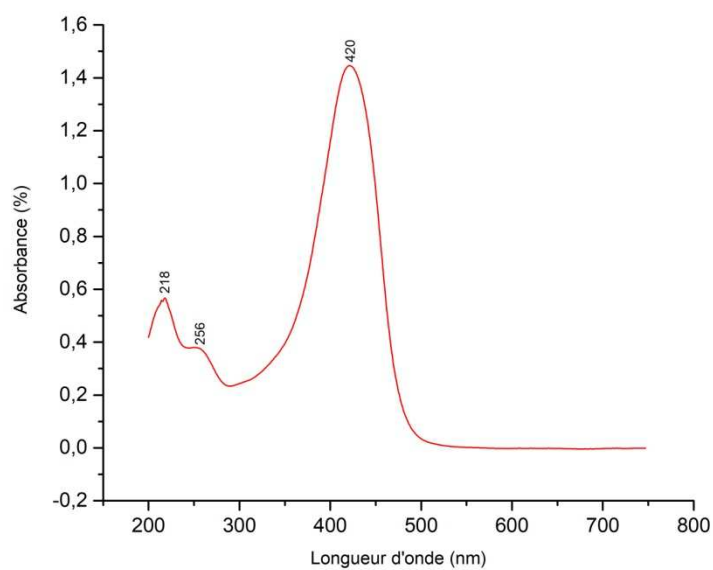


Figure III.18 : Spectre UV-visible du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_3]$ dans le méthanol

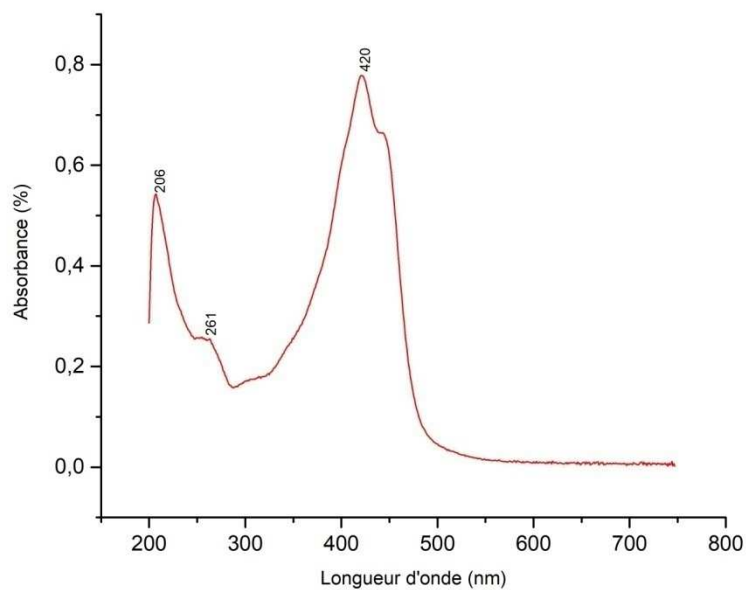
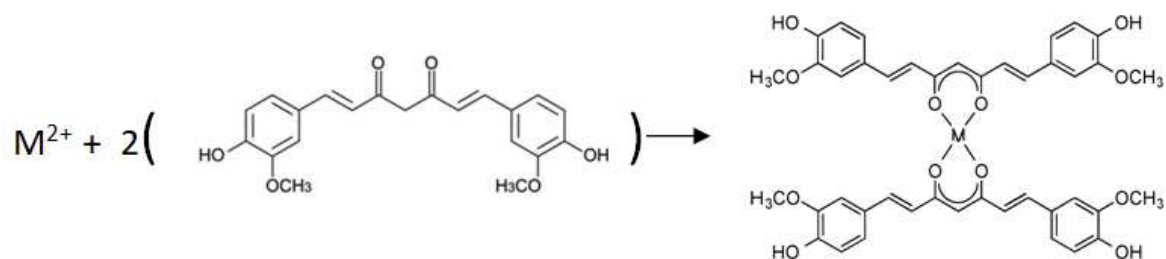


Figure III.19 : Spectre UV-visible du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$ dans le méthanol

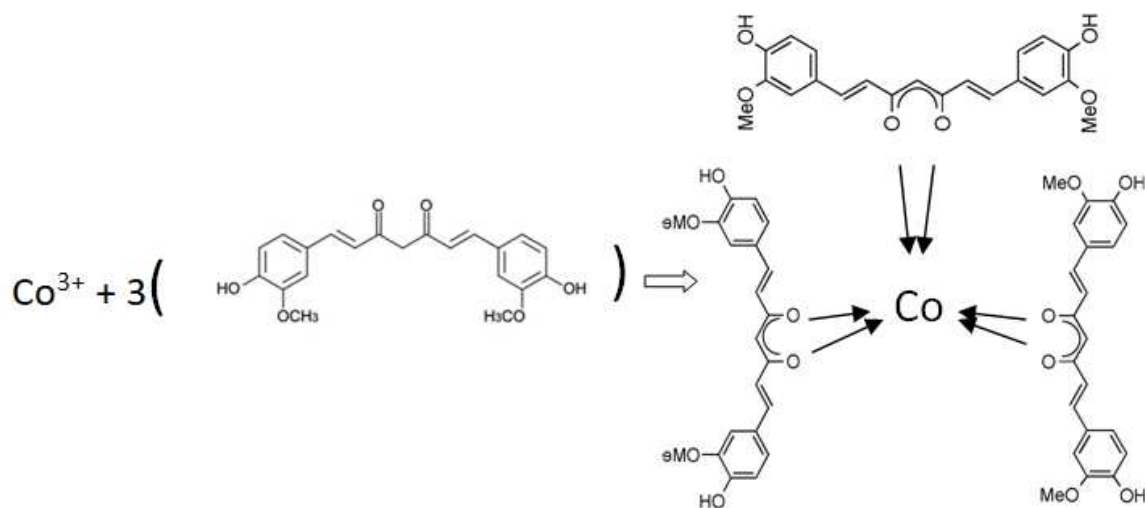
La structure proposée pour les complexes simples à la curcumine est de la forme suivante :

Pour $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$:



Où M correspond au Co ou au Cu.

Et pour le $[\text{Co}(\text{Cur})_3]$, on propose la structure :



✚ Etude des spectres électroniques des complexes mixtes à la curcumine et à l'uracile

Les complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$, $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})\text{ClO}_4]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Ura})\text{Br}]$ (figures III.20, III.21, III.22), montrent des bandes caractéristiques, dans le domaine de l'ultra-violet entre 208 et 269nm et dans le domaine du visible entre 419 et 422nm qui sont attribuées respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et transfert de charge (ligand-métal) [26, 39]. Le spectre du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$ signale deux bandes dans le visible à 508nm et à 553nm qui correspondent à la transition d-d [40]. Dans le spectre du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Ura})\text{Br}]$, la bande due à la transition d-d dans le cation du cuivre est localisée à 553nm. Les transitions d-d confirment la présence des ligands dans les complexes.

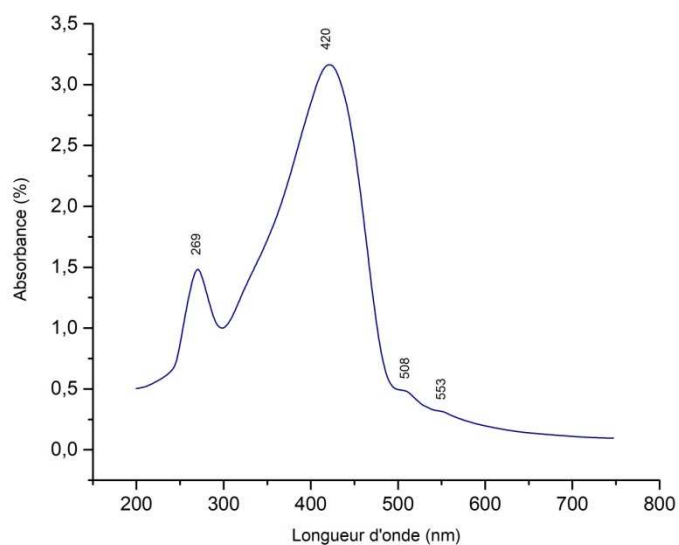


Figure III.20 : Spectre UV-visible du complexe [Co(Cur)₂(Ura)₂] dans le DMF

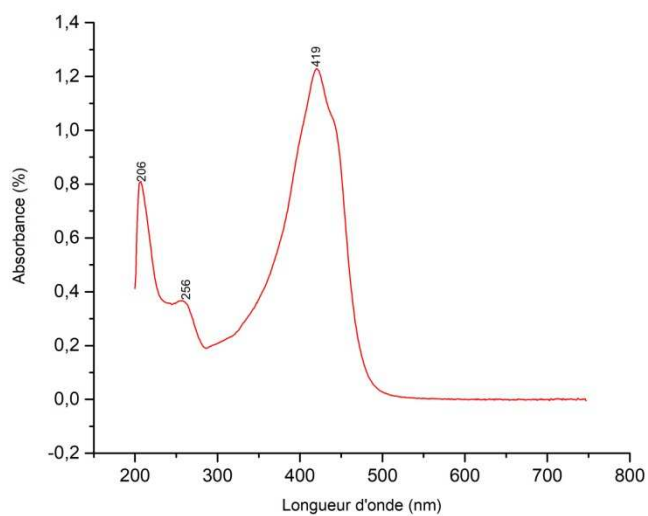


Figure III.21 : Spectre UV-visible du complexe [Co(Cur)₂(Ura)ClO₄] dans le méthanol

