

Remerciement

*Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés
au Laboratoire
physico-chimique des matériaux (LPCM) à l'Université Mouloud
Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous aide et
nous donne la patience et le courage durant ces longues années
d'étude.*

*Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et
administratif de la Faculté Chimie pour la richesse et la qualité de
leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à
leurs étudiants une formation actualisée.*

*Nous tenons à remercier sincèrement Monsieur, **ADKHIS Ahmed**
professeur A, UMMTO, qui, en tant que Directeur de mémoire, il est
toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la
réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps
qu'il est bien voulu nous consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait
jamais vu le jour.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à Madame **Klaleche Lynda**
qui a accepté de présider le jury de ce travail.*

*Nous remercierons également Madame **Abane Lamia**, d'avoir accepté
de faire partie de ce jury.*

*Nous souhaitons remercier vivement **Berradj Omar**, qui nous faisons
l'honneur de juger ce travail en tant que examinateur.*

*Pour réaliser ce travail, nous avons été aidés, conseillé et soutenu par
de nombreuses
personnes que nous aimerons remercier. La liste serait assez longue et
nous oublierons probablement
quelques collègues ou amis. Nous ne vais donc pas m'éterniser à
décrire ce que chacun a fait
pour nous. Néanmoins, nous aimerons remercier Monsieur
T.MERZOUK, ingénieur du laboratoire d'électrochimie qui nous a
assiste pour toute la partie électrochimique*

*Nous remercions également Mademoiselle W .BOUDHANE
technicienne du laboratoire de chimie de coordination*

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

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

Merci à tous et à toutes.

Dédicaces

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie que

Je dédie mon travail à :

*Mon cher papa, ma chère Mama, mes frères et mes sœurs, Sans
oubliée mon marie qui ont fait des sacrifices et crus en moi tout au
long de mon par cours scolaire.*

Mes neveux, nièces chaqu'un avec son nom

*A tous mes ami(e)s, pour leur sincère amitié, et a que je dois ma
reconnaissance et mon attachent*

Je vous remercie tous

HANICHE Fadila

Dédicaces

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots,
Que je dédie ce modeste travail de fin d'étude
A mes chers parents ; qui ont sacrifié leur vie pour
Ma réussite et nous a éclairé le chemin par
Leurs conseils judicieux.*

*J'espéré qu'un jour
Mes pourra je rende un peu de ce qu'ils ont
Fait pour moi, que dieu leur prête bonheur et longue vie
Je dédie aussi ce travail à mes frères et
Mes sœurs, ma famille, mes amis,
Toutes mes professeures qui ont enseigné
Et à tous qui sont chers.*

DAOUDI Siham

Liste des Abréviations et symboles

Cur	curcumine
Ade	Adénine
Gue	Guanine
Thy	Thymine
Co Cl ₂ , 6H ₂ O	Chlorure de cobalt
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nitrate de nickel
Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nitrate de cuivre
Mn Cl ₂ , 4H ₂ O	Chlorure de manganèse
ECS	électrode au calomel saturé
g	gramme
h	heure
L-M :	ligand métal
mmol	milli mole (s)
NaOH	hydroxyde de sodium
NaClO ₄	perchlorate de sodium
C ₂ H ₆ O ₆ 96%	Éthanol 96%
Ox	oxydant
Red	réducteur
Ω	ohm
P.f	Point de fusion
R	rendement
S	siemens
T	température
C°	degré Celsius
Λ	Conductivité molaire
IR	Infrarouge
λ	Longueur d'onde
UV	Ultraviolet
Vis	Visible
Y	Vibration de valence (d'élongation) cm ⁻¹
δ	Vibration de déformation
Kj.mol ⁻¹	kilo joule par mole
s	Secondes
m ³ .mol ⁻¹	mètre cube par mole
DMF	Diméthylformamide
pH	Potentiel d'hydrogène

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Propriété physique de cobalt.....	7
Tableau I.2: Propriété physique de nickel.....	7
Tableau I.3: Physique de cuivre.....	8
Tableau I.4: Propriété physique de manganèse.....	9
Tableau II.1: Réactifs utilisés lors de la synthèse.....	13
Tableau III.1: Propriétés physicochimiques des complexes.....	18
Tableau III.2: Principales bandes d'absorption infrarouge de la curcumine et ces complexes.	24
Tableau III.3: Principales bandes d'absorption infrarouge des bases azotée et ces complexes.....	24
Tableau III.4: Résultats des spectres d'absorption électronique de la curcumine et de ces complexes.....	29
Tableau III.5: Résultats des spectres d'absorption électronique des bases azotée et de ces Complexes.....	30
Tableau III.6: Résultats de la voltametrie cyclique des ligands et ces complexes dans DMF (10^{-3} M)	35

Liste des figures :

Figure I.1 : Formule générale du curcumine.....	2
Figure I.2 : Formule chimique de la curcumine.....	4
Figure I.3 : Structure de l'adénine(a) et de la guanine (b).....	5
Figure I.4 : Structure de la cytosine (c), de la thymine (d) et de l'uracile (e).....	5
Figure I.5 : Structure des ligands.....	10
Figure I.6 : Structure générale du complexe avec la curcumine.....	11
Figure II.1: Dispositif de synthèse des complexes.....	12
Figure II.2 : Dispositif expérimentale de la filtration des complexes.....	12
Figure II.3 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.....	16
Figure III.1: Spectre IR du ligand curcumine.....	22
Figure III .2: Spectre IR du complexe $[\text{Ni}(\text{Cur})(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})]$	22
Figure III .3 : Spectre IR du ligand Adénine.....	23
Figure III.4: Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$	23
Figure III.5: Spectre électronique d'absorption du ligand adénine.....	27
Figure III.6: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Mn}(\text{Thy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$	27
Figure III.7: Spectre électronique d'absorption du la curcumine.....	28
Figure III.8: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$	28
Figure III .9: Voltamogramme du ligand curcumine.....	33
Figure III.10: Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	33
Figure III .11: Voltamogramme du ligand thymine.....	34
Figure III .12: Voltamogramme du complexe $[\text{Mn}(\text{Thy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$	34

RESUME

L'objectif de notre travail est l'étude des complexes de Cu(II), Ni(II), Mn(II) et Co(II) avec la curcumine et une série de bases azotées. Les complexes ont été synthétisés à l'aide d'un dispositif de chauffage à reflux. Les produits obtenus sont ensuite caractérisés par différentes techniques physicochimiques et spectroscopiques telles que la détermination du point de fusion, l'analyse conductimétrique, les spectroscopies IR et UV-Vis.

Les résultats ont montré que les complexes obtenus sont des poudres de couleurs rouge brique ou marron, ils sont stables à l'air libre avec une température de fusion supérieures à 280°C. Ces derniers sont aussi des non électrolytes, ils sont solubles dans le DMF à chaud.

Les méthodes spectroscopiques UV-Vis et IR révèlent la géométrie octaédrique et carré plane de complexes synthétisés.

Mots clés : complexes de Cu(II), Co(II), Ni(II) et Mn(II), ligands, curcumine, bases azotées, UV-Vis, IR, voltamétrie cyclique

ABSTRACT

The objective of our work is to study the Cu (II), Ni (II), Mn(II) and Co (II) complexes with curcumin and nitrogenous base series. The complexes have been synthesized using of a reflux heater.

The products obtained are then characterized by various physicochemical and spectroscopic techniques such as melting point determination, atomic absorption spectrometry, conductometric analysis, IR and UV-Visible spectroscopy.

The results showed that the complexes obtained are brick red and brown powder; they are stable in the open air with a melting temperature above 280 ° C. These latter are also non-electrolytes, they are soluble in the DMF in heating.

The UV-Vis and IR spectroscopic methods reveal the octahedral geometry of the complexes.

Key Word: [Cu (II), Co (II), Ni (II), Mn (II) complexes), ligands, curcumin, nitrogenous bases, UV-Vis, IR, cyclic voltammetry

	Page
Sommaire	
Remerciement	
Dédicaces	
Abréviations et symboles	
Listes des figures	
Liste des tableaux	
Résumé	
Abstract	
Introduction générale	1

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1.La curcumine.....	2
a. Origines de la curcumine	2
b. Composition de la curcumine	3
c. Propriétés de la curcumine	3
d. Précautions d'emploi du curcumine	4
I.2.Bases azotées	4
a. Définition des bases azotée.....	4
b. Propriétés spectrales	5
c. Propriétés biologiques	5
I.3. Métaux de transitions.....	6
a. Définition.....	6
b. Caractéristiques générales	6
I.4. Généralité sur le cuivre, nickel, cobalt, Manganèse	7
I.5. Complexes.....	9
a. Définitions.....	9
b. Types de complexes.....	9

c. Type des ligands	9
I.6. Complexe des métaux de transitions avec curcumine (Mn (II), Cu(II), Ni (II) et Co(II))	10
I.7. Complexes de cobalt, nickel, cuivre et le manganèse avec les bases azotées.....	11

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1. Techniques de synthèses de complexes.....	12
II.1.1 Chauffage à reflux	12
II.1.2. Filtration	12
II.1.3. Réactifs utilisés	13
II.1.4. Synthèse des complexes.....	13
II.2. Techniques de caractérisation.....	14
II.2.1. Analyse conductimètre.....	14
II.2.2. Point de fusion.....	15
II.2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)	15
II.2.4. Spectroscopie d'absorption ultraviolette – visible (UV-vis)	15
II.2.5. La voltampérométrie cyclique	15

Chapitre III

Résultat et discussion

III.1. Propriétés physicochimique des complexes.....	17
III.2. Analyse conductimétrique	17
III.3. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques.....	19
III.3.1. Spectrophotométrie infrarouge.....	19
III.3.1.1 Eudes des spectres IR des ligands.....	19
III.3.1.2. Eudes du spectre IR des complexes.....	20
III.3.2. Spectrophotométrie UV Visible.....	25
III.3.2.1. Etude des spectres électroniques des ligands.....	25
III.3.2.2. Etude des spectres électroniques des complexes.....	25
III.4. Comportement électrochimique des ligands et complexes	31
III.4.1. Etude électrochimique des ligands.....	31

III.4.2. Etude électrochimique des complexes à la curcumine.....	31
III.4.3. Etude électrochimique des complexes avec les bases azotées.....	32
Conclusion.....	36
Bibliographie	
Annexe	

Introduction générale

En chimie, plus particulièrement en chimie inorganique, un complexes est un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métallique) entouré de plusieurs ligands qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci. Les subdivisions de la chimie décrivant la formation, la structure et la réactivité de ces complexes sont la chimie organométallique et la chimie de coordination [1]. On considère qu'un complexe est une espèce dans laquelle l'ion métallique se trouve au centre, les ligands aux sommets d'un polyèdre. Les ligands sont des atomes, des anions ou des molécules qui jouent le rôle des donneurs d'électrons à l'ion métallique accepteur.

Les complexes les plus étudié sont des complexes de métaux de transition, ces complexes ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leur rôle dans un grand nombre de domaines : biologie, médecine, catalyse, l'industrie pharmaceutique, métallurgie et l'environnement [2].

Werner et ses élèves ont intensément étudiés les complexes diamines au début du 20^{ème} siècle. Les complexes de cobalt ont retenu beaucoup d'attention à cause de leur rôle dans le développement de la chimie inorganique. Le cobalt (II) en s'oxydant forme des complexes très stables[3].

De ce fait, l'atome central est un acide de Lewis, il possède plusieurs lacunes électroniques (orbitales vides), et les ligands sont des bases de Lewis, ils possèdent un ou plusieurs doublets d'électrons libres. Parmi les complexes connus, ceux des métaux de transition avec les bases azotiques, ont retenu beaucoup d'attention à cause de leur rôle dans le développement de la chimie inorganique, ils sont connus grâce à leurs larges domaines d'application [4].

En plus des composes des bases azotiques, on trouve beaucoup des travaux effectués sur les complexes de métaux de transition avec la curcumine. La curcumine est un agent antioxydant très puissant. De plus Il est doté de capacités anti-inflammatoires exceptionnelles. Il joue aussi un rôle prépondérant dans la détoxification cellulaire [5].

Cependant, dans notre recherche bibliographique, nous avons constaté qu'aucun travail n'a été réalisé sur la synthèse des complexes mixtes des métaux de transition coordonnés au ligand curcumine et les bases azotiques. Donc, notre travail sera consacré aux synthèses et la caractérisation de nouveaux complexes des Cu (II), Mn (II), Ni (II), Co (II) avec la curcumine et une série des bases azotique.

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

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

I.1. La curcumine

a. Origines

Le **Curcuma** Longa est originaire de l'Inde, du Sri Lanka, mais aussi du Bangladesh et du Myanmar. Le curcuma fait souvent partie d'un mélange d'épices en Asie et plus particulièrement en Inde. Le terme "curcuma" désigne à la fois la plante et l'épice qui en est tirée à partir de la tige souterraine, appelée rhizome. Une fois déterrée, le rhizome est bouilli, pelé, séché puis réduit en poudre [6]. C'est une plante médicinale majeure pour purifier les organismes, et est grandement utilisée par la médecine traditionnelle Chinoise et la médecine ayurvédiques depuis plus de 4000 ans, pour stimuler la digestion et protéger l'ensemble des organes digestifs, les intestins, le foie, l'estomac, les reins et le pancréas [7].

Depuis quelques années, des nombreuses études sur le curcuma ont vu le jour grâce aux importantes propriétés anti-oxydantes et anti-inflammatoires, qui lui donnent de très puissantes vertus préventives et anti-cancers. Ces études scientifiques ont été faites sur plusieurs populations prenant ou non régulièrement du curcuma. Il a ainsi été mis en avant une nette augmentation des cancers de l'estomac et des poumons, ces dix dernières années, que ce soit aux États-Unis qu'en Europe (où ils sont nettement plus élevés) contrairement en Inde (où ils sont beaucoup plus faibles)[8]. Ou la consommation de cette substance est plus importante.

On pourrait ainsi donc croire que le mode de vie influence sur le développement des cancers, cependant certaines zones en Inde restent extrêmement polluées. En effet dans certaines villes d'Inde, il est presque impossible de voir le soleil, tant il y a de pollution et l'air est asphyxié par les produits chimiques et polluants, pourtant on remarque que les cancers du poumon restent particulièrement faibles. L'explication des études scientifiques est que ces populations consomment très régulièrement du Curcuma Longa dans leurs plats et cuisines, en l'association avec d'autres épices hautement anti oxydantes [9].

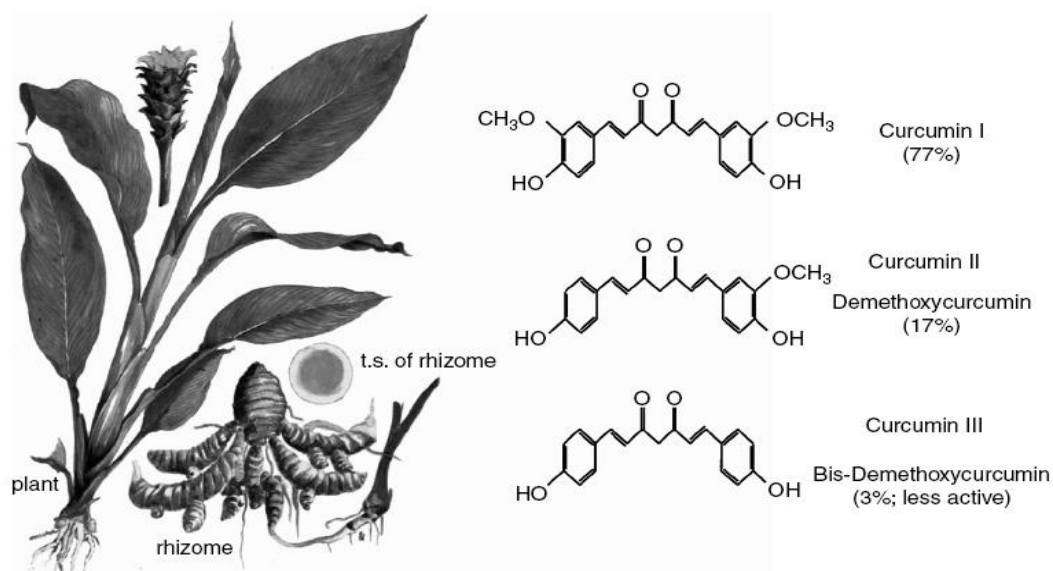


Figure I.1. Formule générale de la curcumine

b. Composition du curcumine :

La richesse en antioxydants du Curcuma est simplement exceptionnelle. C'est l'une des 5 plantes les plus antioxydantes au Monde, très loin devant la plupart des épices, fruits, plantes et légumes. Le principal composé actif dans le Curcuma est la Curcumine qui est un très puissant antioxydant, et qui lui confère ses propriétés médicinales dépuratives du sang, protectrices du foie, cicatrisantes des intestins, anti-inflammatoires générales, et préventives du cancer. A savoir également, que plus le Curcuma est riche en Curcumine Biodisponible, plus son effet anti-inflammatoire sera régénérant et puissant dans tout l'organisme [10].

Le Curcuma est transformé en une épice riche en amidon (de 45 à 55%) et possède aussi des curculionidés qui sont des colorants naturels très puissants; voilà pourquoi le Curcuma a tendance à tâcher très facilement les vêtements [11].

Enfin, le Curcuma renferme des huiles essentielles (de 2 à 4%). La Curcumine reste l'élément principal de la plante qui en contient de 50 à 60 % pour une racine de Curcuma (rhizome) de bonne qualité et de 60 à 95% pour une racine d'excellente qualité. Mais attention car beaucoup de Curcuma présents dans le commerce sont bien trop pauvres en Curcumine et principes actifs antioxydants, ce qui ne leur confèrent pas de vertus médicinales importantes [11]. Pour cela on distingue deux parties essentielles :

➤ Parties utilisées

En phytothérapie, on utilise le rhizome, c'est-à-dire la partie souterraine du curcuma. Celui-ci est repiqué par tronçons, récolté plusieurs mois après, pelé et bouilli puis réduit en poudre.

➤ Principes actifs

Ce sont la Curcumine et autres curculionidés, résine, composés phénoliques, principes amers, huile essentielle.

c. Propriétés de la curcumine

Propriétés médicinales du curcuma

- **Stimulant** : le curcuma lutte contre l'acidité gastrique en stimulant les sécrétions de mucus ; il protège l'estomac (notamment des ulcères gastroduodénaux) et le foie, diminue les nausées [12].
- **Fluidifiant sanguin** : le curcuma aide à traiter les problèmes circulatoires et, en conséquence, à réduire les risques d'attaque d'apoplexie et de crise cardiaque [12].
- **Anti-inflammatoire** : grâce à la curcumine, le rhizome soigne les inflammations intestinales et limite les crises douloureuses dans le cas des colites ulcéreuses. La curcumine est également efficace contre la gastrite, la pancréatite et l'arthrite rhumatoïde, et utile dans le cas d'œdèmes postopératoires [13].
- **Antioxydant** : le curcuma est utilisé dans la prévention du vieillissement des cellules [13].
- **Antibactérien** : le curcuma peut être appliqué en cataplasme pour soigner des pathologies comme l'eczéma, le psoriasis ou les mycoses [13].

Propriétés physiques et chimiques

La curcumine est une molécule polyphénolique dénommée par la nomenclature chimique comme un 1,7-bis-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-1,6-heptadiène-3,5-dione ou de manière plus concise diferuloylméthane, à pH neutre et acide, la curcumine se comporte comme un donneur de proton et à pH basique comme un donneur d'électron à l'origine de ses propriétés anti-oxydantes[14]. Elle existe sous deux formes

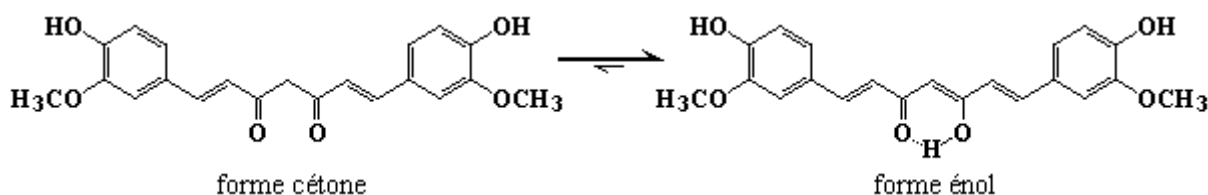


Figure I.2. : Formules chimiques de la curcumine

La curcumine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, éther, acide acétique, instable à pH basique, présente un poids moléculaire de 368,37g/mol et un point de fusion de 183°C[15].

Stabilité

En solution aqueuse la curcumine est peu soluble dans l'eau acidulée, mais soluble mais instable en solution alcaline, la solution passe du marron au jaune clair.

e. Précautions d'emploi du curcumine

Si le curcuma n'a jamais présenté d'effets nocifs, par mesure de précaution, une consommation à hautes doses est déconseillée aux femmes enceintes. Par ailleurs, toujours à forte dose, le curcuma peut provoquer une irritation des muqueuses ; les personnes souffrant d'ulcère gastrique doivent donc l'utiliser avec précaution [16].

I.2. Bases azotées

a. définition

Les bases azotées sont des molécules cycliques qui contiennent de l'azote N et qui entrent dans la composition des acides nucléiques l'ADN et l'ARN, elles sont composées de bases puriques et de bases pyrimidiques [17].

➤ Les bases puriques

Ce sont des constituants de l'ADN et de l'ARN. Elles sont principalement l'adénine et la guanine, ce sont des dérivés de la purine. Leurs molécules sont des bases azotées formées de deux cycles adjacents [18].

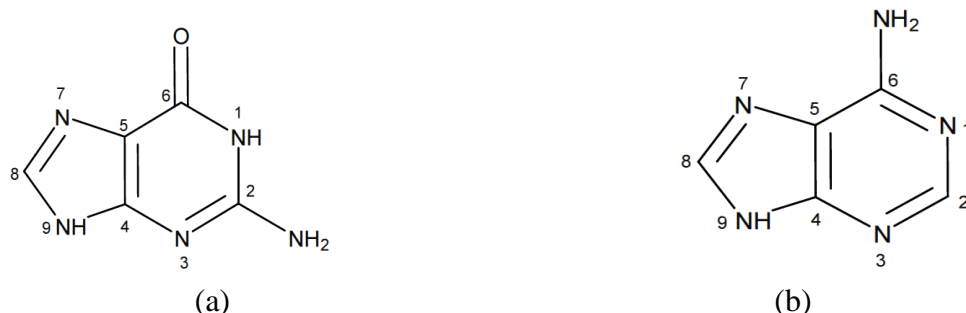


Figure I.3. Structure de l'adénine(a) et de la guanine (b)

➤ Les bases pyrimidiques

Elles sont contenues dans l'ADN. Il y a trois bases pyrimidiques : la thymine, l'uracile et la cytosine, elles dérivent de la pyrimidine. Ce sont des molécules contenant de l'azote et qui entrent, comme les bases puriques, dans la composition des nucléotides et des nucléosides [18].

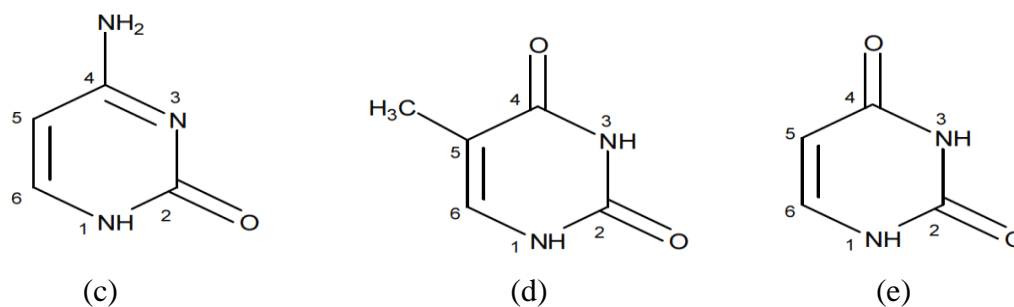


Figure I.4. Structure de la cytosine (c), de la thymine (d) et de l'uracile (e)

b. Les propriétés spectrales

Les hétérocycles des différentes bases ainsi que leurs dérivés, nucléosides ou nucléotides, présentent des spectres d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet, spectres dépendant du pH. Ces propriétés optiques sont communément utilisées pour la détection, le dosage et le contrôle de pureté d'acides nucléiques [19].

c. Propriétés biologiques

Les composés comportant la pyrimidine et la purine jouent un rôle significatif dans beaucoup de systèmes biologiques. Ces bases existent dans les acides nucléiques, dans certaines vitamines, les coenzymes et les antibiotiques [19].

I.3. Métaux de transitions

a. Définition

On appelle éléments de transition, les éléments dont l'état atomique possède une couche d (métaux de transition) ou f (lanthanides, actinides) partiellement remplie.

Il existe ainsi trois différentes séries de métaux de transition. La première série contient les métaux les plus utilisés. Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales s et d. À partir de 6 électrons dans les orbitales d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons. On distingue deux familles parmi les métaux de transition :

-Les métaux nobles, dont l'énergie de première ionisation est supérieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares, et donc chers (ex : or, argent, platine ...).

-Les métaux non-nobles, leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent plus facilement que les métaux nobles [20].

b. caractéristiques générales

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux des groupes 1 et 2
- Ce sont des bons conducteurs thermiques et électriques
- le meilleur est l'Argent
- Ils peuvent former des alliages entre eux
- On utilise rarement ces métaux sous forme pure
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre
- Ils possèdent des températures de fusion très élevées par rapport aux autres éléments. Leur température de fusion est liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement.
- Les métaux de transition possèdent de nombreux états d'oxydation, contrairement aux métaux des groupes 1 et 2 [20].

I.4. Généralité sur le cuivre, nickel, cobalt et Manganèse

Cobalt

Le cobalt de structure électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$ est le second élément du huitième groupe secondaire, ce métal de transition fait partie du groupe du fer. Le corps simple cobalt a des propriétés physiques assez voisines de celles du fer et du nickel. Le cobalt est aussi un élément du groupe 9, dont les trois premiers Co, Rh et Ir constituent le groupe du cobalt. Ce dernier est exclusivement présent sous deux états d'oxydations +2 +3 [21]

Propriétés physiques

Les propriétés physiques du cobalt sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau. I.2 : propriétés physiques du cobalt

Propriétés	physiques
État ordinaire	Solide
Point de fusion	1 495 °C ¹
Point d'ébullition	2 927 °C ¹
Energie de fusion	16,19 kJ·mol ⁻¹
Energie de vaporisation	376,5 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	6,67×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	175 Pa à 1 494,85 °C
Vitesse du son	4 720 m·s ⁻¹ à 20 °C

Nickel

Le nickel est un élément de transition du bloc d, le plus léger du groupe 10.

L'atome de nickel possède deux configurations électroniques, $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ et $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$. chacune de ces deux configurations correspond à un ensemble d'états quantiques d'énergies différentes.

Bien que le nickel puisse exister dans plusieurs états d'oxydation -1,0,+2,+3,+4, son état d'oxydation le plus fréquent est le nickel (+2) dans les conditions environnementales normales[22].

Propriétés physiques

Les propriétés physiques du nickel sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau. I.3 : propriétés physiques du nickel

Propriétés	physiques
État ordinaire	solide
Point de fusion	1 455 °C ¹
Point d'ébullition	2 913 °C ¹
Énergie de fusion	17,47 kJ·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	370,4 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	6,59×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	0,545 Pa à 1 456,85 °C

Cuivre

Le cuivre est un élément du groupe 11 de la période 4, un élément du bloc d. Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que 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, aujourd'hui métal usuel, est le plus ancien métal utilisé par l'homme. Le point de fusion n'est pas trop élevé, la facilité de réduction de l'oxyde de cuivre, souvent par un simple feu de bois, est remarquable.

Le cuivre possède 29 isotopes connus, de nombre de masse variant de 52 à 80, ainsi que sept isomères nucléaires. Parmi ces isotopes, deux sont stables, ⁶³Cu et ⁶⁵Cu [23].

Propriétés physiques

Les propriétés physiques du cuivre sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau. I.4: propriétés physiques du cuivre

Propriétés	physiques
État ordinaire	Solide
Point de fusion	1 084,62 °C
Point d'ébullition	2 562 °C ¹
Volume molaire	7,11×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	0,0505 Pa à 1 084,45 °C

Manganèse

Le manganèse est un élément du groupe VII et de la période 4, donc de la première série des métaux dits de transition.

Le manganèse possède 26 isotopes connus de nombre de masse variant entre 44 et 69, et sept isomères nucléaires. Un seul de ces isotopes, ^{55}Mn , est stable et représente la totalité du manganèse naturel, faisant du manganèse un élément mono isotopique et également un élément mono nucléidique [24].

Propriétés physiques

Les propriétés physiques du cuivre sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau. I.4 : propriétés physiques du manganèse

Propriétés	physiques
État ordinaire	Solide
Point de fusion	1 246 °C ¹
Point d'ébullition	2 061 °C ¹
Volume molaire	$7,35 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Pression de vapeur	121 Pa à 1 243,85 °C
Vitesse du son	5 150 m·s ⁻¹ à 20 °C

I.5. Complexes

a. Définitions

Un Complexe est la Combinaison dans laquelle plusieurs molécules ou ions, saturés en apparence, sont unis les uns aux autres. C'est une Substance formée par l'ensemble de deux ou plusieurs groupements chimiques liés entre eux.

On utilise également souvent comme définition un peu plus restrictive le fait qu'un complexe soit l'association entre un acide et une base de Lewis [25].

b. Types de complexes

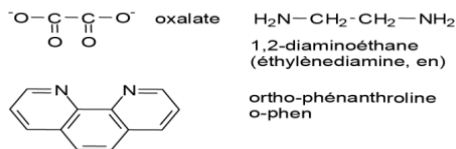
La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Si l'entité complexe comporte un seul ion central on dit que ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes **bimétalliques** (binucléaire), **trimétallique**(trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire)[26].

a. Type des ligands

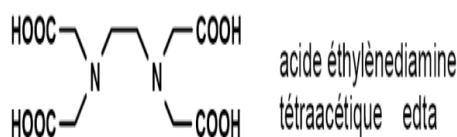
Les ligands sont classés selon leur structure et le nombre d'atomes donneurs (leur nombre d'atomes formant des liaisons avec le métal [26].

Ligand monodenté : H_2O , OH^- , NH_3 , CH_3OH , Cl^- , NCS^- , CN^- , CO , ...

Ligand bidenté



Ligand polydentés



Ligands macrocycliques

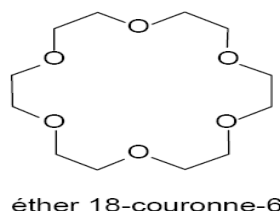


Figure I.5. Structure générales des ligands

I.6. Complexe de (Mn (II), Cu(II), Ni (II) et Co(II) avec la curcumine

Les complexes métalliques de la curcumine avec Mn (II), Cu (II), Ni (II) et Co (II) jouent un rôle important dans des nombreux facteurs biologiques. Les complexes synthétisés solubles dans les solvants DMSO et DMF. Ces complexes ont des points de fusion au-dessus 280°C . Le pourcentage moyen des rendements obtenus est compris entre 65 et 75% pour les complexes à la curcumine [27].

Le spectre UV visible de la curcumine montre deux pics, le premier à 430 nm et le seconde à 258nm .les spectres des complexes à la curcumine affiche les même bandes avec des fréquences parfois inférieur et dans autre cas supérieur.

Par exemple le complexe de manganèse à la curcumine on observe des bandes à 272, 400,418 et 448nm. Par contre le complexe Cu(II) -Cur exhibe des bandes à 284, 316 et 474nm.

Les bandes qui sont située dans la région 220-300nm correspond au $\pi \rightarrow \pi^*$, et le bands qui se trouve entre 310 et 400 nm attribuée aux transitions électroniques $n \rightarrow \pi^*$. Ils présentent aussi un épaulement dans la région 448-463 nm indiquant la transition de transfère de charge et par fois la transition d-d.

Le spectre IR de la curcumine présente une bande d'absorption entre 3200 et 3600 cm^{-1} attribuée au groupe phénol.

La bande observée à 1623 cm^{-1} de la curcumine est déplacée dans les spectres des complexes vers des valeurs, soit 1579 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} , 1619 cm^{-1} et 1579 cm^{-1} pour le complexe Mn (II), Mg (II), Cu (II), Ni (II) et Co (II) respectivement.