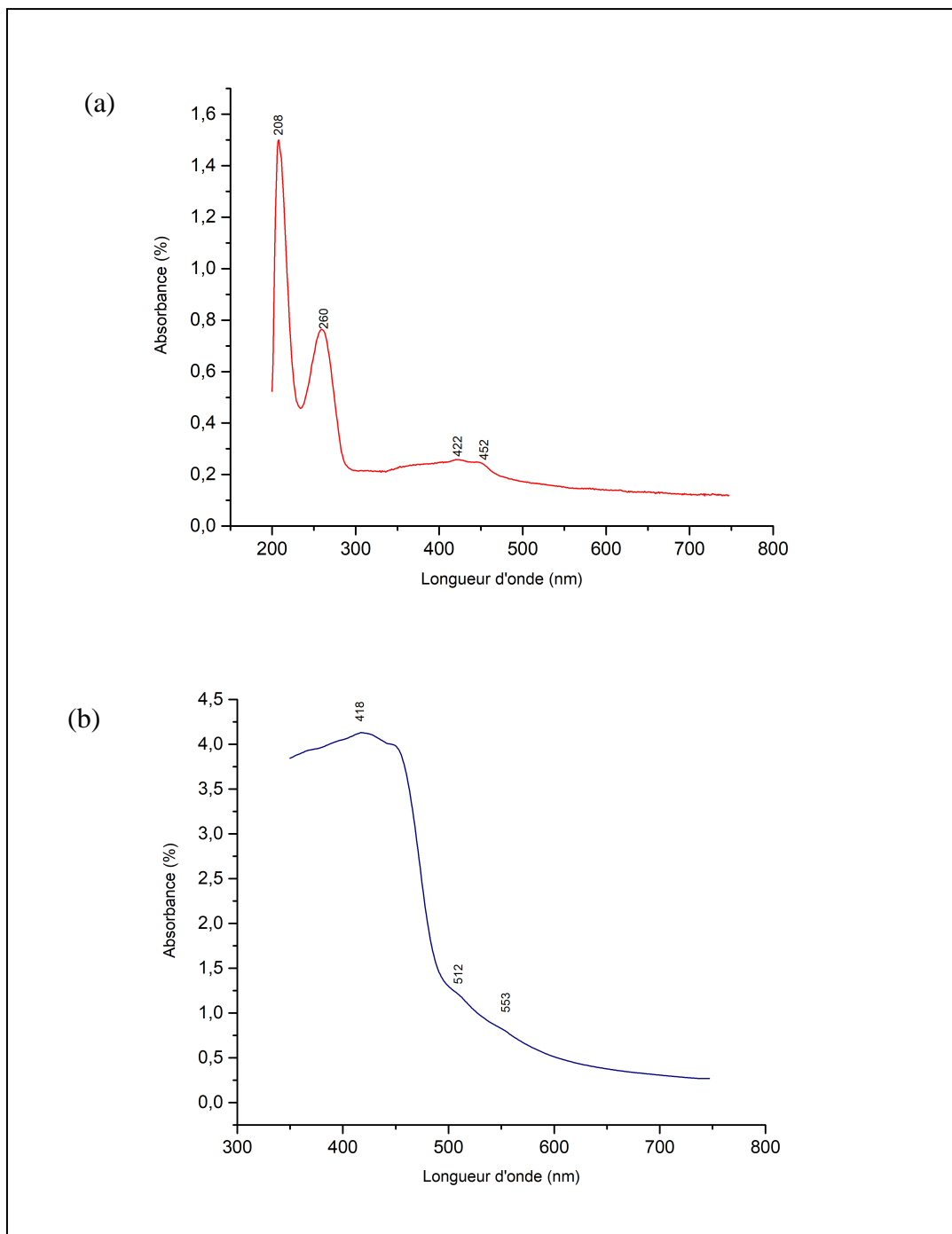
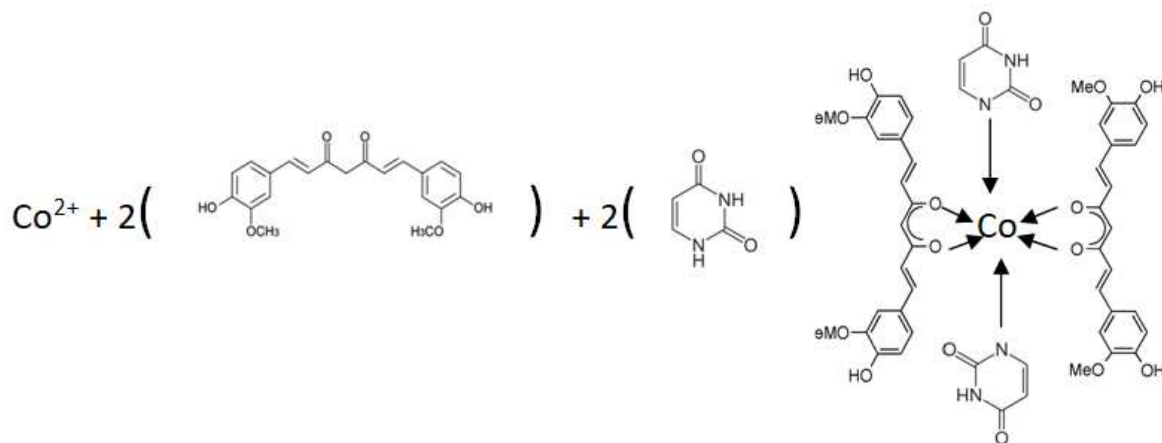


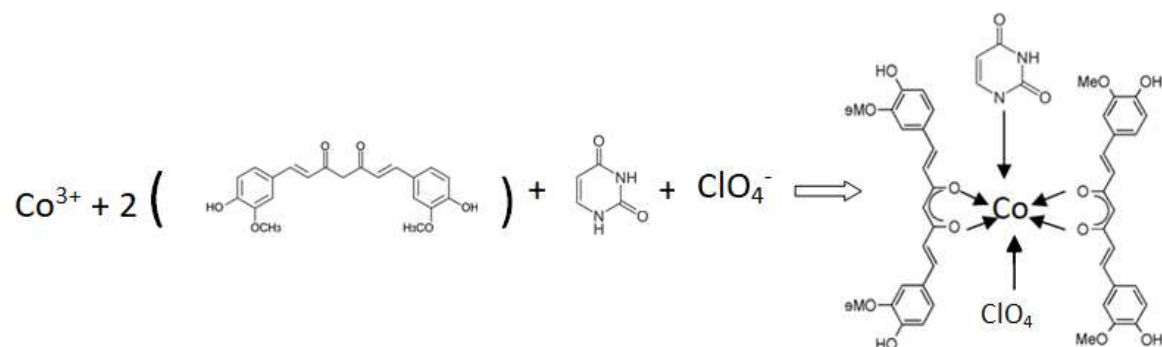
Figure III.22: Spectre UV-visible du complexe $[Cu(Cur)(Ura)Br]$ dans le méthanol(a) et dans le DMF (b)

Les complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$, $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})\text{ClO}_4]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Ura})\text{Br}]$ obtenus seraient donc de la forme :

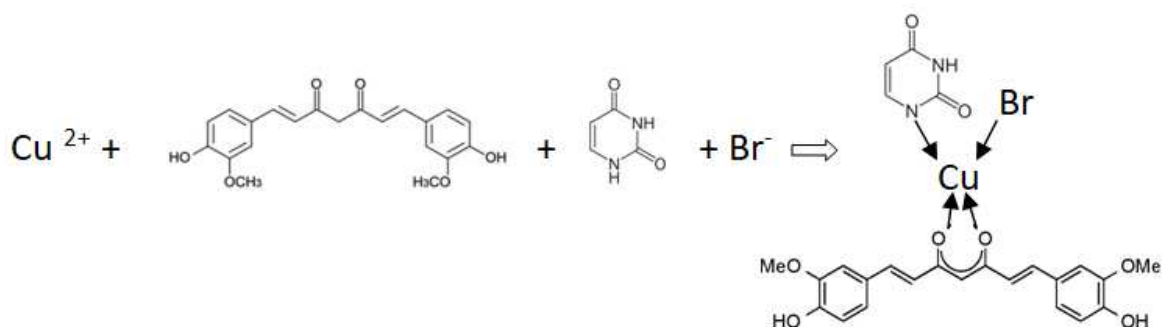
$[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$:



$[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})\text{ClO}_4]$:



$[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Ura})\text{Br}]$:



Etude des spectres électroniques des complexes mixtes à la curcumine et à la thymine

Dans les spectres des deux complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Thy})_2]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Thy})\text{Cl}]$ (figures III.23, III.24), les bandes à 215-218nm et 260-263nm sont assignées aux transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ et celle apparue à 421-424nm est attribuée à la transition de transfert de charge L-M. dans le domaine de visible, le spectre du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Thy})_2]$ exhibe deux bandes de faible intensité à 572 et 652nm qui correspondent à la transition d-d, tandis que dans le spectre de $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Thy})\text{Cl}]$ une bande d-d est apparue à 554nm. Ceci atteste la coordination des ligands avec le cobalt et avec le cuivre.

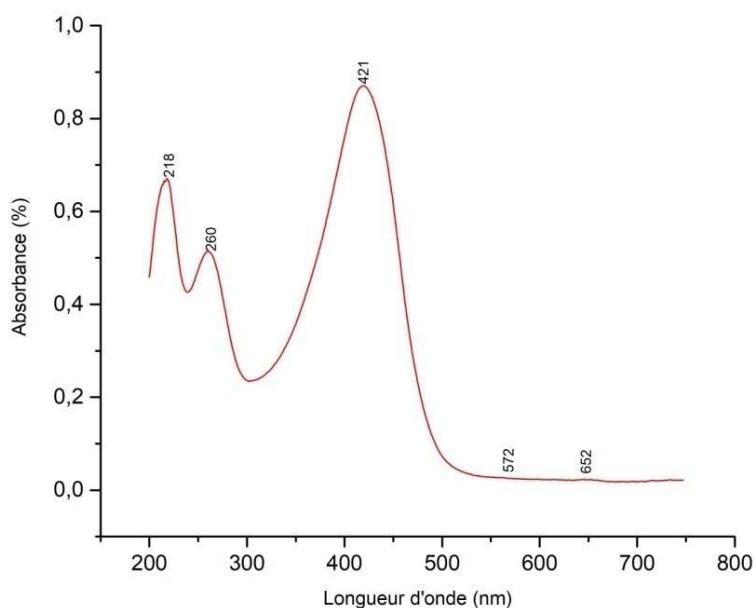


Figure III.23 : Spectre UV-visible du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Thy})_2]$ dans le méthanol

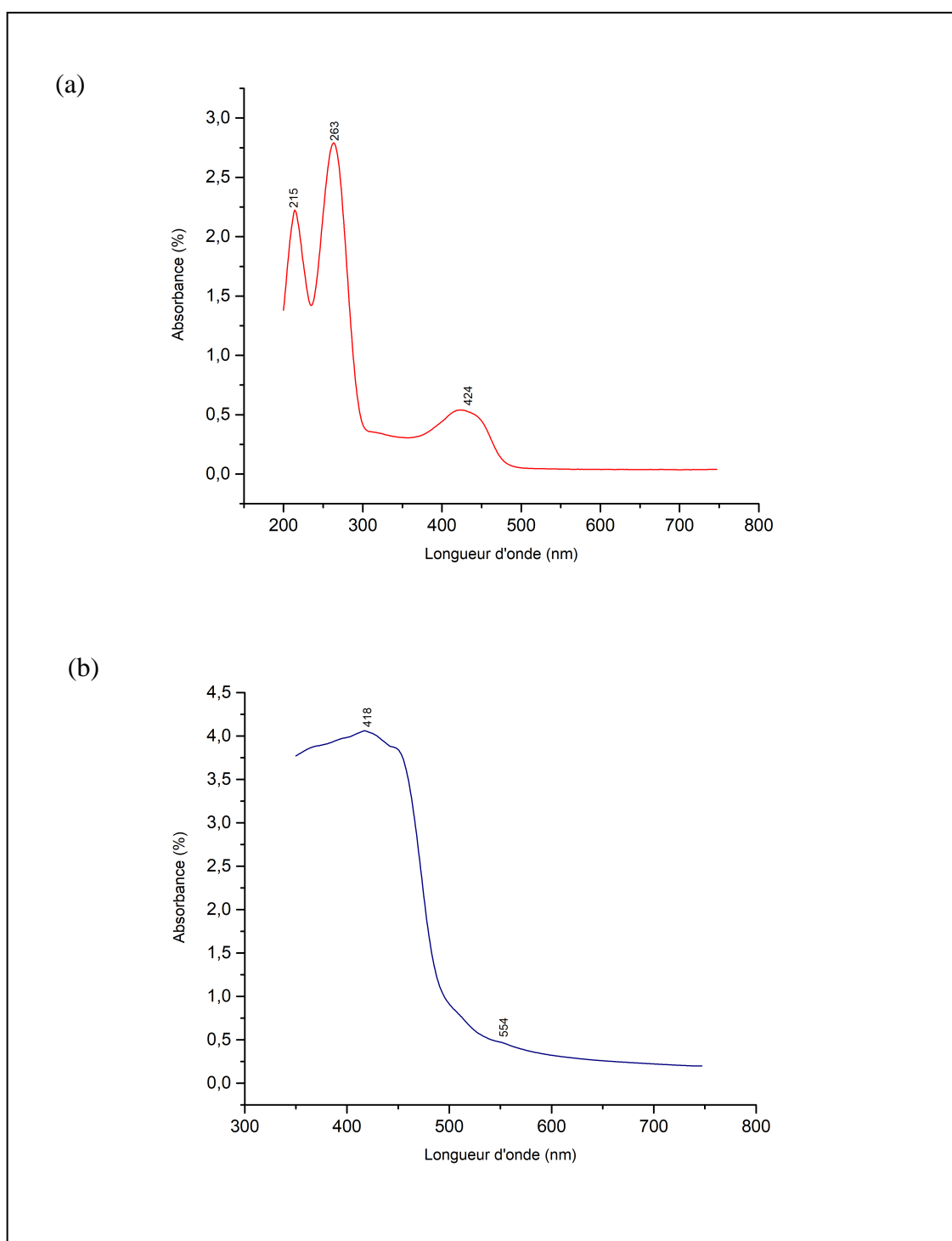
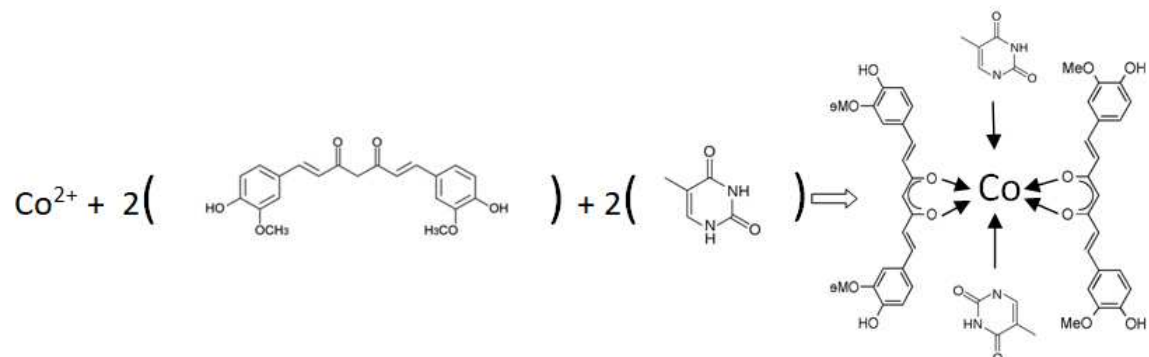


Figure III.24 : Spectre UV-visible du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Thy})\text{Cl}]$ dans le méthanol (a) et dans le DMF (b)

Les complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Thy})_2]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Thy})\text{Cl}]$ présenteraient les structures suivantes :

$[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Thy})_2]$:



$[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Thy})\text{Cl}]$:

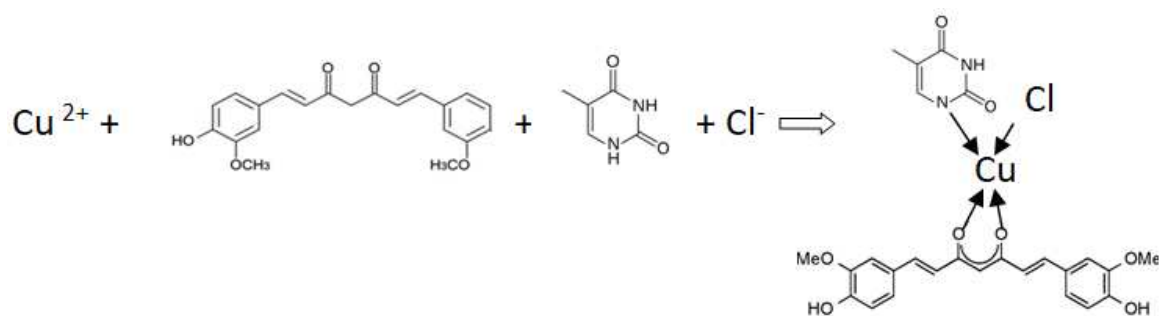


Tableau III.3 : Données des spectres d'absorption électroniques des ligands et de leurs complexes

Composé	Solvant	λ (nm)	Transitions électroniques	
Cur	DMF	275	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		417	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	Méthanol	224	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		262	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		425	$\pi \rightarrow \pi^*$	
Ura	DMF	272	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		Méthanol	208	$\pi \rightarrow \pi^*$
			218	$\pi \rightarrow \pi^*$
		258	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		DMF	274	$\pi \rightarrow \pi^*$
			Méthanol	210
Thy		264	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		Méthanol	218	$\pi \rightarrow \pi^*$
			258	$\pi \rightarrow \pi^*$
[Co(Cur) ₂]	Méthanol		420	Tc (L-M)
		DMF	657	d→d
			[Co(Cur) ₂ (Ura) ₂]	DMF
420	Tc (L-M)			
508	d→d			
[Co(Cur) ₂ (Thy) ₂]	Méthanol	553	d→d	
		Méthanol	218	$\pi \rightarrow \pi^*$
			260	$\pi \rightarrow \pi^*$
			421	Tc (L-M)
			572	d→d
652	d→d			
[Co(Cur) ₃]	Méthanol	218	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		256	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		420	Tc (L-M)	
		563	d→d	
[Co(Cur) ₂ (Ura)ClO ₄]	Méthanol	206	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		256	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		419	Tc (L-M)	
[Cu(Cur) ₂]	Méthanol	206	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		261	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		420	Tc (L-M)	
[Cu(Cur)(Ura)Br]	Méthanol	208	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		260	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		422	Tc (L-M)	
		553	d→d	
	DMF	553	d→d	
[Cu(Cur)(Thy)Cl]	Méthanol	215	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		263	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		424	Tc (L-M)	
	DMF	554	d→d	

III.2. Analyse électrochimique

III.2.1. Voltamétrie cyclique

Une voltamétrie cyclique (CV) consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Le potentiel varie de façon linéaire à partir d'une valeur E_i (potentiel initial) à une valeur finale E_f (potentiel final), prédéterminés. Cela donne un balayage « cyclique » des potentiels et la courbe courant/potentiel est appelée un voltamogramme cyclique. Le premier balayage s'appelle le « balayage aller » et celui de retour s'appelle le « balayage inverse ». Les courants de réduction et d'oxydation et la forme des voltamogrammes dépendent fortement de la concentration en analyte, des vitesses de balayage et des conditions expérimentales. En faisant varier ces facteurs, la voltamétrie cyclique peut fournir des informations sur la stabilité de l'état d'oxydation des métaux de transition sous forme complexée, la réversibilité des réactions de transfert d'électrons et des informations sur la réactivité.

III.2.1.1. Principe

Au cours d'une voltamétrie cyclique le potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail augmente de façon linéaire avec le temps (vitesse de balayage (mV/s)). En même temps, le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. On obtient ainsi le voltamogramme du courant (i) en fonction potentiel (E). Des réactions de réduction se produisent à des potentiels spécifiques à la substance à analyser où la réaction ($M^{+n} + e^- \rightarrow M^{n-1}$) est favorisée sur le plan énergétique (connu sous le nom de potentiel de réduction) et mesurée en augmentant les valeurs de courant. Le courant augmentera à mesure que le potentiel de tension atteindra le potentiel de réduction de l'analyte, mais diminuera ensuite lorsque le taux de transfert de masse maximal aura été atteint. Le courant ne baisse que pour atteindre l'équilibre à une valeur constante. Les réactions d'oxydation ($M^{n+} \rightarrow M^{n+1} + e^-$) peut également être observée comme une diminution des valeurs du courant aux potentiels qui favorisent énergiquement la perte d'électron(s).

Les voltampérogrammes qui en résultent sont ensuite analysées ainsi que le potentiel (E_p) et le courant (i_p) de réduction et d'oxydation. Ces renseignements peuvent être utilisés pour évaluer le caractère réversible de réduction couplée et l'oxydation. Comme indiqué plus haut potentiels de pointe (E_{pa} et E_{pc}) et des courants de pointe (i_{pc} et i_{pa}) sont des paramètres fondamentaux utilisés pour caractériser un processus ou un couple redox.

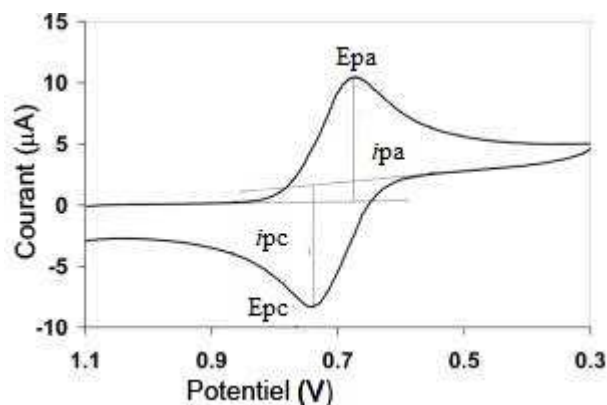
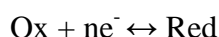


Figure III.25 : Voltammogramme d'une réaction réversible

Au cours d'un processus d'oxydo-réduction réversible, les espèces oxydées et réduites d'un composé sont en équilibre à la surface de l'électrode. L'équation de Nernst décrit la relation entre le potentiel et le rapport d'équilibre, ($[Red] / [Ox]$).