Dans les spectres IR de la curcumine et de ses complexes métalliques, la bande -OH ne montre pas de changement de 3433 cm^{-1} , de sorte que OH-phénol n'est pas impliqué dans la formation du complexe [28].

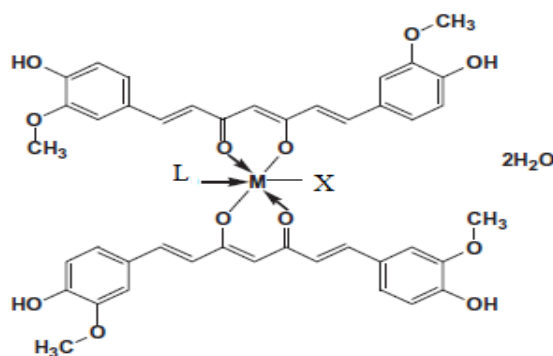


Figure I.6. Structure générale du complexe à la curcumine

I.7. Complexes de cobalt, nickel, cuivre et manganèse avec les bases azotées

Les composés comportant la purine et la pyridine ainsi que leurs dérivés (Adénine, Guanine, Cytosine, Thymine et Uracile) sont des plus intéressants à cause de leur large domaine d'application. Ils jouent particulièrement un rôle significatif dans beaucoup de systèmes biologiques.

Glosh et autres ont isolé les complexes de formule $[M L_2 (H_2O)_2]$ ou $M = Mn, Co, Ni$ ou Cu ; $L = C_4H_3N_2O_2$. Leurs spectres électroniques indiquent la coordination de l'ion métallique dans tous les complexes [29].

La synthèse et l'étude structurale de certains complexes de Cu(II) et de Ni(II) comme atome centrale avec des bases purique et pyrimidique comme ligands ont été largement élucidées.

La complexation de ces ions métalliques avec l'adénine a fait l'objet de beaucoup d'investigations. Les sites de coordinations de cette dernière sont aussi élucidés. Un cation métallique capable de se lier avec beaucoup de sites différents d'acides nucléiques. En général, les sites favorisés sont les groupes phosphate chargés négativement et les atomes riches en électrons N et O [30].

II.1. Techniques de synthèses des complexes:

II.1.1. Chauffage à reflux

Le chauffage permet généralement d'augmenter la vitesse de réaction de synthèse. Ce dispositif permet d'assurer une réaction de préparation des complexes. En effet le chauffage à reflux assure la condensation des molécules de solvant qui retombent [31].

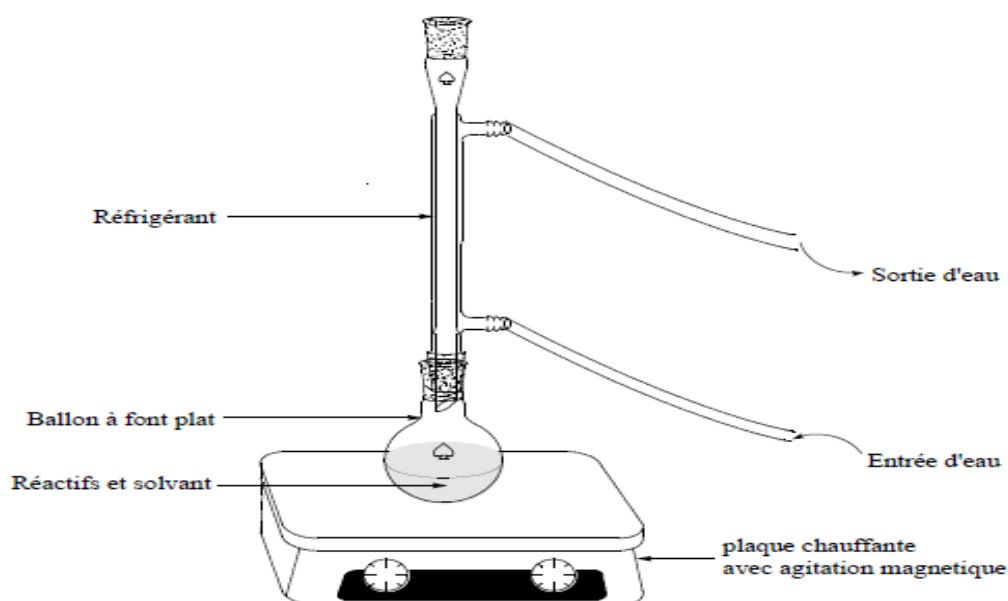


Figure .II.1 : Dispositif de synthèse des complexes

II.1.2. Filtration

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

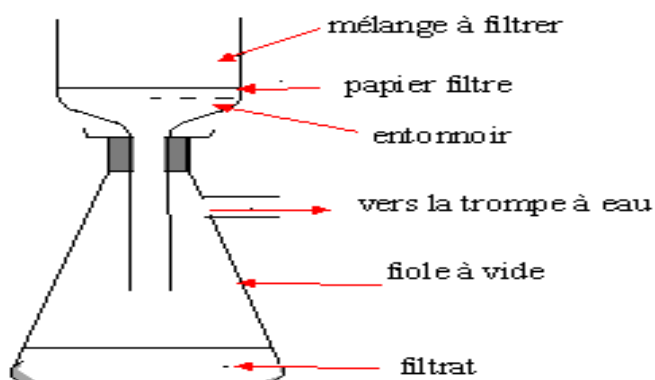


Figure II.2 : Dispositif expérimentale de filtration des complexes

II.1.3. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont décrits dans le tableau suivant.

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

Formule	Nom	Masse molaire g/mol	Etat physique	et couleur
$\text{Co Cl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Chlorure de cobalt	237,93	Sel	Move
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de nickel	290 ,81	Sel	Verre
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrate de cuivre	241,60	Sel	Bleu
$\text{Mn Cl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	Chlorure de manganèse	197 ,91	Sel	Rose claire
$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	Thymine	126,11	Poudre	Blanche
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$	Guanine	151,13	Poudre	Blanche
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$	Adénine	135,13	Poudre	Blanche
$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$	Curcumine	368,38	Poudre	Orange

II.1.4. Synthèse des complexes

- **Complexe de Nickel avec la curcumine $[\text{Ni}(\text{Cur})_2(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})]$**

Dans un ballon de 250 ml on dissout 1.5 mmol (0.436g) de nitrate de Nickel hexahydraté et 1mmol de KSCN dans 15 ml d'éthanol (96%), après la dissolution total on ajoute 1mmol de la curcumine dissout dans 30 ml d'éthanol absolue par portion 5ml toutes les 15mn, sous l'agitation et chauffage à pH=8. Après 3h de temps un précipité marron est obtenu, il est lavé séché.

- **Complexe de cuivre avec la curcumine $[\text{Cu}(\text{Cur})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$**

Nous avons mélangée 2 mmol (0,48g) de nitrate de cuivre tri hydraté dissout dans 10ml d'éthanol 96% avec 1mmol (0,36g) de la curcumine dissout dans 30ml de l'éthanol, le pH

ajusté au 8 par l'ajout de solution de NaOH .Après 4h de réaction un précipité rouge brique est formé il est filtré, lavé et séché à l'air liber.

- **Complexe de manganèse avec la curcumine [Mn(Cur)₂(H₂O)₂]**

Nous avons introduit 2mmol (0.39g) de Mn Cl₂4H₂O dans 10 ml d'éthanol 96%. A cette solution nous avons adition 1mmol (0,36) du curcumine dissoute dans 30 ml de éthanol .Après une demi – heure de réaction. Nous avons ajuste le PH du 3 à 8, Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et chauffage constante à 60 °C durant 3h .Finalement un précipite de couleur marron foncé est obtenu, il est filtré, séché.

- **Complexe de cobalt avec la curcumine [Co(Cur)₂Cl(H₂O)]**

Ce complexe obtenu par l'addition 2 mmol CoCl₂.6H₂O (0.395g) dissout dans 15 ml d'éthanol (95%) avec 1mmol de curcumine (0.36g) dissout dans 30ml d'éthanol (95%) sous l'agitation thermique. Le mélange réactionnel est porté à reflux à T=60 °C pendant 4h.Le pH de la solution ajusté par l'ajout de NaOH à pH=8. Le précipité obtenu a été filtré, lavé, ensuite séchée à l'aire.

- **Complexes à la thymine [Mn(Thy)₂Cl(H₂O)]H₂O**

Ce complexe obtenu par l'addition de 2 mmol de chlorure de manganèse tétra hydraté (0.395g) dissout dans 15 ml d'éthanol (95%) avec 3mmol de thymine (0.378g) dissout dans 15 ml d'éthanol (95%) sous l'agitation constante .

Le mélange réactionnel est porté à reflux à T=60 °C pendant 4h.Le pH de la solution ajusté par l'ajout de NaOH à pH=8. Le précipité obtenu a été filtré, lavé, ensuite séché à l'air libre.

- **Complexes de cuivre avec l'adénine et la guanine [Cu(Gua)₂(H₂O)₂], [Cu(Ade)₂(H₂O)₂(SO₂)]H₂O**

Dans une volume de 10 ml d'éthanol 96%, on a dissous 0,62 g (2,5mmol) de CuSO₄, 5H₂O a ce mélange on a ajoute 20 ml de la solution aqueuse de guanine (0,75 g, 5 mmol) ou d'adénine (067 g, 5 mmol), le mélange est porté à reflux pendant 4h environ. Le pH de la solution est maintenu à 7,5. Le précipités obtenu sont été filètes, lavés puis séchés à l'air libre.

II.2.Techniques de caractérisation

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

II.2.1. Analyse conductimétrique

Les mesures conductimetriques ont été effectuées a l'aide d'un conductimètre du type Consort C3030 à T=25°C ayant une constante de cellule égale à 0.98. La valeur de la

conductivité équivalente molaire a été déterminée après étalonnage du conductimètre par la relation [32] :

$$\Lambda = 1000\lambda/C$$

- Λ : conductivité équivalente molaire ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$)
- λ : conductivité spécifique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- C : concentration molaire ($\text{mole} \cdot \text{L}^{-1}$)

II.2.2. Point de fusion

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

II.2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale Fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [33]. Elle est utile pour déterminer les types de liaisons présentes dans une molécule. Elle nous a permis de déterminer les sites qui interviennent dans la formation des liaisons dans les complexes, en comparant les spectres IR des complexes à ceux des ligands correspondant [34].

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier de type JASCO FT/IR-4200 type A. Le produit a été étalé sur une surface en diamant et les spectres ont été enregistrés et déposés dans une fenêtre spectrale comprise entre 400 et 4000cm^{-1} [35].

II.2.4. Spectroscopie d'absorption ultraviolette – visible (UV vis)

La spectroscopie d'absorption ultraviolette - visible nous renseigne sur le mode de coordination de l'ion central avec le ligand. Cette méthode est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur [36].

Les analyses sont effectuées dans le UV/Visible de type Thermo Scientific Evaluation 220 UV/Vis spectrophotomètre. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par un balayage entre 400 et 800nm pour le visible et entre 200 et 400 pour les ultraviolets. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées [18].

II.2.5. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une mesure électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon. Ce type de voltamètre est utilisé

pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composé chimique à l'interface d'électrode - solution[37].

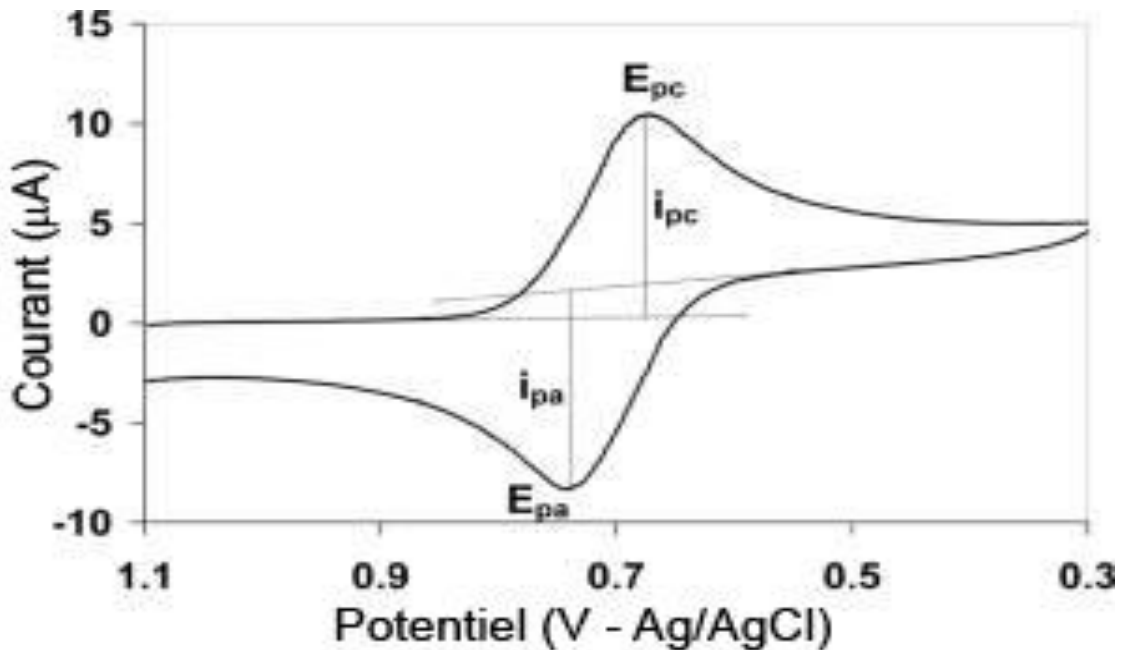


Figure II. 3: allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques

- **Principe :**

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

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) fonction du potentiel (E) [37].

III.1. Propriétés physique et analytiques des complexes

Les complexes synthétisés sont obtenus à l'état solide, ils sont stables à l'air et à température ambiante. Leurs points de fusion sont supérieurs à 280°C.

Le pourcentage moyen de rendement est de 65 à 73% pour l'ensemble des complexes à la curcumine.

Les testes de solubilité sur l'ensemble des complexes montrent que ces derniers sont insolubles dans les solvants usuels (eau, éthanol), mais ils sont plus moins solubles dans le DMF à chaud.

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

III.2. Analyse conductimétrique

Les conductivités des complexes sont déterminées dans des solutions aqueuses à des concentrations de 10^{-3} M. Les résultats obtenus révèlent que ces complexes sont des électrolytes forts.. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.1

Complexes	Couleur	Masse théorique (g)	Solubilité	Point de fusion (°C)	de	Conductivité A ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
[Co(Cur) ₂ Cl(H ₂ O)]	Rouge	0.87	DMF	>280		13.75
[(Cu(Cur) ₂ (H ₂ O)]	Marron	0.54	DMF	>280		22.3
[Mn(Cur) ₂ (H ₂ O) ₂]	Rouge	0.54	DMF	>280		20.61
[Ni(Cur) ₂ (SCN)H ₂ O]	Marron	0.62	DMF	>280		10.5
[Mn(Thy) ₂ Cl(H ₂ O)]H ₂ O	Rouge	0.35	DMF	>360		17.18
[Cu(Gua) ₂ (H ₂ O) ₂]	Vert	0.41	DMF	>360		5
[Cu(Ade) ₂ (H ₂ O) ₂]SO ₄ H ₂ O	Vert	0.45	DMF	>360		2.83

Tableau III.3. Propriétés physicochimiques des complexes

III.3. Caractérisation des complexes par les méthodes spectroscopiques

III.3.1. Spectrophotométrie infrarouge

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

En effet, s'il y a complexation, on observe un déplacement de certaines bandes du ligand et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités [38], indiquant que la coordination des ligands s'est effectuée avec le cation central.

Les spectres d'absorption IR de certains ligands et complexes sont donnés par les Figures (III.1), (III.2), (III.3) et (III.4).

Nous avons rassemblé les différentes valeurs des nombres d'ondes des principales vibrations de chaque ligand et de chaque complexe dans les tableaux (III.2 et III.3).

III.3.1.1 Etudes des spectres IR des ligands

Etude du spectre IR de la curcumine

Le spectre IR de la curcumine affiche un pic de faible intensité à 3500 cm^{-1} , ce pic correspond à la fréquence de vibration d'élongation de O-H de la fonction phénolique, deux autres bandes également de faibles intensités sont observées à 3050 et 2900 cm^{-1} , ces bandes sont dues à $\nu(\text{C-H})$ asymétrique et symétrique de cycle aromatique.