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)}$$

avec R constante des gaz parfaits, F le Faraday (96485 Coulomb), T la température absolue et E° le potentiel standard, (Ox) et (Red) sont respectivement les activités relatives des espèces oxydante et réductrice [41].

III.2.1.2. Comportement électrochimique des complexes par voltamétrie cyclique

Le comportement électrochimique des complexes de Co(II), Co(III) et de Cu(II) ont été étudié par voltamétrie cyclique en utilisant une électrode de platine et les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode à calomel saturée (ECS). Les voltammogrammes cycliques représentés sur les figures III.27 à III.38 de l'annexe ont été obtenus en solution, avec les concentrations 10^{-3} M du complexe et 0.1M de l'électrolyte support perchlorate de sodium ($NaClO_4$) dans le DMF par balayage du potentiel de -1.5 à +1.5V. Les électrodes sont nettoyées après chaque analyse afin d'éviter toute contamination. La cellule électrochimique est liée à un potentiostat/ galvanostat EGG modèle 273A piloté par un logiciel Power suite nous permettant d'obtenir les différents voltammogrammes.

Les résultats électrochimiques obtenus à une vitesse de balayage à 50 mV/s sont donnés dans les tableaux III.4, III.5.

L'étude par voltamétrie cyclique montre des processus redox irréversible pour tous les complexes synthétisés. Le ligand principale, la curcumine, montre deux processus de réduction à $E_{pc} = -0.97$ et -0.52 V et deux processus d'oxydation à 0.63 et 0.84 V.

Le voltammogramme de $[Co(Cur)_2(Ura)_2]$ est donnée à titre d'exemple dans la figure III.26.

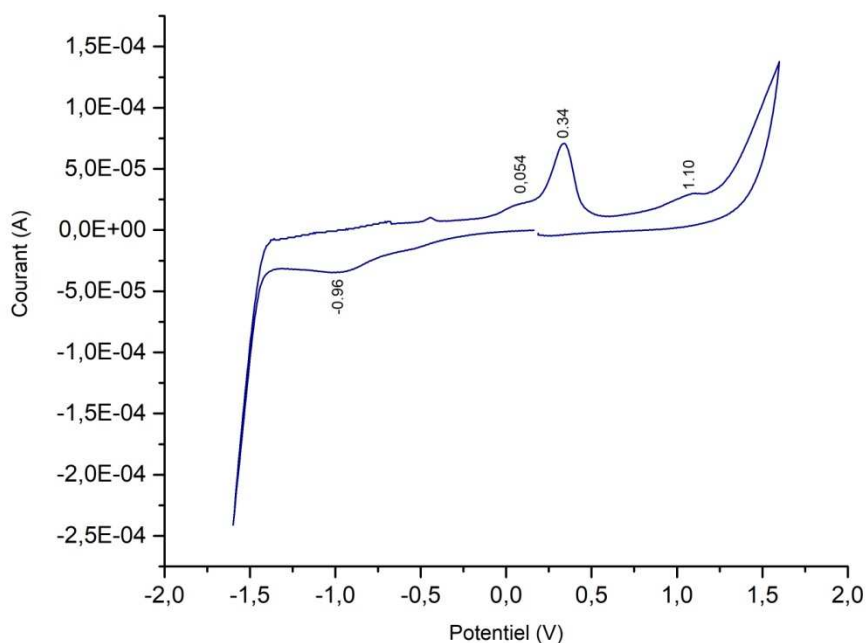


Figure III.26 : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$, 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 .

Les valeurs des potentiels du pic cathodique ($E_{pc} = -0,97\text{V}$) et du pic anodique ($E_{pa} = +0,84\text{V}$) prises du voltamogramme de la curcumine, comparées à celles obtenues dans le complexe ($E_{pc} = -0,96\text{V}$ et $E_{pa} = +1,10\text{V}$) peuvent indiquer la présence de la curcumine dans le composé étudié. Afin de vérifier aussi le métal, nous avons effectué les voltamogrammes cycliques des sels. En effet, le sel du cobalt subit une oxydation entre $+0,05$ et $+0,15\text{V}$ sans observer la réduction. Dans le complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$, un pic d'oxydation est enregistré à $0,054\text{V}$ et qui peut être attribuée au pic d'oxydation du cobalt [42].

Tableau III.4 : Données électrochimiques des ligands et des sels métalliques

Composé	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE_p (mV)
Cur	-0,52	-0,63	110
	-0,97	0,84	1810
Ura	-0,63	0,18	810
	-0,92	0,80	1720
Thy	-0,56	0,11	690
	-1,04	1,04	2080
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	0,05	-
	-	0,15	-
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-0,5	0,6	130
	-1	1,04	2040

Tableau III.5 : Données électrochimiques des complexes

Complexe	Epc (V)	Epa (V)	ΔE_p (mV)
[Co(Cur) ₂]	-0,25	0,40	650
	-0,84	1,06	1900
[Co(Cur) ₂ (Ura) ₂]	-	0,054	-
	-0,96	0,34	1300
	-	1,10	-
[Co(Cur) ₂ (Thy) ₂]	-0,40	-0,73	330
	-0,67	1,38	2050
[Co(Cur) ₃]	-0,41	-0,63	220
	-1,07	1,12	2190
[Co(Cur) ₂ (Ura)ClO ₄]	-0,76	1,02	1780
	-	1,33	-
[Cu(Cur) ₂]	-1,17	-0,53	640
	-	0,04	-
[Cu(Cur)(Ura)Br]	-0,33	-0,58	250
	-1,2	-	-
[Cu(Cur)(Thy)Cl]	-0,29	1,03	1320
	-	0,02	-

Notons que les valeurs des potentiels anodiques et cathodique Epa et Epc sont directement déduites des voltammogrammes et ΔE_p n'est autre que la différence entre ces deux valeurs :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$$

CHAPITRE IV
APPLICATION BIOLOGIQUE

IV.1. INTRODUCTION

L'oxygène est un élément indispensable à la vie, nous ne pouvons pas nous en passer mais il donne naissance dans l'organisme à des dérivés qui, chaque jour, causent des dégâts à nos cellules: les radicaux libres. Ils sont produits lors de certaines situations familières : la respiration, le tabagisme, les infections, les inflammations, le stress, l'exposition solaire, l'exposition aux polluants, l'apport alimentaire excessif... Mais la nature a trouvé une parade; puisque l'oxygène nous oxyde, elle nous a créé un système ultra-performant de protection interne : la protection antioxydante [43].

Nous avons au cours de ce chapitre, évalué l'activité antioxydante de la curcumine et trois de ses complexes qu'on a auparavant synthétisé : $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$, $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$ et $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$.

IV.2. QU'EST-CE QU'UN RADICAL LIBRE?

Les radicaux libres sont impliqués, en tant que médiateurs, dans la progression de nombreuses maladies chroniques et dans le vieillissement des cellules en général. Les radicaux sont des espèces réactives vis-à-vis des constituants organiques et des structures cellulaires.

Un radical libre est une espèce chimique (atome ou molécule) qui possède un électron célibataire c'est-à-dire non apparié. Cette caractéristique le rend instable et lui procure une grande réactivité vis-à-vis des molécules environnantes. Un radical libre se stabilise au détriment de la molécule voisine qui devient à son tour un radical libre et ainsi de suite. Le phénomène se propage par des réactions en chaîne. Les radicaux libres sont produits dans l'organisme au cours du métabolisme normal, mais plus encore en cas d'exposition à diverses agressions de l'environnement (agents infectieux, pollution, UV, fumée de cigarettes, rayonnement) [44].

IV.3. DEFINITION DES ANTIOXYDANTS

Un antioxydant est un agent qui empêche ou ralentit l'oxydation en neutralisant des radicaux libres [45].

Les antioxydants jouent un rôle important dans les organismes et gardent le corps en bonne santé. Les antioxydants se trouvent naturellement dans l'alimentation, surtout avec une alimentation saine et équilibrée. L'oxygène que nous respirons est en partie responsable de l'oxydation de notre organisme, amenant une production de radicaux libres. Les antioxydants sont largement utilisés comme ingrédients dans les suppléments alimentaires dans l'espoir de maintenir la santé et de prévenir les maladies telles que le cancer et la cardiopathie ischémique. En plus de ces applications en médecine, les antioxydants ont de nombreuses applications industrielles, telles que les conservateurs alimentaires et les cosmétiques, et la prévention de la dégradation du caoutchouc et de produits pétroliers [46].

IV.4. LA CURCUMINE EN TANT QU'ANTIOXYDANT

La curcumine améliore les marqueurs systémiques du stress oxydatif. Utilisant une forme de formulation pour surmonter les problèmes de biodisponibilité, l'effet de la curcumine sur les radicaux libres est réalisé par plusieurs mécanismes différents. Il peut piéger

différentes formes de radicaux libres, tels que les espèces réactives de l'oxygène et de l'azote (ROS et RNS, respectivement); il peut moduler l'activité des enzymes GSH, catalase et SOD actives dans la neutralisation des radicaux libres; de plus, il peut inhiber les enzymes générant des ROS telles que la lipoxygénase/ cyclooxygénase et la xanthine hydrogénase/ oxydase. De plus, la curcumine est un composé lipophile, ce qui en fait un capteur efficace des radicaux peroxy. Par conséquent, à l'instar de la vitamine E, la curcumine est également considérée comme un antioxydant qui brise la chaîne [47].

Un puissant système de défense est en permanence en place, avec des systèmes enzymatiques et/ou des systèmes dégénératifs de complexes mettant en jeu par exemple l'acide ascorbique (vit C).

IV.5. Acide ascorbique (vitamine C)

L'acide ascorbique ou acide oxo-3-gulofuranolactone (forme énolique), est un acide organique ayant des propriétés antioxydantes. Il est présent sous une forme énantiomériquement pure (acide L-ascorbique ou vitamine C) dans les citrons, les jus de fruits et les légumes frais. Le nom « ascorbique » vient du préfixe grec *a* (privatif) et de *scorbut*, signifiant littéralement « anti-scorbut » qui est une maladie due à une déficience en vitamine C.

Il possède un caractère acide et intervient dans les échanges d'oxydoréduction grâce à sa fonction ène-diol. L'acide L-ascorbique s'oxyde en acide déshydroascorbique, prévenant ainsi l'oxydation d'autres substances moins réactives [48].

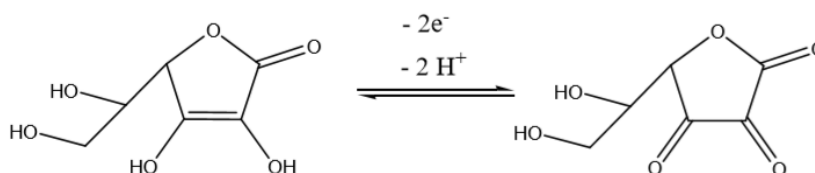


Figure IV.1: oxydation de l'acide L-ascorbique

Mais ce système de défense est parfois débordé, surtout quand les agressions sont multipliées sous l'effet de la fumée du tabac, de pollution, du soleil, d'un effort physique intense, etc. Soit dans des conditions de stress et alors l'oxydation augmente au point de ne pas pouvoir être régulée ou dans des conditions de mauvaise alimentation et alors des quantités d'antioxydants apportés ne sont pas suffisantes pour rétablir l'équilibre [49].