Deux bandes d'absorption de fortes intensités sont localisées à 1650 et 1600 cm^{-1} . Elle correspondent respectivement à $\nu(\text{C=O})$ et $\nu(\text{C=C})$ [39].

Une bande d'intensité importante se situant aux environs de 1400 cm^{-1} correspond à la fréquence de vibration de déformation du groupe méthyle de la fonction méthoxy. La fréquence de vibration $\nu(\text{C-O})$ de la fonction phénol se situe à environ 1250 cm^{-1} [39].

Etude des spectres IR des bases azotées

Le spectre infrarouge de la thymine montre une bande à 3161 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation de N-H. La vibration d'élongation de groupe $\nu(\text{C=O})$ est située à 1656 cm^{-1} [40].

Le spectre IR de la guanine montre deux bandes à 3320 , 1630 cm^{-1} due aux différentes modes de vibration ν ; δ de NH.

Le spectre de ce ligand affiche aussi une bande à fort dédoublement à 1695 et 1670 cm^{-1} . Cette bande est attribuée à $\nu(\text{C=O})$ de la fonction amide.

Les spectres IR de l'adénine exhibe une bande à 3286 cm^{-1} , cette bande est attribué à νNH_2 . une autre bande de forte intensité est observée à 1668 cm^{-1} , elle est associée à la vibration de déformation δNH_2 de l'adénine [40].

III.3.1.2. Etude du spectre IR des complexes

Complexes à la curcumine :

Tous Les spectres IR du complexe à la curcumine avec Ni (II), Mn (II), Cu (II) et Co(II) montrent une bande large dans la région $3399-3507\text{cm}^{-1}$, cette bande peut être attribuée à la conjugaison des fréquences de vibration ν (O-H) de la fonction phénol et d'eau de coordination et d'hydratation.

Les spectres des complexes affichent deux fortes bandes d'absorption dans les régions $1566-1626\text{cm}^{-1}$ et $1497-1509\text{cm}^{-1}$ qui sont attribuées respectivement ν (C = O) et ν (C = C) [27].

La vibration d'élongation des complexes à subit un déplacement de 3 à 9cm^{-1} par rapport à celle de la curcumine, ce qui montre la coordination du curcumine au métal. Une bande forte d'intensité se situant dans le domaine $1408-1428\text{cm}^{-1}$ pourrait correspond à $\delta(\text{CH}_3)$ de la fonction méthoxy de la curcumine. La bande dans l'intervalle $1250-1270\text{cm}^{-1}$ est assignée à ν (C-O) de la fonction phénol [27].

Dans les spectres des complexes, une nouvelle bande apparait entre 469 et 439cm^{-1} . cette bande est due à la liaison métal-oxygène de la céto-énolique, elle indique également la coordination ligand-métal.

La bande observée dans le spectre IR du complexe au Ni(II) à 2083cm^{-1} est assignée à ν (SCN⁻), ce qui atteste que SCN⁻ est coordonné au métal par l'atome d'azote.

Complexes avec les bases azotées.

Le complexe de manganèse(II) avec la thymine présente une bande de forte intensité localisée à 3221cm^{-1} qui est attribuée à la bande de vibration ν (NH₂).

Le spectre IR de la thymine montre aussi une bande à 2933cm^{-1} assigné à ν (C-H), cette bande est déplacée à 3032cm^{-1} dans le spectre du complexe à la thymine.

Par ailleurs, Le spectre du complexe à la thymine montre une nouvelle bande très caractéristique dans la région 439cm^{-1} , qui est absente dans le spectre du ligand libre. Cette bande est due aux vibrations d'allongement de la liaison Mn-N [41].

Dans le spectre du complexe [Cu(Gua)₂(H₂O)], la même bande dédoublée du groupe (C=O) a subit un déplacement vers de plus petit nombre d'onde. Elle est observée à 1688 et 1660cm^{-1} .

Une nouvelle bande apparait dans le spectre IR du complexe à la guanine à 496cm^{-1} , elle due à la liaison métal-azote.

Les bandes correspondant à ν (NH₂) et δ (NH₂) dont les valeurs sont respectivement 3286cm^{-1} et 1668cm^{-1} de l'adénine sont déplacées dans le spectre du complexe vers de

grands nombres d'ondes, ce qui montre que l'adénine est coordonnée au métal par la fonction NH_2 .

Dans le spectre du complexe $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]\text{H}_2\text{O}$ apparait une bande a 950 cm^{-1} , elle est cette dernière est absente sur le spectre de l'adénine ,elle pourrait être attribuée au groupement sulfate.

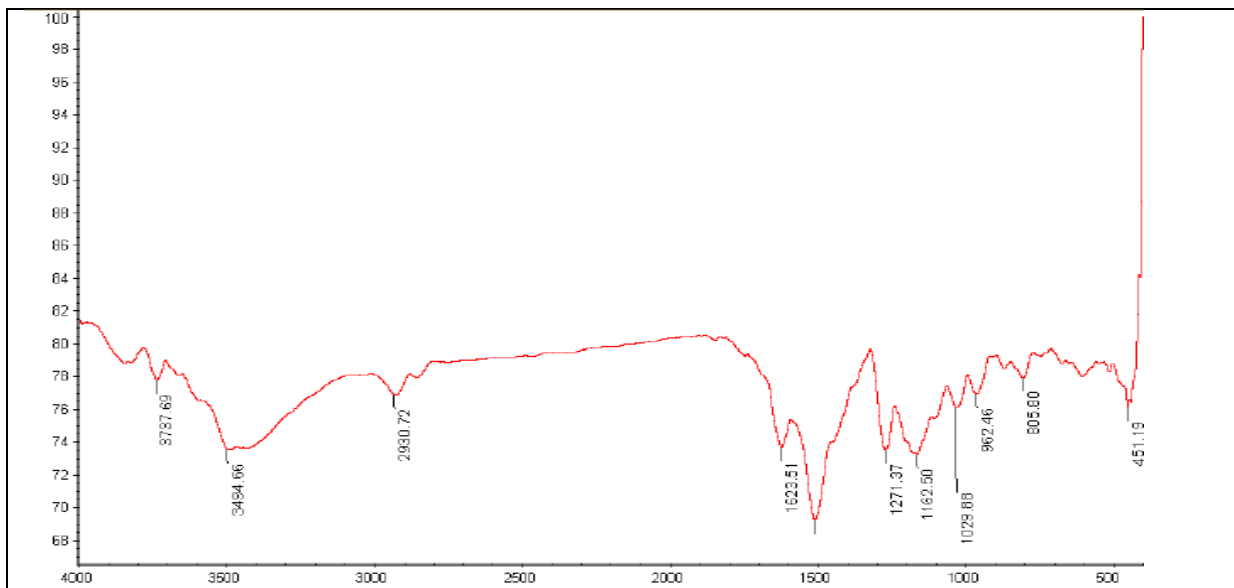


Figure III.1. Spectre RI du ligand curcumine

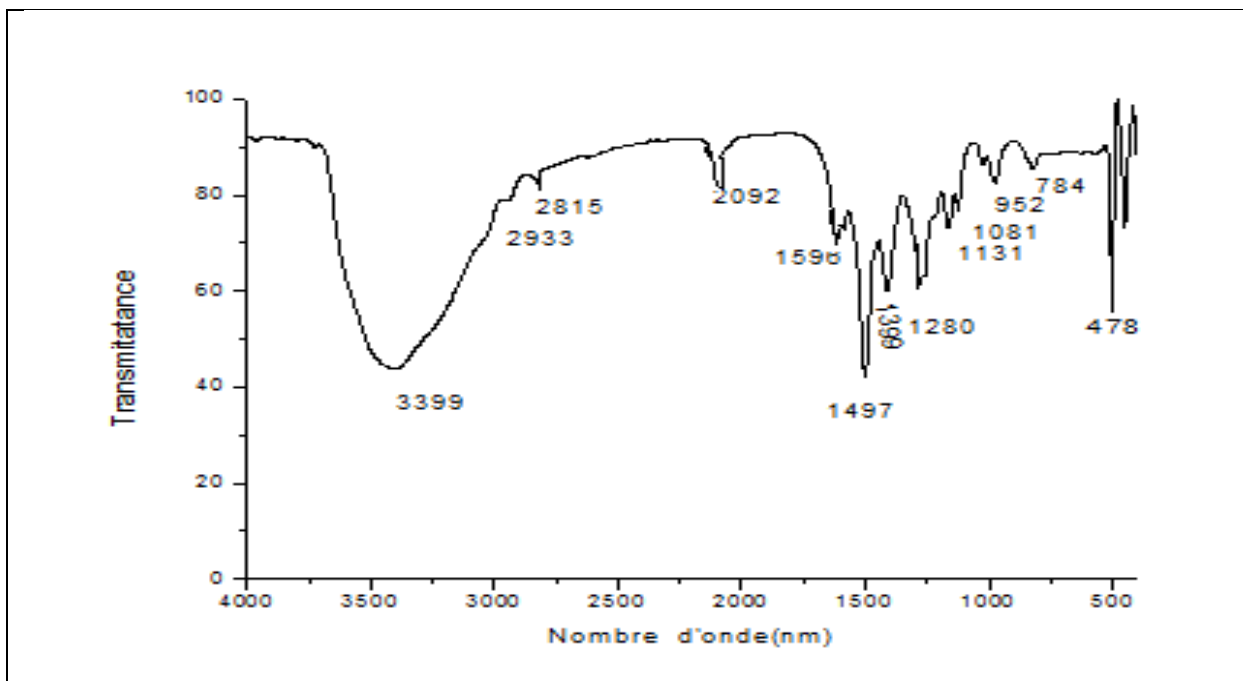


Figure III .2. Spectre IR du complexe [Ni(Cur) (SCN)(H₂O)]

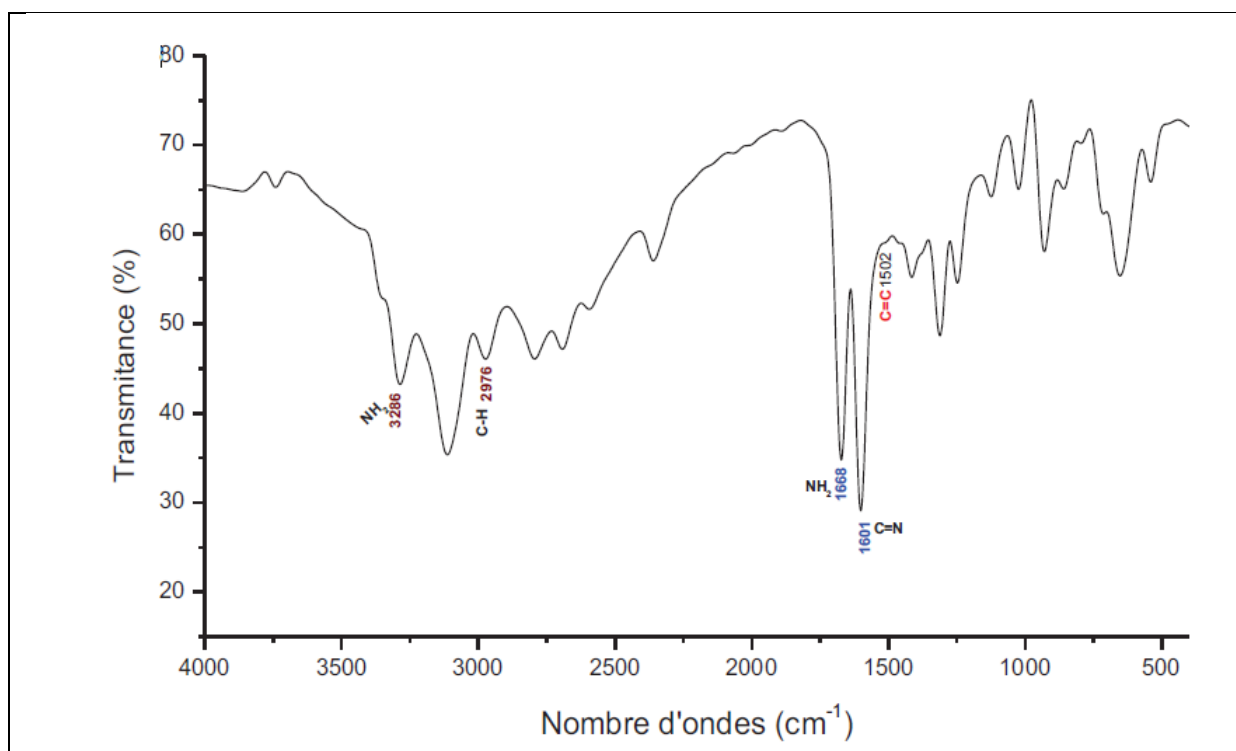


Figure III .3. Spectre RI du ligand Adénine

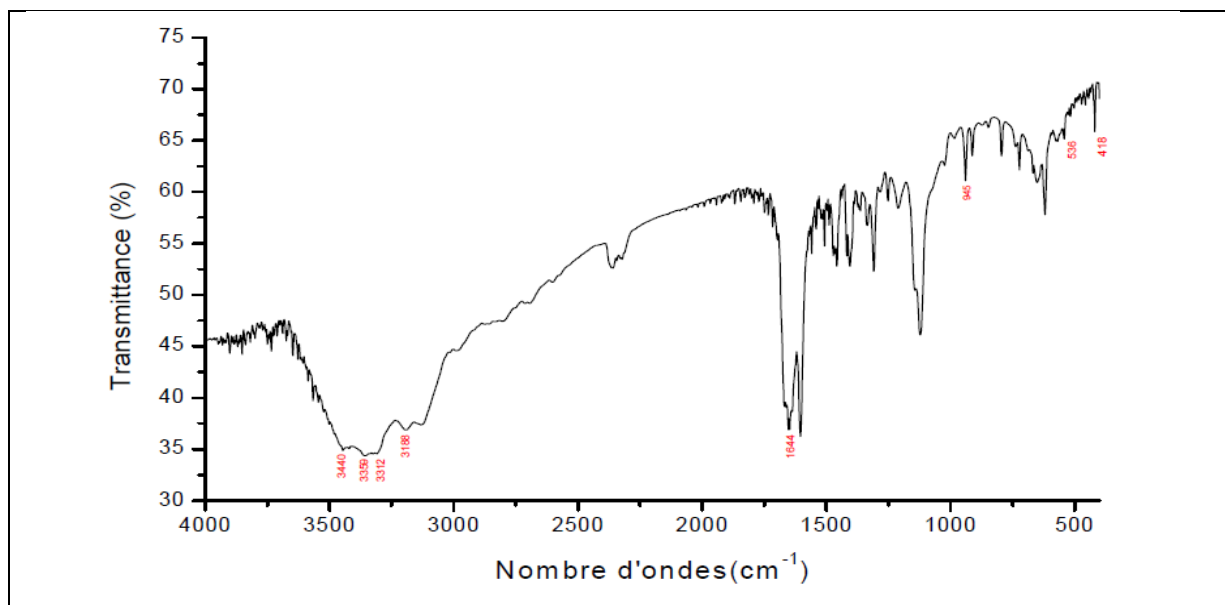


Figure III .4.spectre IR du complexe [Cu(Ad)₂(H₂O)₂](SO₄)H₂O

Tableau III.2. Principales bandes d'absorption infrarouge de la curcumine et de ses complexes

Échantillons	V (O-H)	V(C=O)	V(C=C)	$\delta(\text{CH}_3)$	V(C-O)	V (M-O)
Curcumine	3500	1650	1600	1400	1250	-
[Ni(Cur) ₂ (SCN)(H ₂ O)]	3399	1590	1497	1399	1286	478
[Mn(Cur) ₂ (H ₂ O) ₂]	3409	1566	1507	1418	1250	469
[Co(Cur) ₂ Cl(H ₂ O)]	3409	1626	1509	1269	1270	479
[Cu(Cur) ₂ (H ₂ O) ₂]	3507	1587	1509	1408	1269	478

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

Echantillons	V (N-H)	V(C=O)	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	V (M-O)	V (M-N)
Thymine	3161	1656	2933	-	-	-	-
Adénine	3286	-	2976	1502	1601	-	-
Guanine	3320	1695 1670	-	-	-	-	-
[Cu(Gua) ₂ (H ₂ O)]	3337	1688 1660	-	-	-	539	496
[Cu(Ade) ₂ (H ₂ O) ₂ (SO ₄)]H ₂ O	3312	-	-	-	-	536	418
[Mn(Thy) ₂ (H ₂ O) ₂]	3221	1675	3032	-	-	597	439

III.3.2. Spectrophotométrie UV Visible

Les spectres électroniques d'absorption des ligands et de leurs complexes ont été enregistrés en solution dans le DMF. Dans les spectres électroniques d'absorption, les ordonnées représentent l'absorption de la lumière transmise en fonction des longueurs d'ondes représentée en abscisse.

Les résultats des spectres électroniques d'absorption des composés, dans le domaine de l'ultraviolet (200 à 400 nm) et dans le domaine de visible (400 à 800 nm) sont présentés dans les tableaux III.4 et III.5.

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

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

III.3.2.1. Etude des spectres électroniques des ligands

Spectre électronique de la curcumine

Le spectre électronique d'absorption de la curcumine (Figure III.7) comporte deux bandes, l'un à 264 et attribuée à $\pi \rightarrow \pi^*$ et l'autre à 432 qui correspond $n \rightarrow \pi^*$ [28]

Spectre électronique des bases azotées

Les spectres électroniques de la thymine (Annexe III.8), de l'adénine (Figure III.5) et de la guanine, affichent des bandes à 273, 258,300 nm, respectivement. Ces bandes correspondent aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ [42].

III.3.2.2. Etude des spectres électroniques des complexes

- **Complexes à la curcumine**

Les données spectrales UV-visible de la curcumine et de ses complexes sont illustrées dans le tableau III.4.

Les spectres des complexes exhibent un maximum des bandes dans la région 268-274 nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Ces valeurs sont déplacées vers de plus faibles nombres d'ondes comparées à celles de la curcumine.

Par ailleurs, une autre bande large de forte intensité est observée dans le spectre des complexes dans l'intervalle 424-427 nm ; ces bandes sont dues à des transitions $n \rightarrow \pi^*$.

Ces dernières, affichent de plus grandes valeurs de nombres d'ondes comparées à celles observées pour la curcumine.

L'existence de ces deux types de transitions ($n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$) atteste de la coordination de la curcumine aux cations métalliques.

Le spectre électronique de Cu(II) (Annexe III.9) présente une large bande à 22124 cm^{-1} ; cette dernière correspond à la transition ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$. La géométrie proposée autour de Cu(II) est octaédrique.

Dans les complexes de Ni(II) (Annexe III.7), la bande se situant aux environs de 22377 cm^{-1} correspond à une transition d-d est pourrait être assigné à ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, compatible avec la géométrie carré plane des complexes de Ni(II) [27].

Par ailleurs, le complexe au Co(II) (figure III.8), exhibe une bande d'absorption à 451 nm, en partie enveloppée par une bande de transfert de charge. Cette bande est due à la transition ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, typique d'une géométrie octaédrique [27].

Le spectre électronique du complexes de Mn(II)(Annexe III.6), affiche une large bande à 450 nm en chevauchement avec une bande de transfert de charge d'une valeur de 2222 cm^{-1} . Cette bande se rapporter à la transitions ${}^6A_{1g} \rightarrow T_{1g}$. la géométrie proposée octaédrique à haut spin [27].

• Complexes aux bases azotées

Le complexe $[\text{Cu}(\text{Gua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Annexe III.11) présente deux bandes d'absorption électronique dans l'ultraviolet à 282 et 317 nm. La première bande est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, la deuxième correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$. Une autre bande large et dissymétrique est observée dans le visible à 578 nm est attribuée à la transition $E_g \rightarrow T_{2g}$. Cette transition est caractéristique d'une géométrie octaédrique [38].

Le spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}$ (Annexe III.10) montre dans le domaine de l'ultraviolet une bande d'absorption intense localisé à 35590 cm^{-1} , elle est attribué à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ intra ligand.

Dans le domaine visible, le spectre électronique de ce complexe laisse apparaitre un large épaulement de faible intensité situé à 17950 cm^{-1} . Cette épaulement correspond à la transition d-d ($E_g \rightarrow T_{2g}$). Ceci atteste de la géométrie octaédrique [41].

Dans le domaine de l'ultraviolet le spectre électronique du complexe $[\text{Mn}(\text{Thy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (Figure III.6) affiche deux bandes, la première à 271 et la deuxième à 400 nm. ces bandes sont attribués respectivement aux transitions intra ligand $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ [43].

Dans le visible, le spectre de ce complexe signale deux bandes, l'un à 505 nm et l'autre à 552 nm, correspondant à la transition ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ caractéristique d'une géométrie octaédrique pourrait être proposées.

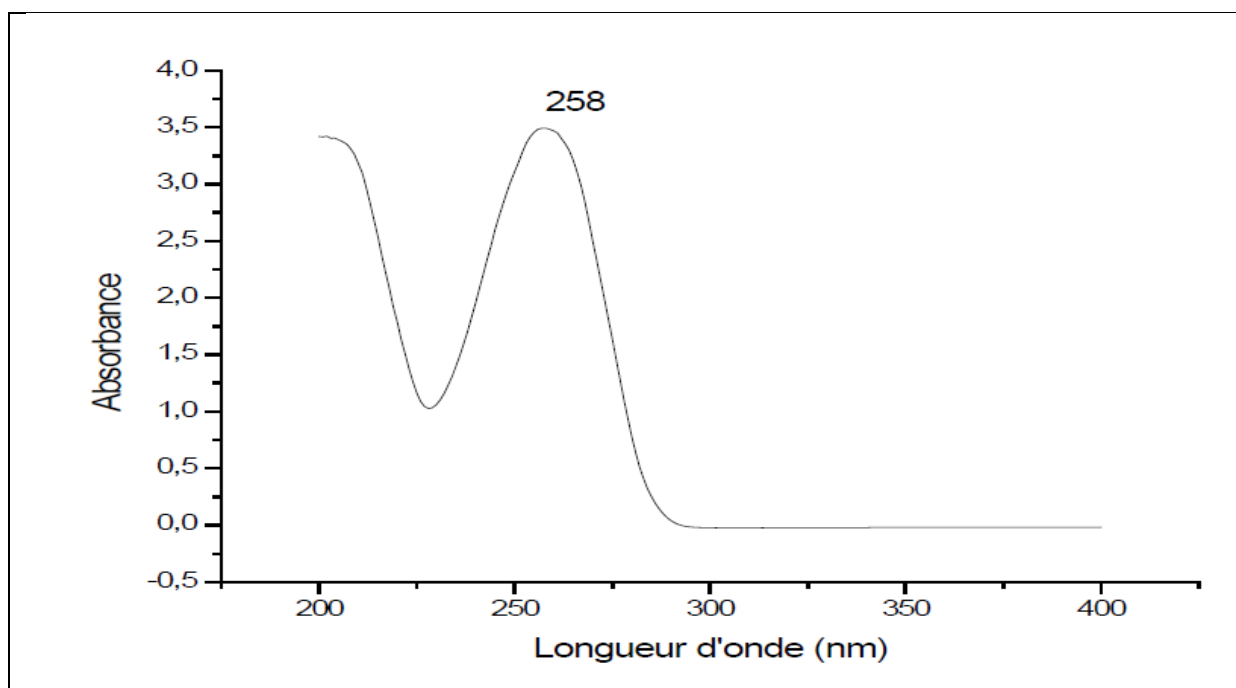


Figure III.6 : Spectre électronique d'absorption de l'adénine $C=10^{-3}$

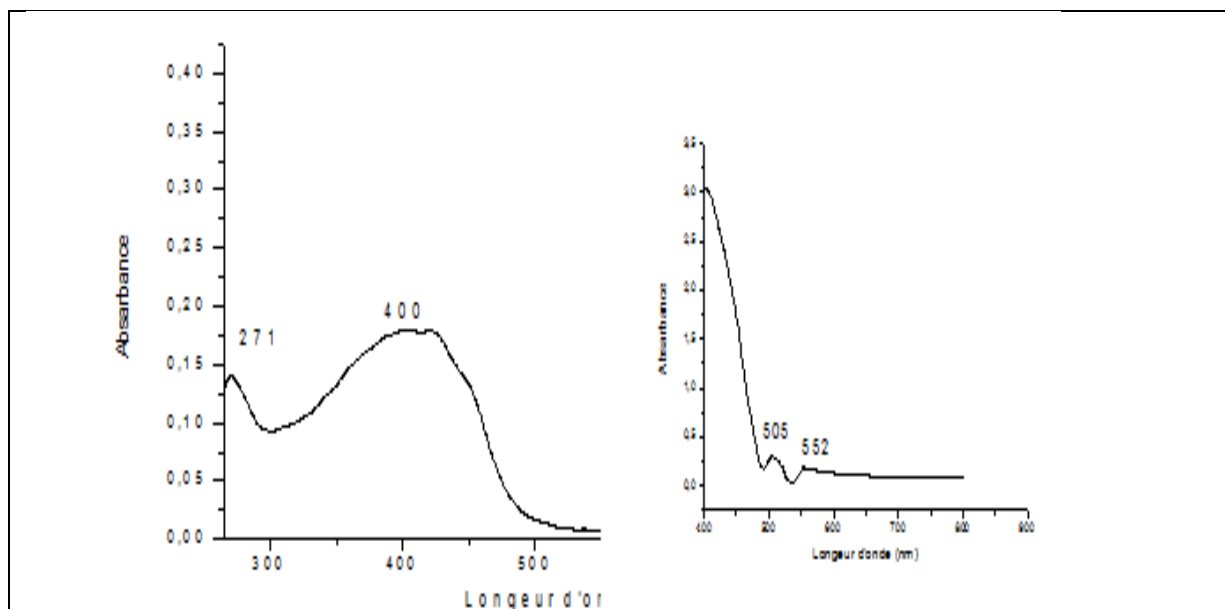


Figure III.5 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[Mn(Thy)_2Cl(H_2O)]$

$C=10^{-3}$

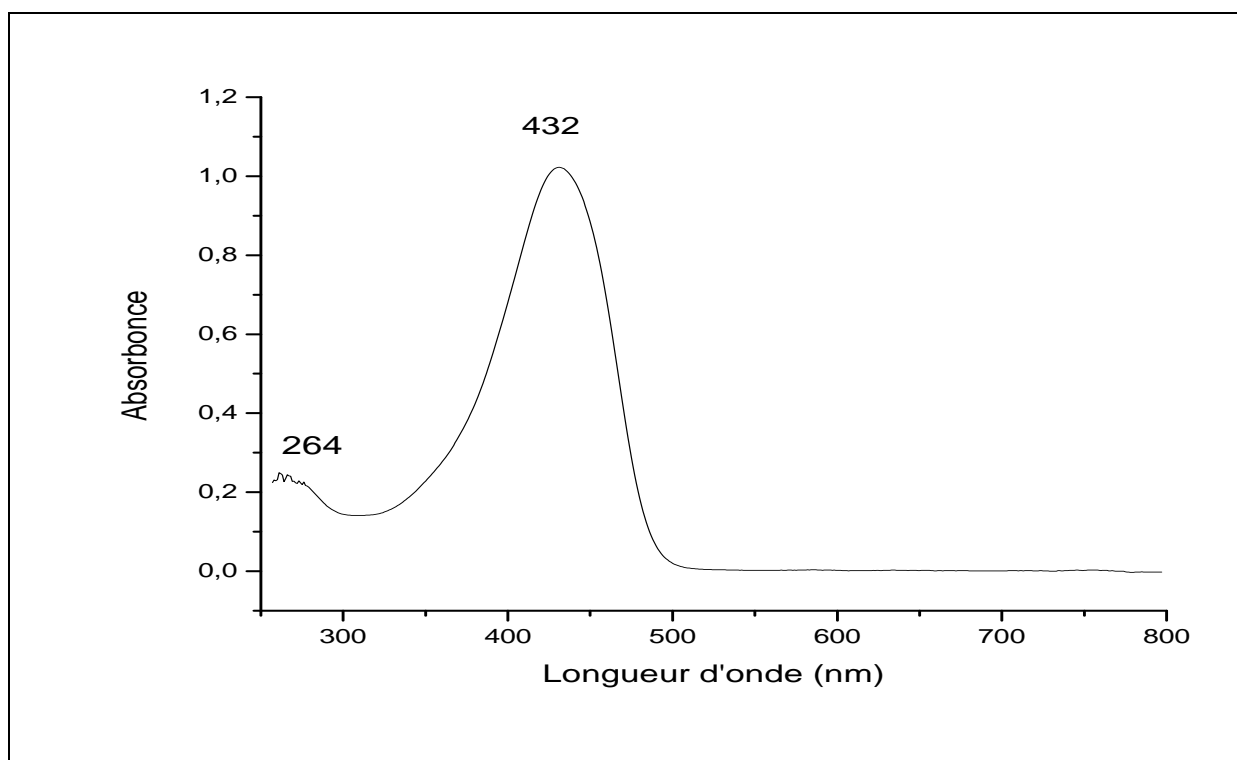


Figure III. 7 : Spectre électronique d'absorption de la curcumine $C=10^{-3}$

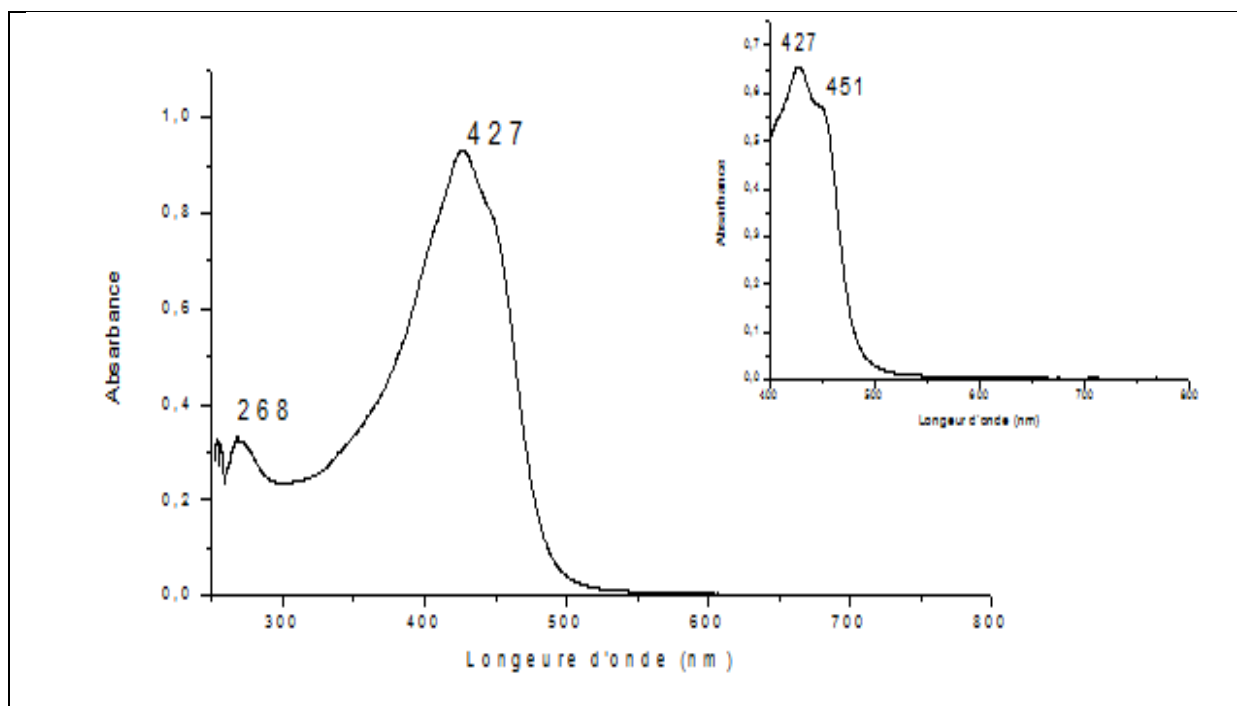


Figure III.8: Spectre électronique d'absorption du complexe $[Co(Cur)_2Cl(H_2O)]$, $C=10^{-3}$

Tableau III.4 : résultants des spectres d'absorption électronique de la curcumine et de ses complexes.