IV.6. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE

IV.6. 1. Le radical libre DPPH

DPPH est une abréviation courante du composé chimique organique 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle. Il s'agit d'une poudre cristalline de couleur sombre composée de molécules à radicaux libres stables. DPPH est un radical bien connu et un "piéteur" pour d'autres radicaux. Par conséquent, la réduction de la vitesse d'une réaction chimique lors de l'ajout de DPPH est utilisée comme indicateur de la nature radicalaire de cette

réaction [50]. De plus, le DPPH[•] n'est soluble que dans des solvants organiques, en particulier les alcools, et non en milieu aqueux ; ce qui empêche toute analyse d'antioxydants hydrophiles [51].

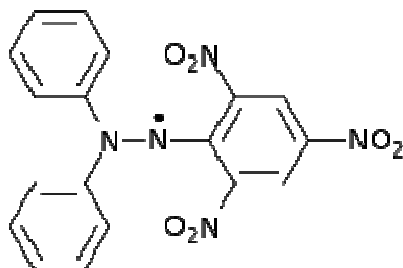
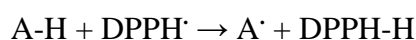


Figure IV.2: Structure chimique du radical libre DPPH[•]

La réduction du DPPH[•] par un donneur d'atome H (AH) conduit à la 2,2-diphényl 1-picrylhydrazine selon la réaction (figure IV.3):



Cette réduction peut être suivie par spectrométrie UV-Visible, en mesurant la diminution de l'absorbance à 517nm provoquée par les antioxydants. En présence des piègeurs de radicaux libres, DPPH[•] (2,2-diphényl 1-picrylhydrazyl) de couleur violette se réduit en (2,2-diphényl 1-picryl hydrazine) de couleur jaune.

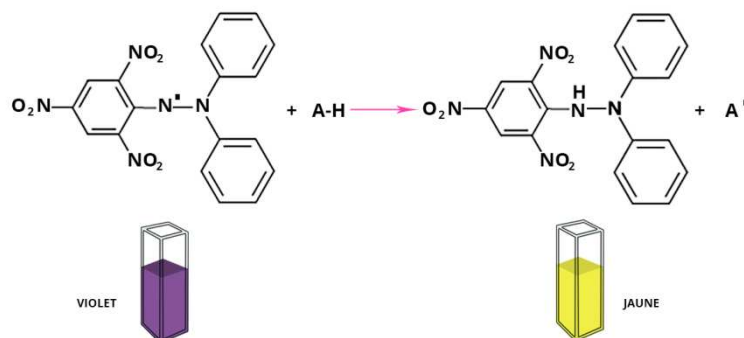


Figure IV.3: Réaction de test DPPH

IV.6. 2. Test sur DPPH :

L'activité de piégeage du radical libre DPPH[•] a été mesurée in vitro selon le protocole décrit par Wang et *al.* Brièvement, 0,04ml de différentes concentrations de l'extrait préparé dans du DMSO (comprises entre 0,0625 et 0,5 mg/ml) ont été ajoutées à un volume égal (2ml) de la solution méthanol/DPPH fraîchement préparée (0,004 % m/v). Le mélange réactionnel a été agité et maintenu à l'obscurité pendant 1h. L'absorbance a été ensuite lue

à 517nm contre le blanc contenant l'extrait sans DPPH autrement dit le DMSO et le méthanol. L'acide ascorbique (vitamine C) a été utilisé comme standard.

Notons aussi que le DPPH est instable à la lumière, ce pourquoi les tests ont été réalisés dans l'obscurité.

La capacité antiradicalaire des échantillons a été exprimée en pourcentage selon l'équation:

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

- $\text{Abs}_{\text{échantillon}}$ correspond à l'absorbance de l'échantillon après 1h.
- $\text{Abs}_{\text{témoin}}$ correspond à l'absorbance du témoin contenant uniquement la solution DPPH (0,04ml DPPH dans 2ml DMSO)

La valeur d' IC_{50} qui est la concentration de l'extrait nécessaire pour piéger 50% de radicaux libres, a été également calculée pour les différentes concentrations d'échantillons préparées.

IV.6.3. Résultats et discussion de l'activité antioxydante des complexes avec la curcumine :

Les résultats de la mesure de l'absorbance à $\lambda=517\text{nm}$, du pourcentage d'inhibition I ainsi que la concentration de piégeage de 50% des radicaux libres IC_{50} , sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Résultats de l'activité antioxydante de la curcumine et ses complexes en utilisant le test DPPH

Produit		Solution	Absorbance	I(%)	IC_{50} (mg/ml)
Témoin		DPPH+DMSO	0.8	/	/
1	[Co(Cur) ₂ (Ura) ₂]	C ₀	0.59	39.71	(~1.5)
		C ₁	0.67	31.86	
		C ₂	0.72	14.39	
		C ₃	0.70	10.65	
2	[Cu(Cur) ₂]	C ₀	0.37	53.75	0.46
		C ₁	0.58	27.5	
		C ₂	0.67	16.25	
		C ₃	0.73	8.75	
3	[Co(Cur) ₂]	C ₀	0.29	63.75	0,39
		C ₁	0.54	32.5	
		C ₂	0.69	13.75	
		C ₃	0.74	7.5	
Cur	Curcumine	C ₀	0.22	72.5	0.30
		C ₁	0.45	43.75	
		C ₂	0.64	20	
		C ₃	0.72	10	
A-A	Acide ascorbique	/	/	/	0.13

Le procédé de réduction est basé sur le principe d'augmentation de l'absorbance des mélanges réactionnels. L'augmentation de l'absorbance indique une augmentation de l'activité antioxydante.

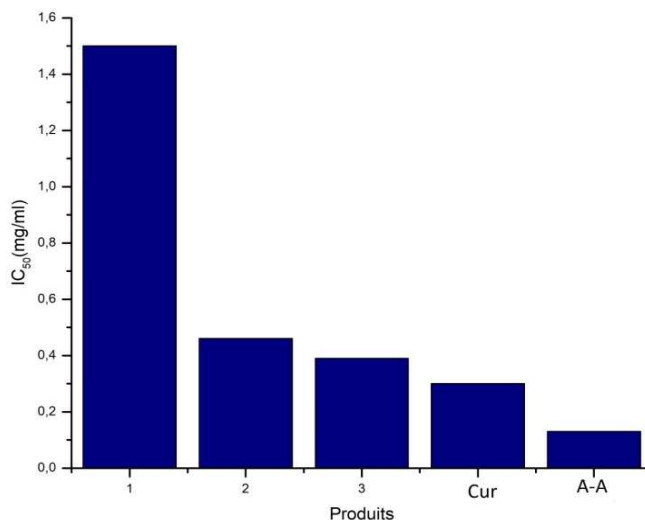


Figure IV.4 : Activité antioxydante de la curcumine et ses complexes 1,2 et 3 en utilisant le test DPPH

Plus les valeurs de IC₅₀ sont faibles, plus forte est la capacité du composé à capter le DPPH[•]. Et inversement, quand sa valeur augmente, l'activité de piégeage du radical libre diminue.

On a obtenu des valeurs d'IC₅₀ qui varient entre 1,5 et 0,39mg/ml, on en conclut que tous les complexes ont plus ou moins manifesté une activité antioxydante tandis que la curcumine testée seule a une valeur de 0,30mg/ml donc inférieure à celle des complexes et l'acide ascorbique A-A (standard) présente lui, une valeur de 0.13 mg/ml (figure IV.4).

Concernant le fort caractère antioxydant de la curcumine, il s'explique par les fonctions para-hydroxyle des noyaux benzéniques terminaux. Le phénol est un donneur considérable et son groupe hydroxyle possède une activité élevée qui augmente la capacité d'absorption de radicaux libres. Il peut libérer des atomes d'hydrogène pour se combiner aux radicaux produits par auto-oxydation brisant ainsi la réaction en chaîne.

L'activité des complexes de cobalt et de cuivre avec la curcumine est probablement due à la présence des groupes OH (de la curcumine) non déprotonés lors de la complexation qui peuvent libérer un hydrogène pour réduire le DPPH[•]. On notera quand même que l'activité antioxydante de ces complexes (2 et 3) est inférieure à celle de la curcumine seule, vu que cette dernière est liée au métal ce qui diminuerait la libération de protons.

Pour ce qui est du complexe (1) à ligand mixte (curcumine et uracile), il n'a révélé qu'un faible pouvoir antioxydant ; ce complexe n'a pas eu la capacité de réduire 50% du DPPH[•] initialement introduit et il n'a été possible de déterminer une valeur de IC₅₀ qu'en

augmentant la concentration de notre produit pour aboutir à une valeur avoisinant 1,5mg/ml. Ce complexe présente donc le plus faible caractère antioxydant par rapport aux complexes ne comportant que la curcumine comme ligands du fait que la déprotonation est encore plus ralentie avec la présence des liaisons du métal et de l'uracile.

La complexité de l'étude de l'oxydation revient à la réactivité et labilité des espèces qu'elle met en jeu. Et comme c'est un phénomène irréversible, il serait conseillé de lutter contre l'apparition des facteurs déclencheurs de l'oxydation et du stress oxydatif (stress, UV, pollution, etc.). Une fois la réaction d'oxydation initiée, les réactions en chaîne se poursuivent, et ne s'arrêtent qu'une fois toute la matrice oxydée et seuls les agents antioxydants peuvent avoir une influence sur le processus [52]. La lutte contre l'oxydation (le retour à un état non oxydé) est impossible. Par contre, ralentir sa progression est possible en utilisant des molécules à haut pouvoir antioxydant comme par exemple parmi les composés employés dans notre étude: l'acide ascorbique ou encore la curcumine.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons au cours de ce travail, synthétisé des complexes simples et mixtes de Co(II), Co(III) et Cu(II) avec trois ligands : la curcumine, l'uracile et la thymine.

Les complexes obtenus sont neutres avec pour la plupart, des rendements élevés. Ils ont été facilement isolés sous forme de précipités de couleur marron à rouille. Cependant, la cristallinité des produits est faible, tout comme leur solubilité dans l'eau et les solvants organiques courants. En effet, ces complexes ne présentent une solubilité significative que dans des solvants hautement polaires tels que le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Tous les composés isolés ont été caractérisés par spectroscopie IR et UV-visible ainsi que la voltamétrie cyclique.