Echantillons	Longueur d'onde λ (nm)	ν (cm^{-1})	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Transition électronique
Curcumine	264 432	37878 23148	- -	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi$
$[\text{Co}(\text{Cur})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$	268 427 451	37313 23419 22173	330 1880 1140	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$
$[\text{Cu}(\text{Cur})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	269 427 452	37175 23419 22124	350 1320 1160	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ ${}^2\text{E}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$
$[\text{Mn}(\text{Cur})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	274 425 450	36496 23529 22222	140 640 560	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ transition d-d
$[\text{Ni}(\text{Cur})_2\text{SCN}(\text{H}_2\text{O})]$	269 424 447	37175 23585 22377	330 1880 1620	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$

Tableau III.5 : résultats des spectres d'absorption électronique des bases azotées et leurs complexes

Echantillons	Longueur d'onde λ (nm)	ν (cm^{-1})	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Transition électronique
Thymine	273	36630	-	$\pi \rightarrow \pi^*$
Adénine	258	32793	-	$\pi \rightarrow \pi^*$
Guanine	300	33333	-	$\pi \rightarrow \pi^*$
[Mn (Thy) ₂ Cl (H ₂ O)] H ₂ O	271 400 505 552	36900 25000 19801 18115	140 180 640 380	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ d-d ${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$
[Cu(Gua) ₂ (H ₂ O) ₂]	282 317,367 578	35460 31545,27347 17301	8485 754,399 26	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ ${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$
[Cu(Ade) ₂ (H ₂ O) ₂][SO ₄ H ₂ O]	281 557	35590 17950	2935 449	$\pi \rightarrow \pi^*$ ${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$

III.4. Comportement électrochimique des ligands et des complexes :

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique a été effectuée en solution dans le DMF (10^{-3} M), l'électrolyte support est le perchlorate de sodium (NaClO_4) à 10^{-1} M, les mesures ont été effectuées dans un domaine de balayage allant de -1.6 à +1.6 V.

L'ensemble des résultats électrochimique en l'occurrence les potentiels redox ΔE_p , (différence de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique) obtenus sont illustrés dans le tableau III.6.

III.4.1. Etude électrochimique des ligands:

Le voltamogramme cyclique de la curcumine (Figure III.9) affiche deux pics anodiques à 0.49 et 0.91V. Ces pics sont attribués aux oxydations successives irréversibles du ligand [44].

Le voltamogramme cyclique de la thymine (III.11) montre deux vagues irréversibles, l'une anodique et l'autre cathodique. Les valeurs des potentiels de ces deux vagues sont respectivement, $E_{pa}=0.44\text{V}$ et $E_{pc}=-0.9\text{V}$.

III.4.2. Etude électrochimique des complexes à la curcumine :

Voltamètre cyclique des complexes de Cu(II), Co (II), Ni(II) et Mn(II) avec Curcumine :

- Complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Le voltamogramme cyclique de ce complexe(Figure III.10) indique une vague cathodique à -1.25V, cette réduction correspond à une réduction irréversible $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$.

Par ailleurs, le voltamogramme de ce complexe montre deux vagues anodiques à 0.5 et 0.93 V. Ces deux oxydations attestent de la présence de la curcumine dans le complexe [45].

- Complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$

Le voltammogramme du complexe (Annexe III.1) à exhibe une vague cathodique correspondant à la réduction $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$ et une vague anodique correspondant à l'oxydation $\text{Co(I)} \rightarrow \text{Co(II)}$. Les valeurs des potentiels correspondant à ce couple sont $E_{pc}=-0.86\text{V}$ et $E_{pa}=-0.34\text{V}$. L'écart $\Delta E_p = 520\text{mV}$ indique que la réduction et l'oxydation du système sont irréversibilité.

Le voltammogramme du complexe affiche également deux oxydations successives et irréversibles $E_{pa}= 0.52$ et $E_{pc}=0.91\text{V}$. Ces oxydations correspondent à celles observées dans le voltammogramme de la curcumine, elles indiquent ainsi la présence cette dernière dans le complexe.

- **Complexes [Ni (Cur)₂(SCN)(H₂O)]**

Ce complexe (Annexe III.2) présente une vague cathodique et une vague anodique bien définie correspondant au couple Ni(II)/Ni(I). Les valeurs des potentiels de ces deux vagues sont respectivement, $E_{pc} = -1.06V$ et $E_{pa} = -0.5V$. Dans le cas du couple redox Ni(II)/Ni(I) la séparation entre le potentiel de pic anodique E_{pa} et celui de pic cathodique E_{pc} , est égale à 560mV ce indique l'irréversibilité électrochimique de ce couple[46].

Deux oxydations irréversibles observées à 0.50 et 0.90 attestant de la présence de la curcumine dans ce complexe sont également observées dans le voltammogramme cyclique de ce dernier.

- **Complexe [Mn (Cur)₂(H₂O)₂]**

Le voltammogramme cyclique de ce complexe (Annexe III.4) consiste en deux pics cathodiques correspondant aux réductions $Mn(II) \rightarrow Mn(I)$ et $Mn(I) \rightarrow Mn(0)$, et une vague anodique $Mn(0) \rightarrow Mn(I)$. Les deux couples redoxes Mn(II)/Mn(I) et Mn(I)/Mn(0) sont irréversibles comme l'indique la grande valeur ΔE_p , cette valeur est de 580 mv [45].

Comme pour les autres complexes, le voltammogramme cyclique de ce composé présente deux oxydations successives et irréversibles comparables à celle observée dans la curcumine. Ces oxydations indiquent la présence de la curcumine dans ce dernier.

Voltamètre cyclique des complexes de Cu(II), Mn(II) la guanine, la thymine et de l'adénine.

- **Complexes [Cu(Gua)₂(H₂O)] et [Cu(Ade)₂(H₂O)₂]SO₄H₂O**

Les voltammogramme cyclique de ces complexes (Annexes III.5 et III.3) affiche des processus redox, correspondant à la formation du couple Cu(II) / Cu(I). Les valeurs des potentiels sont observées - 0.65 V et -1.25V, celle des potentielle anodique a -0.38V et -0.35V respectivement pour le complexe à la adénine et la guanine

Dans la région potentielle anodique, les voltammogrammes des deux complexes montrent deux pics d'oxydation irréversible dont les valeurs sont attribuées à l'oxydation des ligands.

- **Complexe [Mn (Thy)₂ Cl (H₂O)]**

Le voltammogramme de ce complexe (Figure III .12) indique une vague cathodique irréversible dont la valeur de potentiel est $E_{pc} = 0.2V$, cette valeur est due à la réduction de couple Mn(II) /Mn(I).

Le voltammogramme de [Mn (Thy)₂ Cl (H₂O)] montre deux pics irréversibles. L'une cathodique et l'autre anodique dont les valeurs sont $E_{pc} = -0.97 V$ et $E_{pa} = 0.42V$, respectivement. Ces pics attestent de la présence de la thymine dans le complexe.

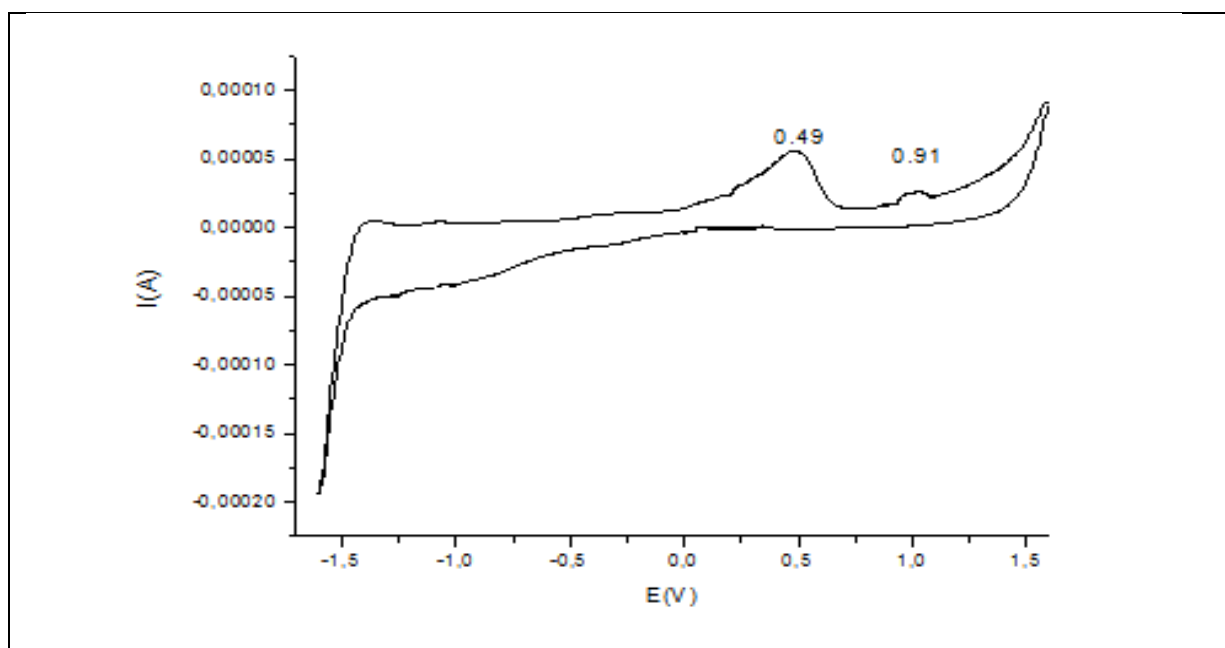


Figure III .9. Voltamogramme du ligand curcumine $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$

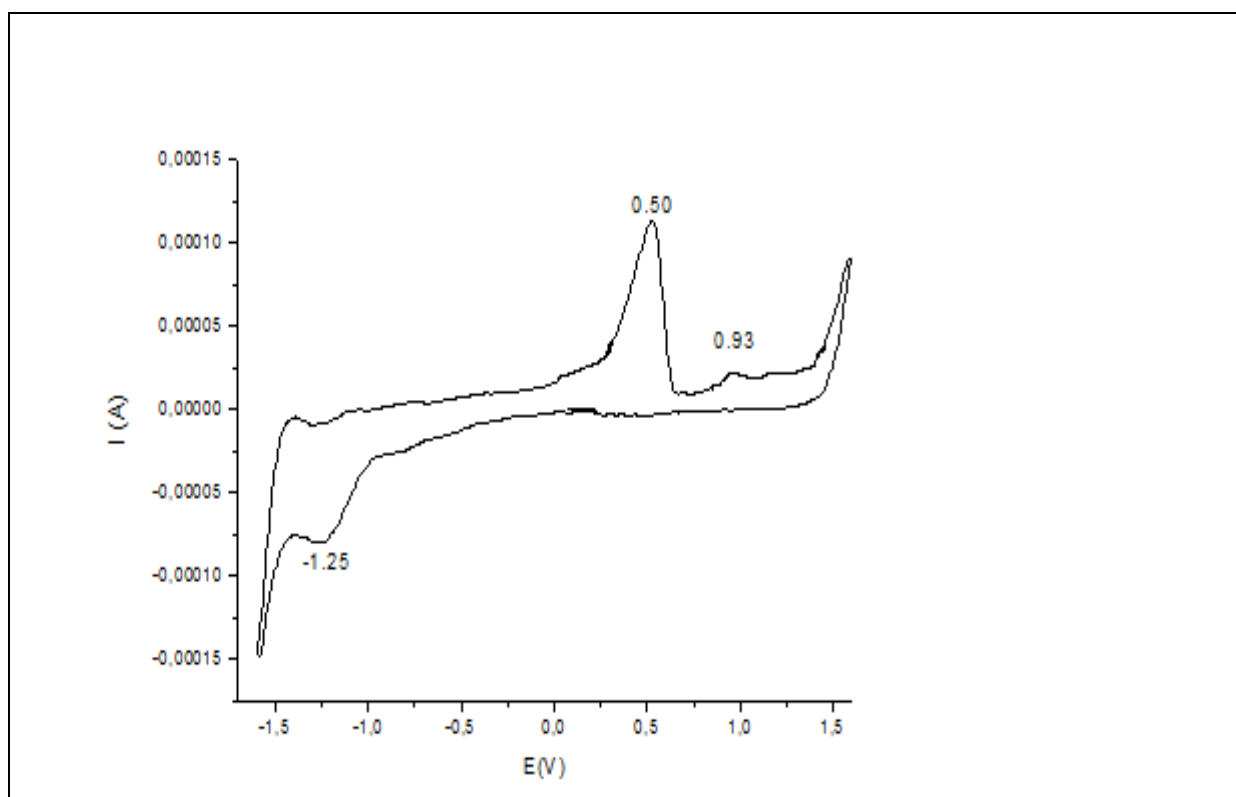


Figure III.10. Voltamogramme de $[\text{Cu}(\text{Cur})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; 10^{-3}M dans DMF

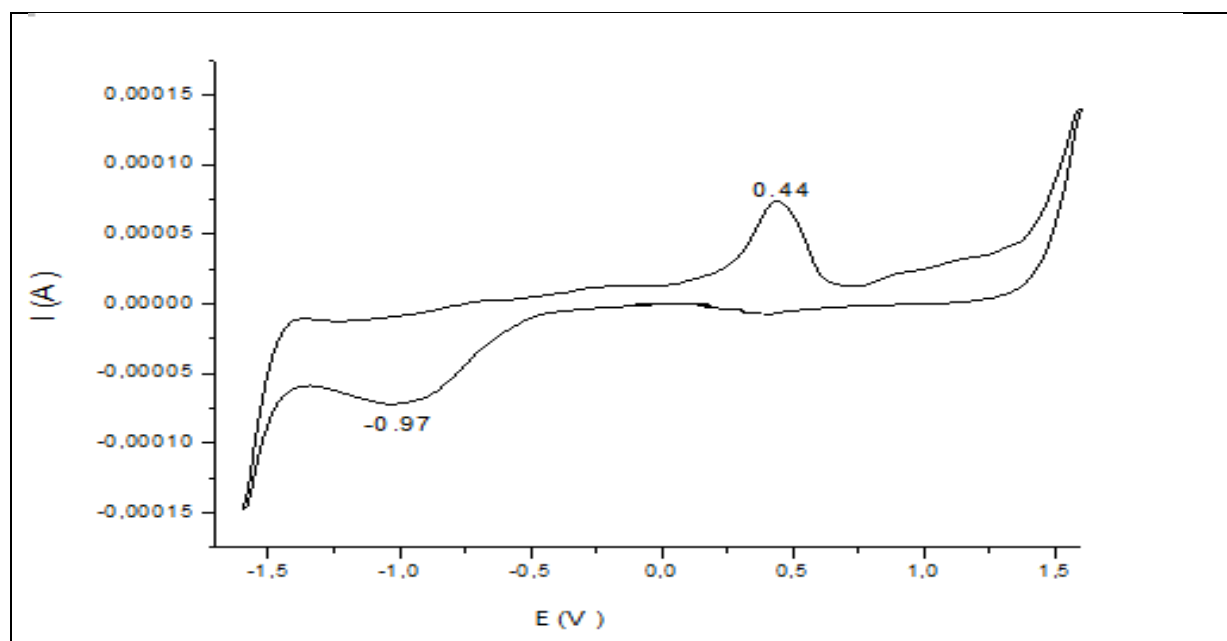


Figure III .11. Voltamogramme du ligand thymine ; $V=100 \text{ mV s}^{-1}$

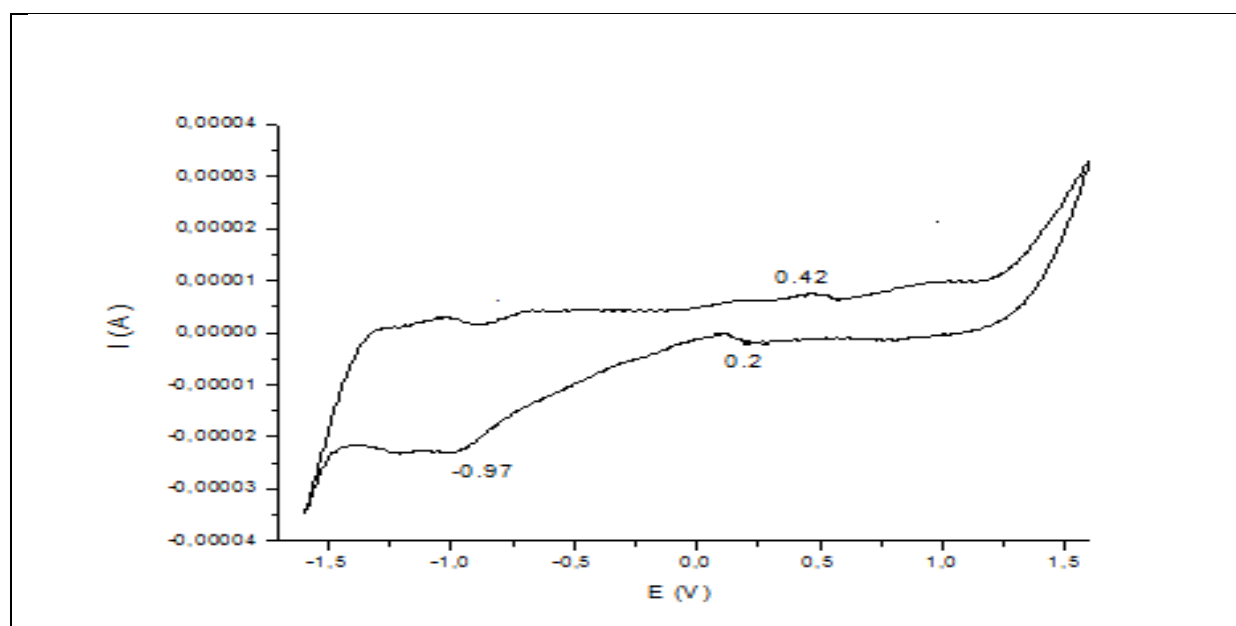


Figure III .12. Voltamogramme du complexe $[\text{Mn}(\text{Thy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$, 10^{-3} dans DMF

Tableau III.7 : résultat du voltamètre cyclique des complexes dans le DMF (10^{-3}) et NaClO_4

Echantillons	Solvant	Couple redox	Epc (v)	Epa (v)	ΔE_p (mv)
Curcumine	DMF	-	- -	0.49 0.91	-
Thymine	DMF	-	-0.97 -	- 0.44	-
[Co (Cur) ₂ Cl (H ₂ O)]	DMF	Co(II)/Co(I)	- 0.86 - -	- 0.34 0.52 0.91	520 - -
[Cu (Cur) ₂ (H ₂ O) ₂]	DMF	Cu(II)/Cu(I)	-1.25 - -	- 0.5 0.93	-
[Mn (Cur) ₂ (H ₂ O) ₂]	DMF	Mn(II)/Mn(I) Mn(I)/Mn (0)	-1.27 0.17 - -	-0.67 - 0.52 0.91	580 - - -
[Ni (Cur) ₂ SCN(H ₂ O)]	DMF	Ni (II)/Ni (I)	-1.06 - -	-0.53 0.5 0.9	560 - -
[Mn (Thy) ₂ Cl (H ₂ O)] H ₂ O	DMF	Mn(II)/Mn(I)	0.2 -0.97 -	- - 0.42	- - -
[Cu(Ade) ₂ (H ₂ O) ₂ (SO ₄)]H ₂ O	DMF	Cu(II)/Cu(I)	- -1.1 -0.65	- -0.38 0.48	- 270 -
[Cu(Gua) ₂ (H ₂ O)] SO ₄ 2H ₂ O	DMF	Cu ⁺² /Cu	-1.25	-0.35 0.27	900

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons synthétisé des complexes solides de Cu(II), Mn(II), Co(II) et Ni(II) avec la curcumine, la thymine, l'adénine et la guanine comme ligands.

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

Les complexes sont des solides stables à l'air et à température ambiante, leurs points de fusion sont supérieurs à 280°C, ils sont non électrolytes. Ils ne sont pas solubles dans l'éthanol.

L'étude structurale par IR a montré que le métal est coordonné à la curcumine par le groupement alcoolique (OH) de la fonction énonol, par contre les bases azotiques sont liées au métal par le groupement NH₂ et par l'atome d'oxygène M-O.

L'étude des spectres UV-Visible des complexes a permis d'observer les différentes transitions dans l'ultraviolet et le visible. Cette étude a permis aussi de proposer une géométrie carrée-plane pour le complexe de nickel et octaédrique pour les autres complexes.

Le comportement électrochimique des complexes a été déterminé par voltamètre cyclique. Cette dernière a permis d'étudier un processus d'oxydoréduction irréversible et de montrer la présence de la curcumine dans tous les complexes à la curcumine.

La voltamétrie cyclique des complexes a révélé la présence de vagues cathodiques correspondant aux réductions M(II) → M(I) et de vagues anodiques correspondant aux oxydations M(I) → M(II).

Références bibliographiques

- [1] : chimie inorganique, Ttuhery and Kriter .Ed de boock, (546HUHE).
- [2]: chime inorganique, shrier and Athine, Ed de bock (54 SHRI).
- [3]: R.P.Sharma, R.Bala, p.Venugapalam.J.chem.Crystallag. 2005, 595.
- [4] :Olmer, O.Z.yesilel, H; Icbubak, J.therme, Analy, calometry.vol.63 2001.105-116
- [5] ; Priyadharshini N 1, Iyyam Pillai S1, C. Joel 2, R. Biju Bennie 2, Subramanian S 3,P. Venkatesh , 2015, synthesis, characterization and biological activities of Cu (II) Ni (II) and Zn (II) complexeswith curcumin and methyl salicylaldehyde
- [6] ENCYCLOPEDIC des plants médicinal .Identification, préparation, soins. (VUEF2001) Paris:larousse .
- [7]: Perry M-C. 2008, Evaluation de la come agent anti – cancéreux dans le traitement des tumeurs cérébrales Mémoire : chimie : Montréal
- [8] :De. Jacques Fleurantin, 2009 ; Edition Larousse.383 pages.
- [9] : Dudr Jorg Grumwole et Christoff Jancke. Guide de la pytto thérapie .Edition Marabout.
- [10] : BOULLARD B. 2001, Dictionnaire des plantes médicinales du monde .Paris : Stern, p, 174.
- [11] : JANENP.C.M, GRUBBENG.J.H Gardon D .Ressource Végétale de l’Afrique tropicale, colorants et tans.
- [12] : De Jacques Fleurantin .2013.D Ebon usage des plantes qui soignent, Edition ; Ouest-France.
- [13]: MATHIESIMON, Fondation et coure pharmacie, com.
- [14]: SHENL, JIHF. 2007; Theoretical study of physicochemical properties of Curcumine .Spectrochimie Act .A MOL Biomol spectroscopie 67:619-23.
- [15]: AGGARAVALL BB, KUMAR A, BHARTIVAC, Anticancer potential of curcuma: preclinical and clinical studies.
- [16] : De carol Minker : 2013, 200 Plantes qui vous veulent du bien ; Edition : marabout.
- [17] : Dunod, 2000, Serge Weinan de peine Méhul a chimie, paris 2- 13.
- [18] : Pr. C. HOUSSED et : A. Raisonner ; 2010 .Biologie moléculaire Faculté de Médecin.
- [19] : BENBEL KACEM Nora. Janvier 2012, synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cabales (III), avec l'éthylène diamine, une série d'acides amines et des bases azotique.
- [20] : R.prunet, D .Boutaient . D, Prouteau, Edition (1996), structure de la matière chimie inorganique, scientifique et technologie de l'adoration.

[21] : G. Brandt, Cobalti nova species examinata et descripta, 1748; Acta Societatis regiae scientiarum upsaliensis, Stockholm. p. 33-41.

[22]: David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90;éd. 2804 p

[23]: Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, 2008, « Covalent radii revisited », Dalton Transactions, p. 2832 – 2838.

[24]: Metals handbook, vol. 10: 1986, Materials characterization, ASM International, 1310 p.

[25]: Jean bilât, moléculaire dans les complexes polytechnique.

[26] : Astuce. Chimie organométallique ; Ed.EDP.Science. (547.05ASTR).

[27]: Moamen S. Refat.2013. Synthesis and characterization of ligational behavior of curcumin drug towards some transition metal ions: Chelation effect on their thermal stability and biological activity. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 326 - 337.

[28]: Priya. R. S1, Balachandran. S2, Joseph. Daisy3,, Mohanan. P. V1. 2015. Reactive Centers of Curcumin and the Possible Role of Metal Complexes of Curcumin as Antioxidants. 6- 16

[29]: P; Ghoshi, Tapas, k, Mkhopadbyoy and Asit, R. Srakor. 1984; Transition Matcher 46-48.

[30]:Alicia Dominguez –Martin, Duane Choquisillo –Lazante,JesfaMaria Gonzalez – Perez ,Alfonse castineiras , 2011Juan Nicolas- Gutierrez Journal of organic Broche Nustry,105.

[31]; BERNARD.A.et all. 2012, Technique experimentalales en chimie ; Réussir les TP aux concours, DUNODQ, Paris.

[32]: CL .AUDIGIE, F.ZONZAIN. 2007 .biochimie structurales ,3^{eme}Edition .Doina Fourier de Grenoble ; France.

[33]: Wolf s .p; Dean R .T; 1986, Bioche, 234-399.

[34]: Douglas A. Soy .F .James HOLLES, Tinothy A .Niemen, 2013, PRICIPO d'analyses Instrumental 404-405, edition de bock.

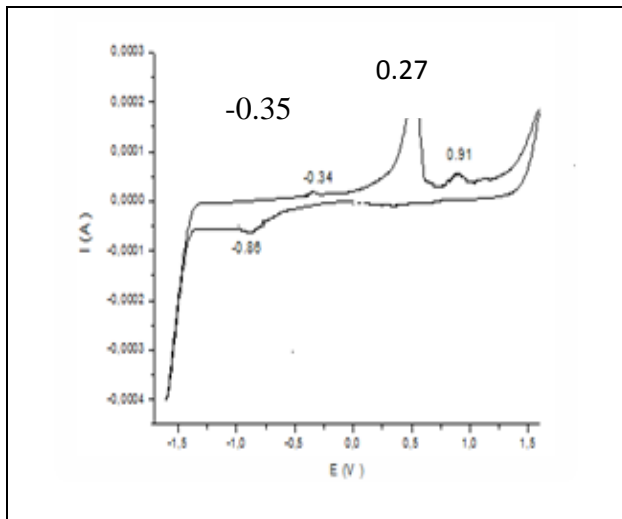
[35]: Principe IL VETEIN et al .spectrometric identification organic compounds, John Wiley and Sons Ed.

[36]:F.A HARRAZ; T.SAKKA et Y.H.OGATA.2005.Electrochemical ;Acte ,40,48,50,53,40.

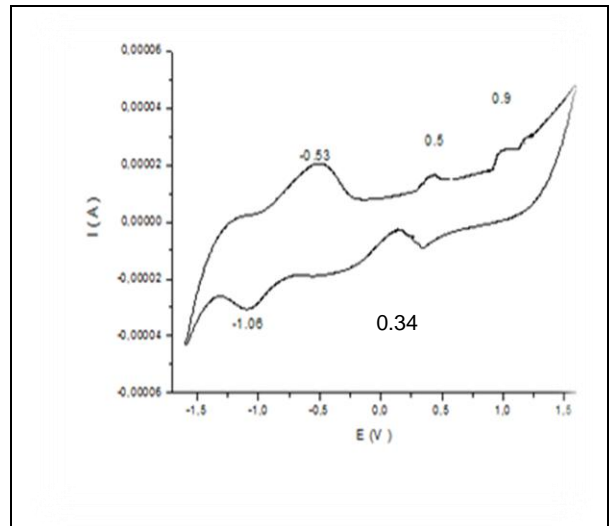
[37] : M.pourbaix. 1936. Atlas d'équilibrest électrochimique, Gauthier –Villard et Cite, Paris.

[38]: M.S.Massrooud. 2008. Spectrochimique Acta Par.A.69. 230-238.

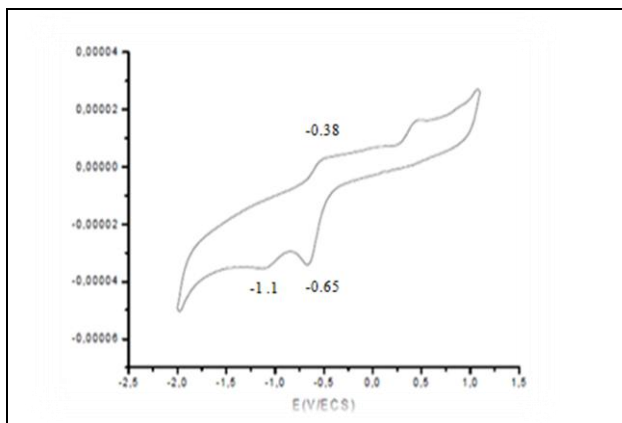
- [39] :M.A, Subhan, K .Alam M.S.Rahaman,M,A,Rahman,andM.R.Awal. 2014. Synthesis and Characterization of Metal Complexes Containing Curcumin (C₂₁H₂₀O₆) and Study of the microbial Activities and DNA Binding Properties; 104.
- [40] :K. K. Narang, V. P. Singh and D. Bhattacharya, 1997. Transition Met Chem. 22. 333-337.
- [41] :Arya ,S.K.Sawant ,R.D.KanKariya ,S.S.Chavan, 2009.spectrochimica.Acta (PartA72),663-669 .
- [42]: K. Nakamoto, (1986).Infrared and spectra of Inorganic and coordination Compounds 4th; Eds.Wiley,new- York.
- [43] : RAOULM 'BOUNGOU, M ICHELLEP ETIT-RAMELE T GERMAINET HOMAS-DAVID ; 1987 ; Interactions du Cu(II), du Hg(II) et du Pt(II) avec les formes monomeres et dimeres de la thymine, de la thymidine et de l'acide orotique ; France.
- [44] : Marganta Bernabé-Pineda a, Maria Teresa Ram´irez-Silva a, Mario Alberto Romero-Romob, Enrique González-Vergara c, Alberto Rojas-Hernández , (2003), Spectrochimica Acta Part A 60 .1105–1113.mexico.
- [45] : Rajan Sakunthala Priya¹, Sreedharannair Balachandran², Vadavanath Prabhakaran Vineetha³, KozhiparambilGopalan Raghu³, Murugesan Vigneshwar⁴, Jamespandi Annaraj⁴ and Puzhavorparambil Velayudhan Mohanan. 2014 . Journal of Materials Science and Engineering B 4 (10) 269-278doi: 10.17265/2964/2016.11.09, Taiwan 161-6221/2014.10.001. India.
- [46]: Sasikumar Ragu¹, Shen-Ming Chen¹, Palra j Ranganathan², Syang-Peng Rw Int. 2016 . J. Electrochem. Sci., 11 .9133 – 9144, doi: 10.20



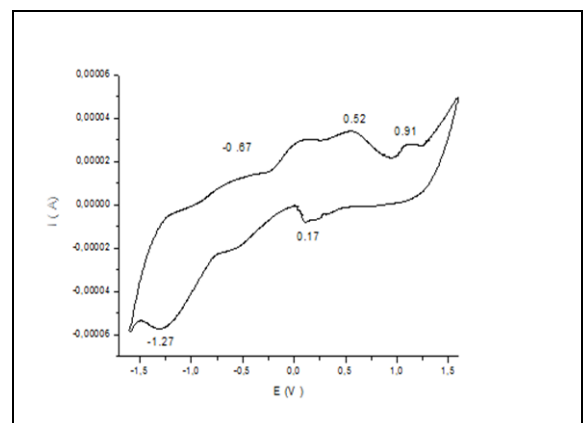
Annexe III. 1. Voltamogramme complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$



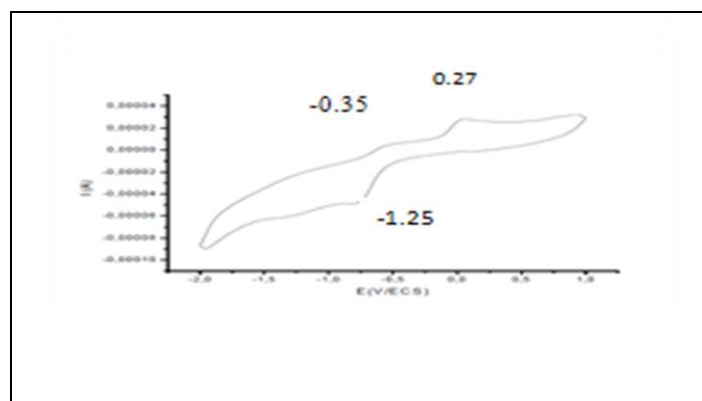
Annexe III.2. Voltamogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{Cur})_2(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})]$