D'après l'étude des spectres infrarouge des complexes, on établit que la coordination de la curcumine avec les cations métalliques est faite par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène et par l'atome d'azote pour ce qui est de l'uracile et la thymine.

L'analyse par spectrophotométrie d'absorption électronique (UV-Visible) des complexes a permis de confirmer la présence des ligands dans les complexes, ainsi que l'environnement où se trouve le métal. Le cobalt se trouve dans un champ octaédrique dans tous les complexes à l'exception de $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$ qui a une forme géométrique tétraédrique ou carrée plane. Quant au cuivre, il est entouré dans tous les complexes par quatre liaisons, sa géométrie est carrée plane ou tétraédrique.

L'étude par voltamétrie cyclique montre des processus redox irréversibles pour tous les complexes synthétisés.

L'activité antioxydante des trois complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$, $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$ a été évaluée par un test DPPH. Cette dernière a révélé que les complexes simples de curcumine sont de meilleurs antioxydants que les complexes mixtes mais restent tout de même moins efficaces que la curcumine seule. On en déduit que l'effet antiradicalaire des protons des phénols de la curcumine diminue du fait qu'ils sont stabilisés à mesure que celle-ci est complexée et en présence de plusieurs autres ligands.

D'autres analyses telles que la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou encore l'analyse élémentaire pourraient compléter cette étude.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références

- [1] De. Beock, Ed., *Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination - Sidney F.A. Kettle*.
- [2] <https://national.udppc.asso.fr/index.php/component/content/article?id=420:metaux-de-transition-presentation>.
- [3] http://uel.unisciel.fr/chimie/elements1/elements1_ch01/co/Apprendre_ch1.html.
- [4] R. Mahalakshmi, and N. Raman, "A THERAPEUTIC JOURNEY OF MIXED LIGAND COMPLEXES CONTAINING 1,10-PHENANTHROLINE DERIVATIVES: A REVIEW", 2016,1.
- [5] A. Bagchi, P. Mukherjee, S. Bhowmick, and A. Raha, "Synthesis, characterization and antibacterial activity of a novel curcumin metal complex," *Int. J. Drug Dev. Res.*, 2015, 11.
- [6] T. Chandrasekar, N. Pravin, and N. Raman, "Biosensitive metal chelates from curcumin analogues: DNA unwinding and anti-microbial evaluation", *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, 45.
- [7] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-metal-transition-4685/>
- [8] R. Kannan et Mohindar S. Seehra, "Percolation effects and magnetic properties of the randomly diluted fcc system $\text{Co}_p\text{Mg}_{1-p}\text{O}$ ", *Physical Review B*, 1987, 684.
- [9] Catherine Arminjon, section 2, *Le cuivre, le bronze, le laiton*, dans l'article « Arts du métal », *Encyclopædia Universalis*, 2002, 963.
- [10] M. Jouad, thèse de doctorat d'université, Université d'Angers, 2002.
- [11] D. X. West, M. A. Lockwood, *Transi. Met. Chem.*, 1997, 22, 447.
- [12] D. X. West, J. K. Swearingen, J. Valdes-Martinez, S. Hernandez-Ortega, A. K. El Sawaf, F. Van. Meurs, A. Castineiras, I. Garcia, E. Bermejo, *Polyh.*, 1999, 18, 2919.
- [13] A. Kumar, U. Chandra, S. Chandra, *Synth. React. Inorg. Met. Chem.*, 1993, 23, 671.
- [14] J. H. Weber, G. N. Schrauzer, *Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 726.
- [15] S. Shanmuga Sundara Raj, R. Thirumurugan, G. Shanmugam, H. K. Fun, J. Manonmani, M. Kandaswamy, *Acta Cryst., Sect. C* 55, 1999, 894.
- [16] S. Shanmuga Sundara Raj, K. Gunasekaran, D. Velumurugan, J. Manonmani, M. Kandaswamy, *Acta Cryst., Sect. C* 55, 1999, 1222.
- [17] <http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/BMbioch/POLY.Chp.1.5.html>
- [18] <https://www.aquaportail.com/definition-4403-uracile.html>
- [19] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/thymine#section=Chemical-Vendors>
- [20] Prachayasittikul, S., Worachartcheewan, A., Pingaew, R., Suksrichavalit, T., Isarankura-Na-Ayudhya, C., Ruchirawat, S., & Prachayasittikul. "Metal Complexes of Uracil Derivatives with Cytotoxicity and Superoxide Scavenging Activity. *Letters in Drug Design & Discovery*", 2012, 282.
- [21] Messere, A., Fabbri, E., Borgatti, M., Gambari, R., Di Blasio, B., Pedone, C., & Romanelli, A. "Antiproliferative activity of Pt(II) and Pd(II) phosphine complexes with thymine and thymidine". *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2007, 254.

- [22] Selvaganapathy, M., & Raman, N. "Pharmacological Activity of a Few Transition Metal Complexes: A Short Review". *Journal of Chemical Biology & Therapeutics*, 2016, 1.
- [23] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir-754>
- [24] <https://doi.org/10.1051/photon/2011>
- [25] Alabdali, A. J., & Ibrahim, F. M. "Synthesis and Thermal Study of Co (II), Ni (II), Cu (II) Mixed Ligand Complexes Using Histidine As Tridentate Ligand". In *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 2014, 60.
- [26] 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, 326.
- [27] Rajan Sakunthala P, sreedharannair B, Vadavanath.P, Kozhiparambil G. Murugesan V. James Pandi A. and puzhavorparambil V. "The possible role of reactive centre's of curcumin in deciding its biological activity, 2014, 269.
- [28] EH Ismail, DY Sabry, H. Mahdy et MMH Khalil, "Synthèse et caractérisation de certains complexes métalliques ternaires Curcumine avec 1,10-phénanthroline et leurs applications anticancéreuses", 2014, 65.
- [29] M. A. Subhan, K. Alam, M. S. Rahaman, M. A. Rahman, and M. R. Awal, "Synthesis and Characterization of Metal Complexes Containing Curcumin (C₂₁H₂₀O₆) and Study of their Anti-microbial Activities and DNA Binding Properties", 2014, 97.
- [30] James P. Annaraj, Kanagasabai M. Ponvel and Periakaruppan A, "Synthesis, spectra and redox behavior of copper (II) complexes of curcumin diketimines as models for blue copper proteins", *journal of scientific research*, 2004,722.
- [31] Yu-Min S, Jun-Peng X, Lan D, Qian H, Jing-Wang L, Zao-Long Z , "Syntheses, characterization and biological activities of rare earth metal complexes with curcumin and 1, 10-phenanthroline-5,6-dione", *jornal of inorganic biochemistr*, 2009, 397.
- [32] 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(Thy)₂(en)(H₂O)]2H₂O", *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2017, 841.
- [33] P. Ghosh, T. K. Mukhopadhyay and A. R. Sarakar, " Tninteraction of divalent metal ions with uracil III. Complexes of Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II} and Cu^{II} with uracil acting as bidentate ligand", *Transition Metal Chemistry*, 1984, 46.
- [34] W. Haiss, B. Roelfs, S. N. Port, E. Bunge, H. Baumgartel, R. J. Nichols, " In-situ infrared spectroscopic studies of thymine adsorption on a Au(111) electrode", *Journal of Electroanalytical*, 1998, 107.
- [35] Xue-Zhou Z, Teng J, Wang l, Hao Y, Sui Z, Ping Z, Interaction de la curcumine avec les ions Zn (II) et Cu (II) basée sur l'expérience et calcul théorique, 2010, 3.
- [36] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-à-la-spectroscopie-uv-visible>
- [37] F. Rouessac, A. Rouessac, « *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes* », 1995, 153.

- [38] F. A. Cotton, G. Wilkinson, « *Advence Inorganic Chemestry* », 3 Edition, Wiley Eastern, Ltd., 1986, 893.
- [39] MOKHTARI.R, 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, Mémoire de magister : Chimie de l'environnement : université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou), 2012.
- [40] O. BERRADJ, Synthèse et caractérisation de complexes de Co(III) et de cuivre(II) avec la diméthylglyoxime et des composés organiques aminés, Thèse de Doctorat, Chimie, université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou), 2018.
- [41] <https://www.jove.com/science-education/5502/cyclic-voltammetry-cv>
- [42] A. ADKHIS, Synthèse et caractérisation des complexes mixtes dioximato de cobalt(III) avec des acides aminés, Thèse de Doctorat, Chimie des Matériaux, USTHB, 2004.
- [43] <https://www.thierrysouccar.com/sante/info/les-radicaux-libres-quest-ce-que-cest-546>
- [44] Tanguy, M., & Begué-Simon, A.-M. Antioxydants Première partie : les antioxydants dans l'alimentation. *Médecine*, 2009, 256.
- [45] <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/medecine-antioxydant-2995/>
- [46] <https://www.aquaportail.com/definition-584-antioxydant.html>
- [47] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5664031/&prev=search>
- [48] <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/50-81-7>
- [49] <https://doi.org/10.1051/ocl.2004.0419>
- [50] DPPH antioxidant assay revisited. Om P. Sharma and Tej K. Bhat, *Food Chemistry*, Volume 113, 2009, 1202.
- [51] <https://doi.org/10.1684/MED.2009.0434>
- [52] Deng, J., Cheng, W., & Yang, G. A novel antioxidant activity index (AAU) for natural products using the DPPH assay. *Food Chemistry*, 2011, 125.

ANNEXES

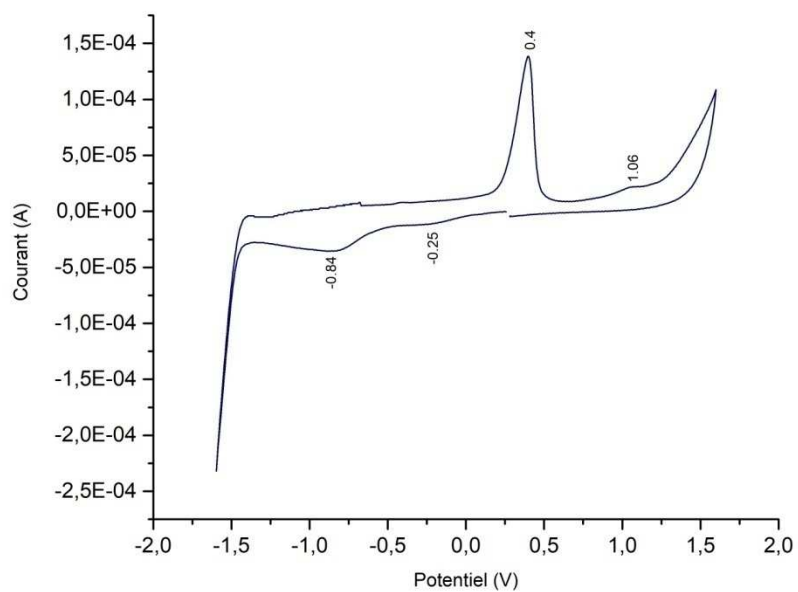


Figure III.27 : Voltammogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$, 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

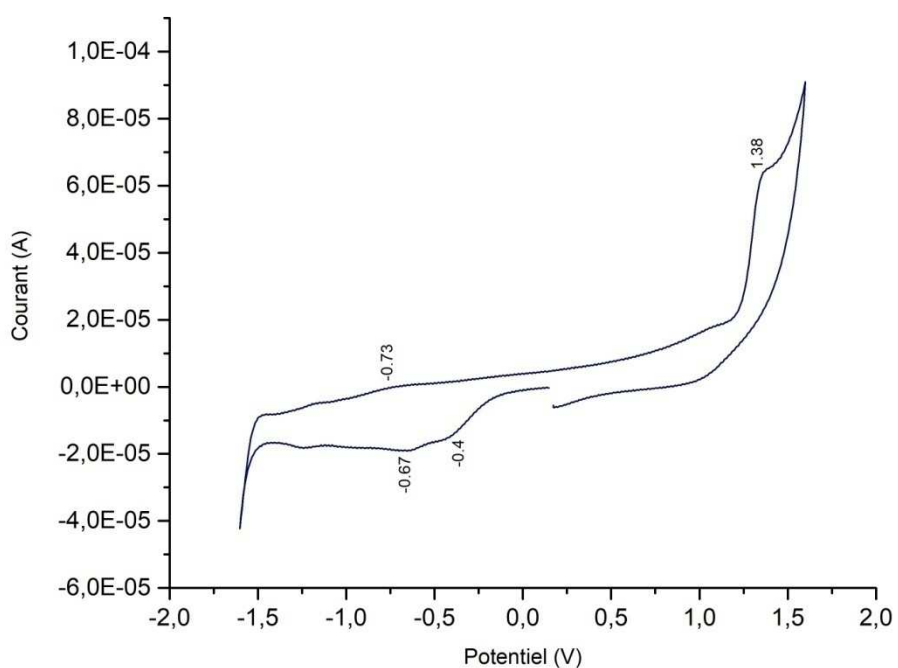


Figure III.28 : Voltammogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Thy})_2]$, 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

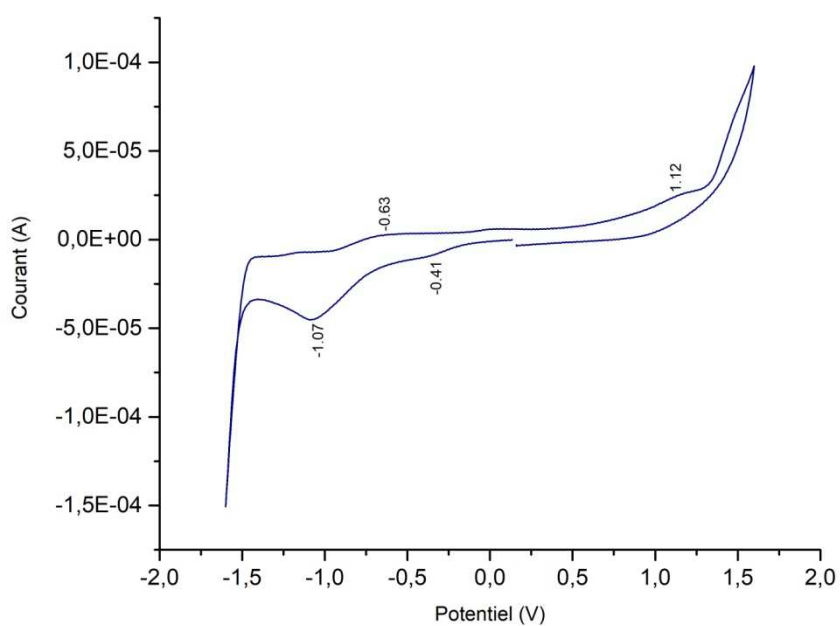


Figure III.29 : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_3]$, 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

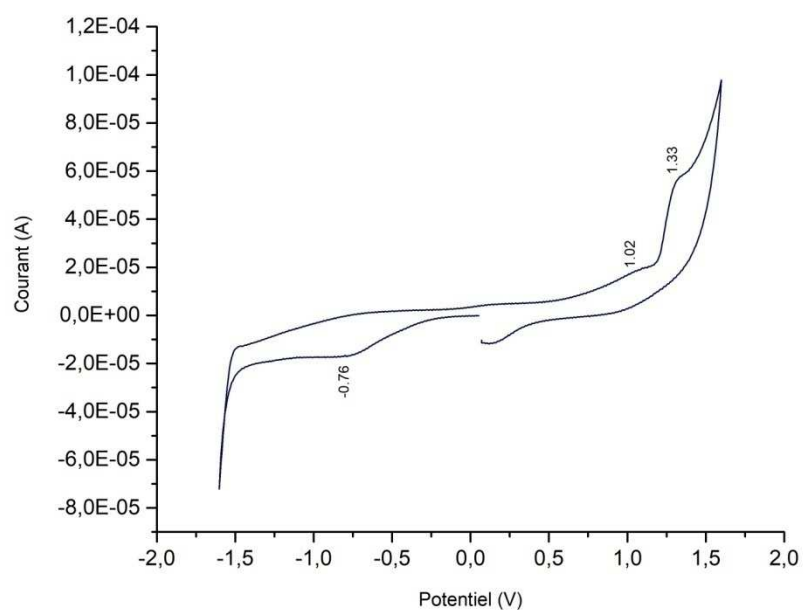


Figure III.30 : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})\text{ClO}_4]$, 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

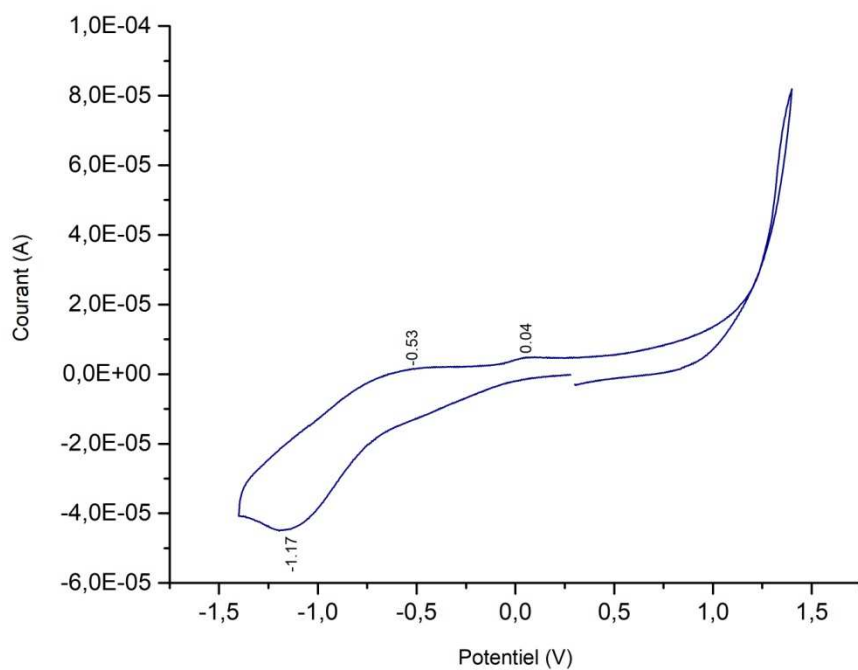


Figure III.31 : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$, 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

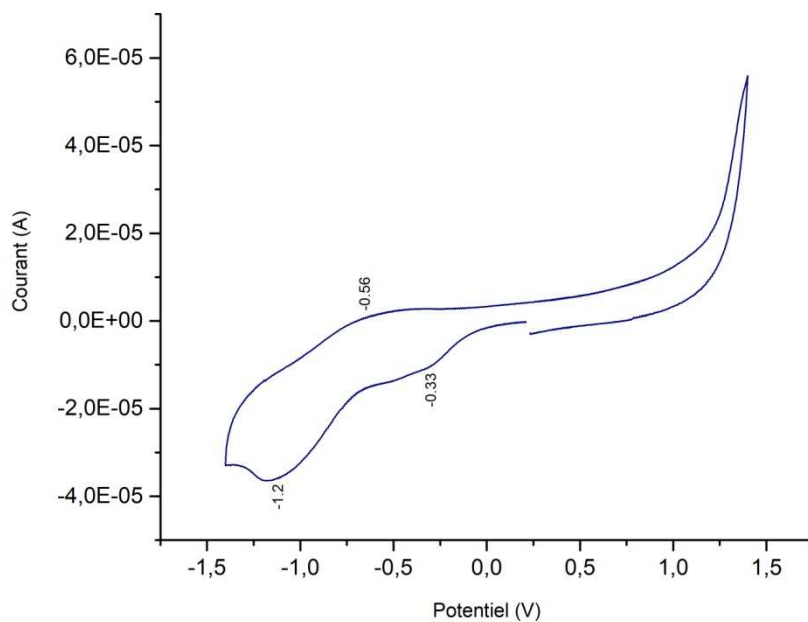


Figure III.32 : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Ura})\text{Br}]$, 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

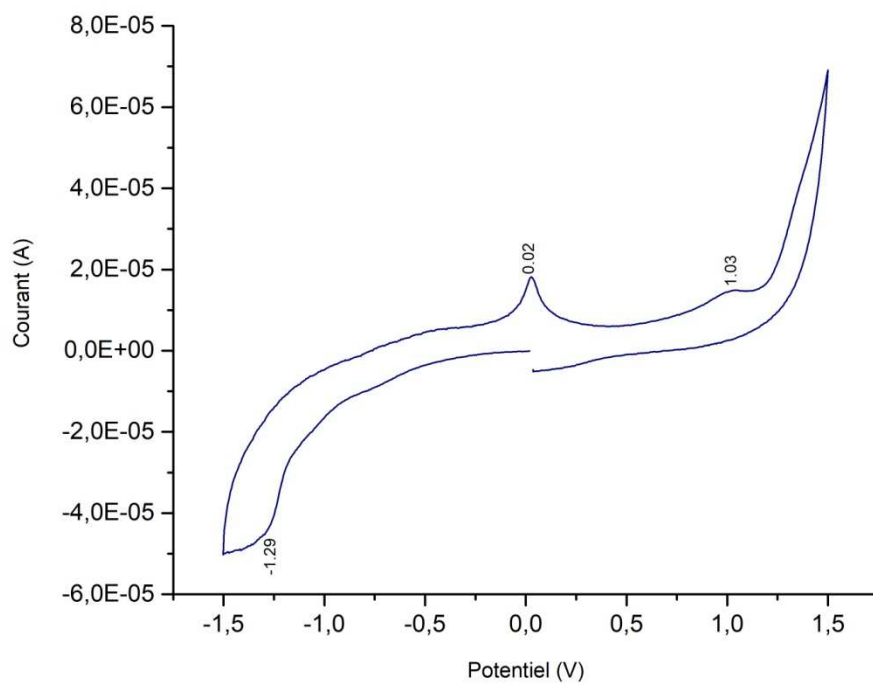


Figure III.33 : Voltamogramme cyclique du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})(\text{Thy})\text{Cl}]$, 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

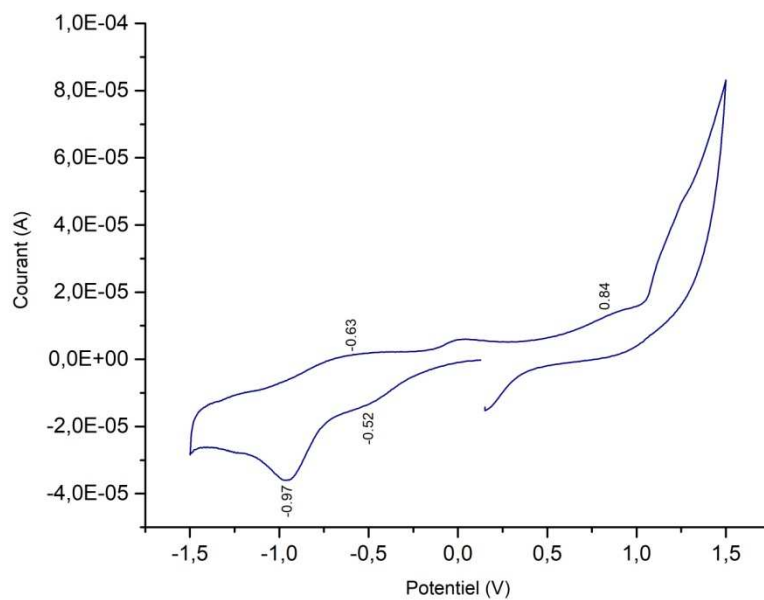


Figure III.34 : Voltamogramme cyclique de la curcumine 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

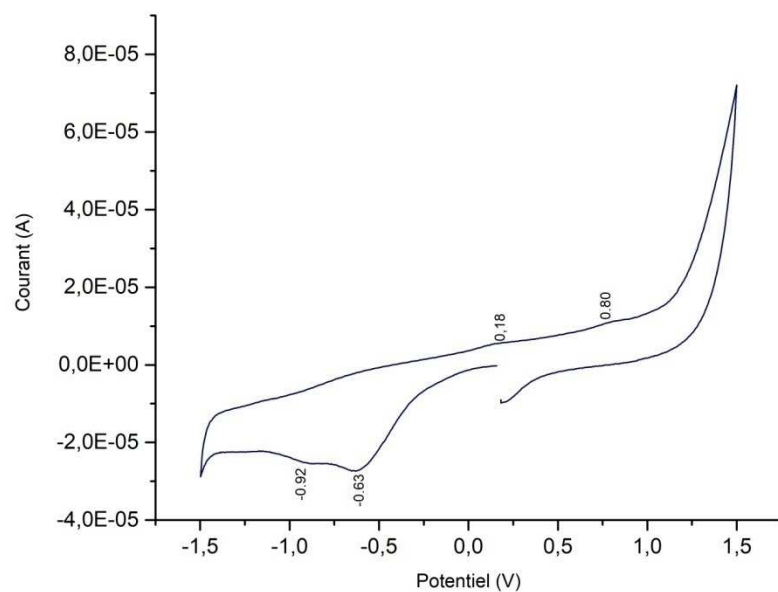


Figure III.35 : Voltamogramme cyclique de l'uracile, 10^{-3} M, dans le DMF, 10^{-1} M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

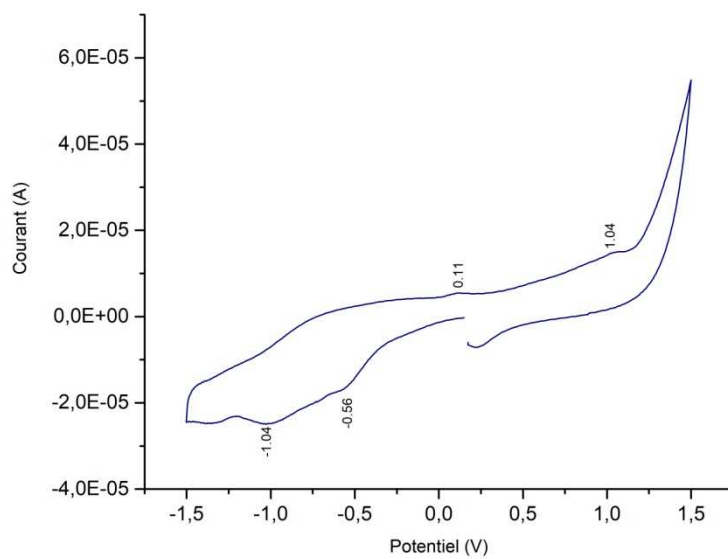


Figure III.36 : Voltamogramme cyclique de la thymine, 10^{-3} M, dans le DMF, 10^{-1} M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

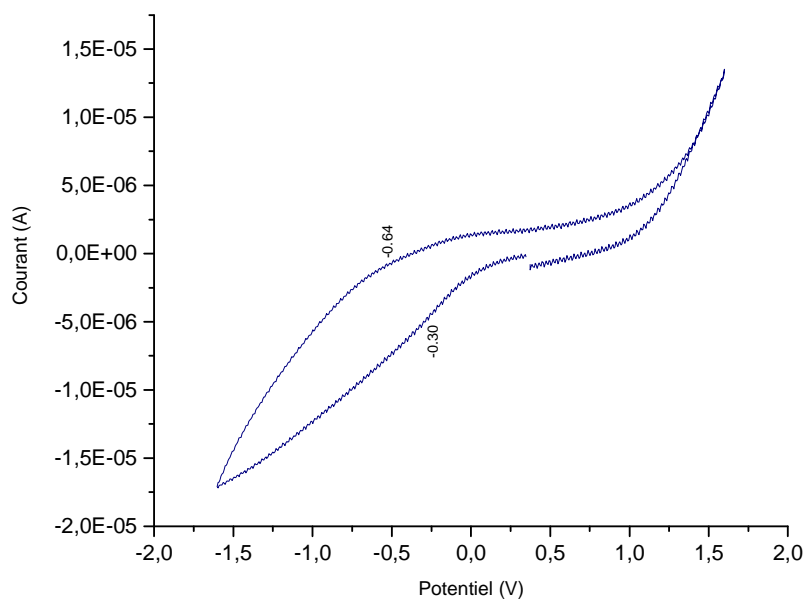


Figure III.37 : Voltamogramme cyclique du sel de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

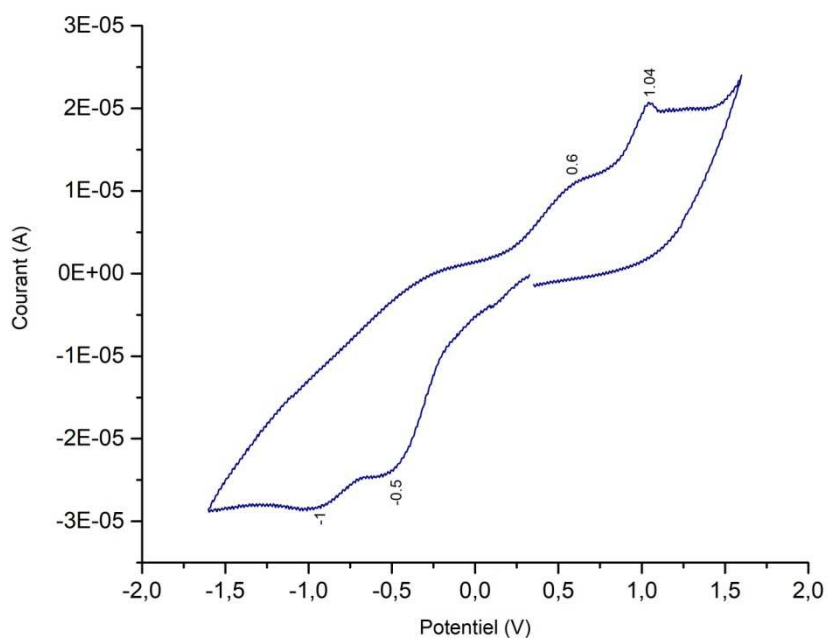


Figure III.38 : Voltamogramme cyclique du sel de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 10^{-3}M , dans le DMF, 10^{-1}M NaClO_4 , vitesse de balayage (50mv/s).

Résumé

Ce travail a pour objectif de synthétiser des complexes simples et mixtes des métaux de transition Co(II) et Cu(II) avec trois ligands : la curcumine, l'uracile et la thymine. Les complexes obtenus sont neutres et sous forme de poudres colorées. Leur solubilité dans l'eau et les solvants organiques courants est faible. Tous les complexes ont été caractérisés par spectroscopie IR et UV-visible ainsi que par voltamétrie cyclique. Le cobalt se trouve dans un champ octaédrique dans tous les complexes à l'exception du $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$ qui a une forme géométrique tétraédrique ou carrée plane. Quant au métal cuivre, il est entouré dans tous les complexes par quatre liaisons, sa géométrie est carrée plane ou tétraédrique. L'activité antioxydante de trois complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$, $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$ et $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$ a été évaluée par un test DPPH. Cette dernière a révélé que les complexes simples de curcumine sont de meilleurs antioxydants que les complexes mixtes.

Mots clés : Complexes, métaux de transition, curcumine, uracile, thymine, DPPH, antioxydant.

Abstract

This work aims to synthesize simple and mixed complexes of Co(II) and Cu(II) transition metals with three ligands : curcumin, uracil and thymine. The formed complexes are neutral colored powders. Their solubility in water and common organic solvents is low. The synthesized products were characterized by IR and UV-visible spectroscopy as well as cyclic voltammetry. Cobalt is six-coordinated in all complexes except $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$ which has a tetrahedral or flat square geometry. Copper metal is surrounded by four ligands in all the complexes ; its geometry is flat square or tetrahedral. The antioxidant activity of the three complexes $[\text{Co}(\text{Cur})_2(\text{Ura})_2]$, $[\text{Co}(\text{Cur})_2]$ and $[\text{Cu}(\text{Cur})_2]$ was evaluated by a DPPH test which revealed that simple complexes of curcumin are better antioxidants than mixed ones.

Key words: Complexes, transition metals, curcumin, uracil, thymine, DPPH, antioxidant.