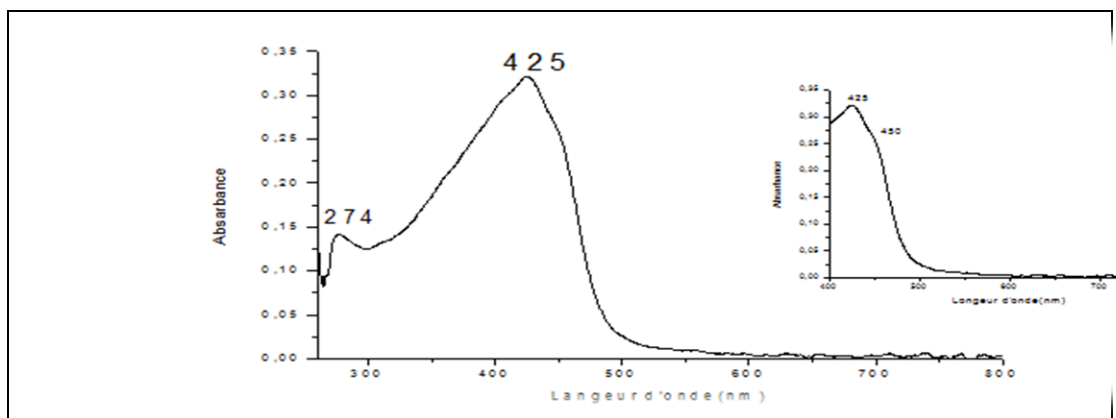
Annexe III.3. Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{Ade})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$



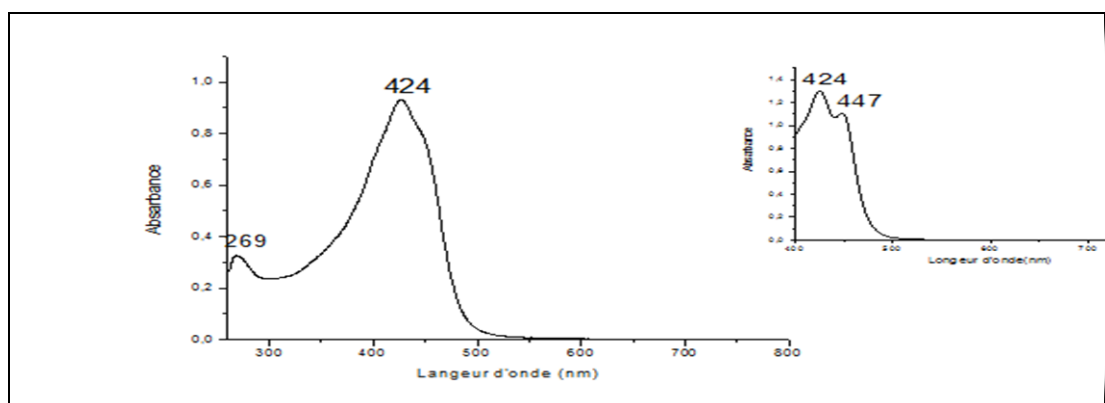
Annexe III.4. voltamogramme du complexe $[\text{Mn}(\text{Cur})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$



Annexe III.5. Voltamogramme du complexe $[\text{Cu}(\text{Gua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



Annexe III.6. Spectre électronique d'absorption du complexe $[Mn(Cur)_2(H_2O)]$, $C=10^{-3}$



Annexe III.7. Spectre électronique d'absorption du complexe $[Ni(Cur)_2(SCN)(H_2O)]$; $C=10^{-3}$

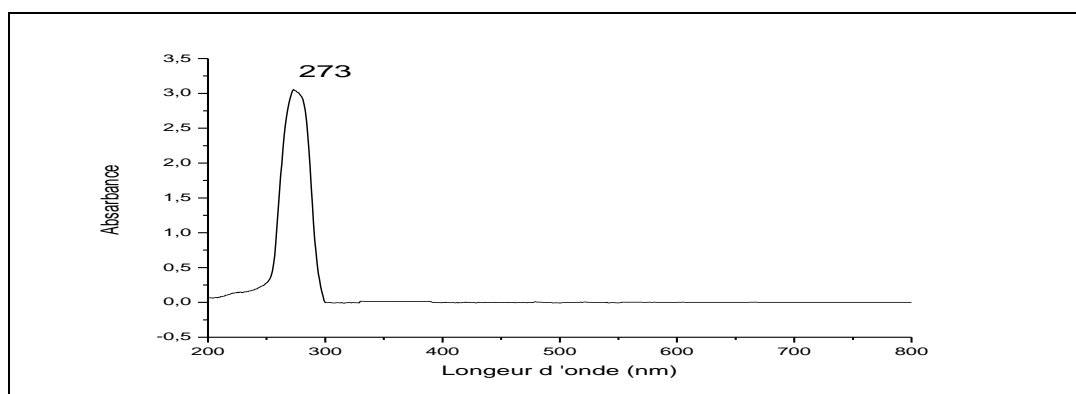
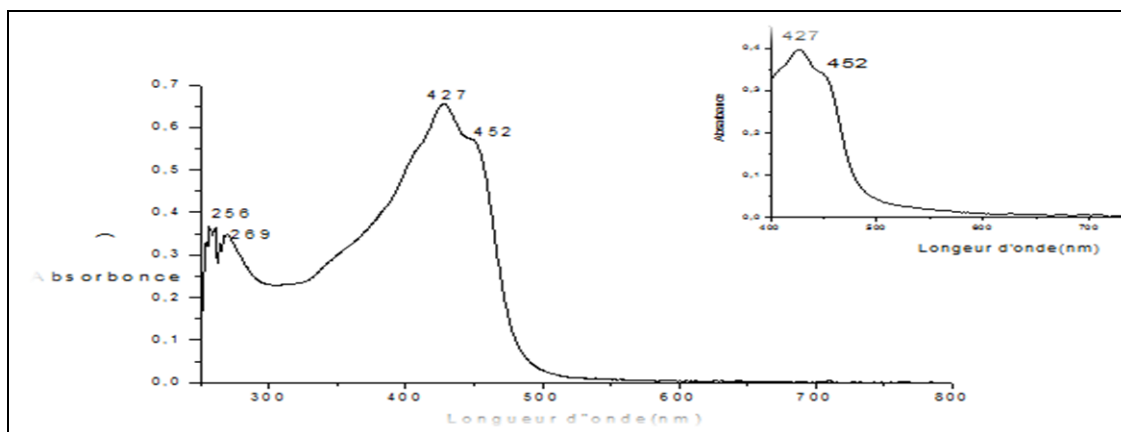
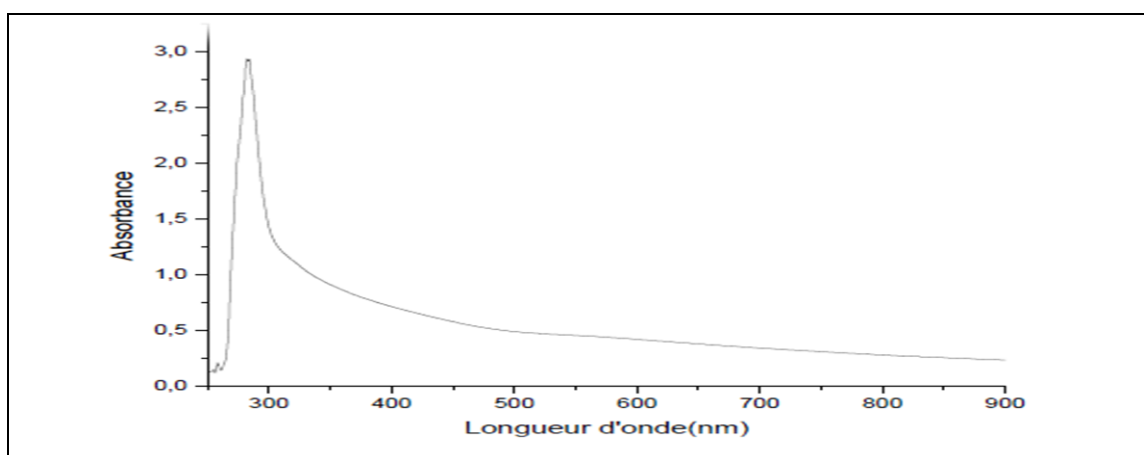


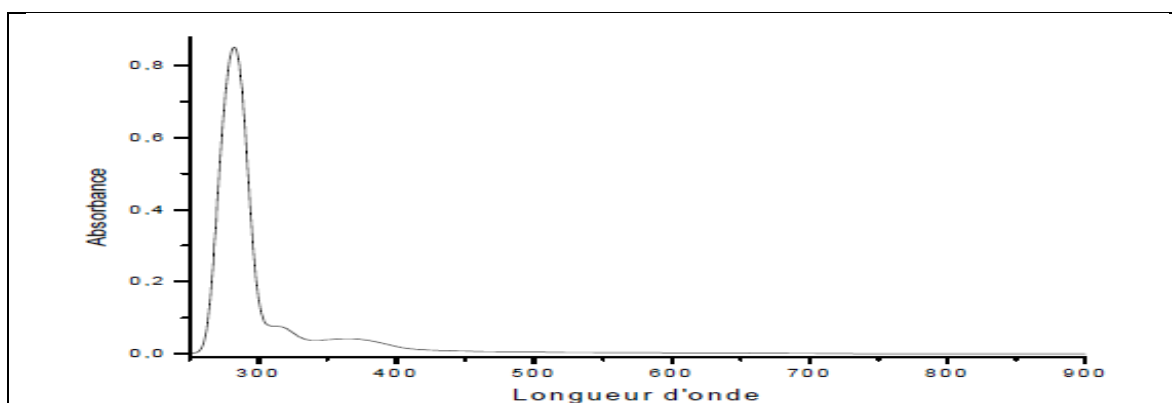
Figure III.8. Spectre électronique d'absorption du la Thymine $C=10^{-3}$



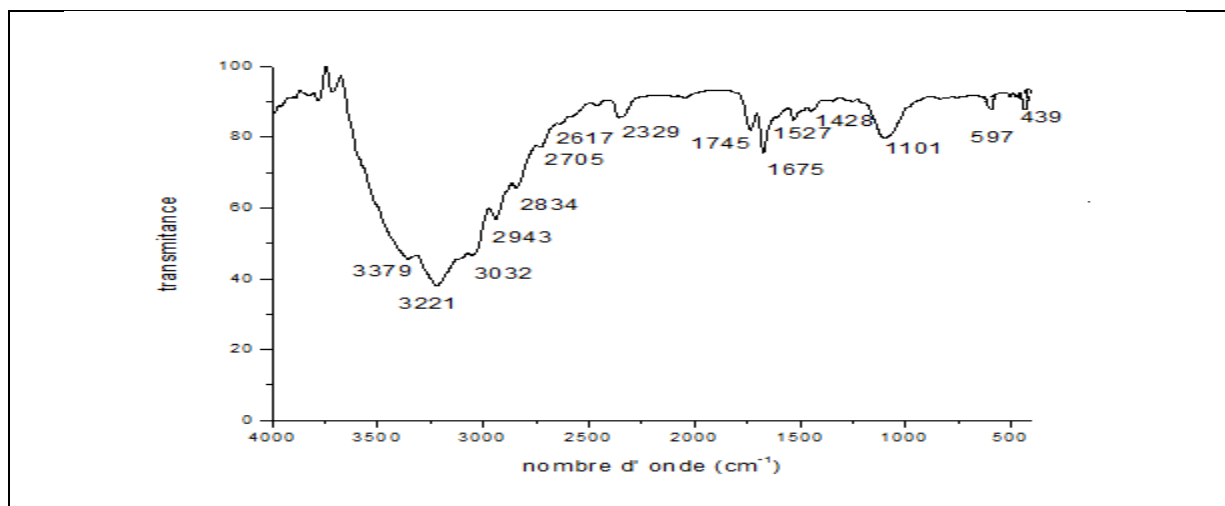
Annexe III.9. Spectre électronique d'absorption du complexe $[Cu(Cur)_2(H_2O)_2]$, $C=10^{-3}$



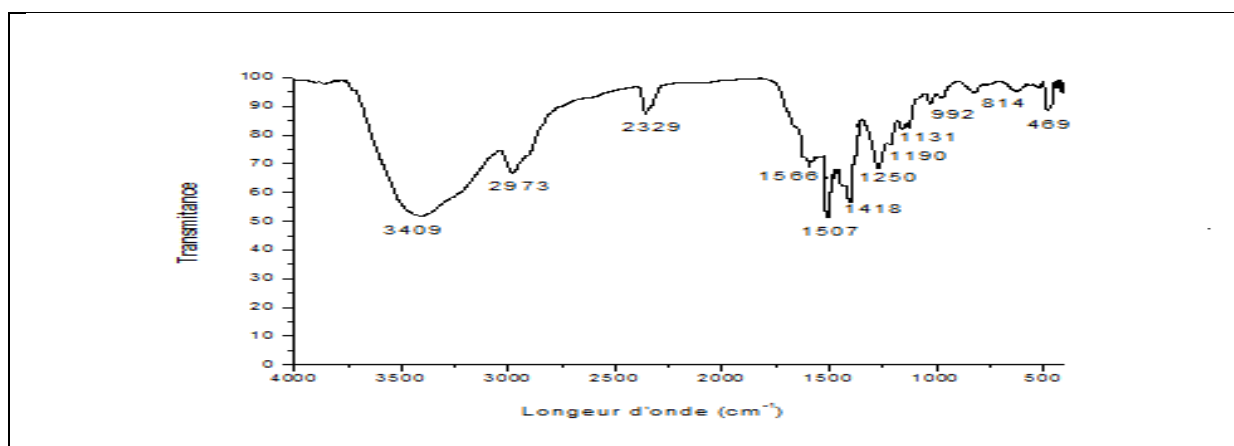
Annexe III.10. Spectre électronique d'absorption du complexe $[Cu(Ade)_2(H_2O)_2] (SO_4) H_2O$, $C=10^{-3}$



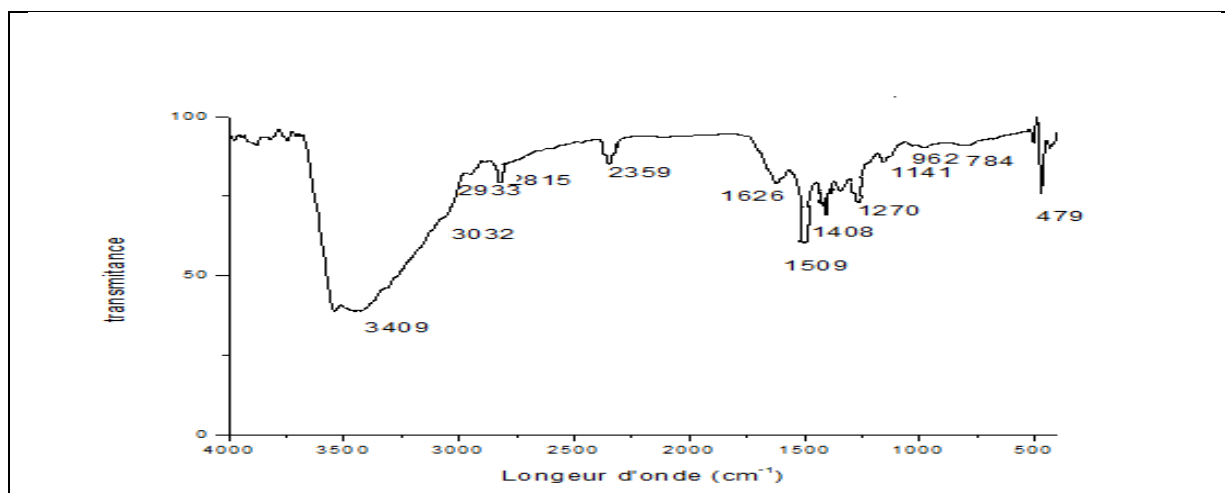
Annexe III.11. Spectre électronique d'absorption du complexe $[Cu(Gua)_2(H_2O)_2]$, $C=10^{-3}$



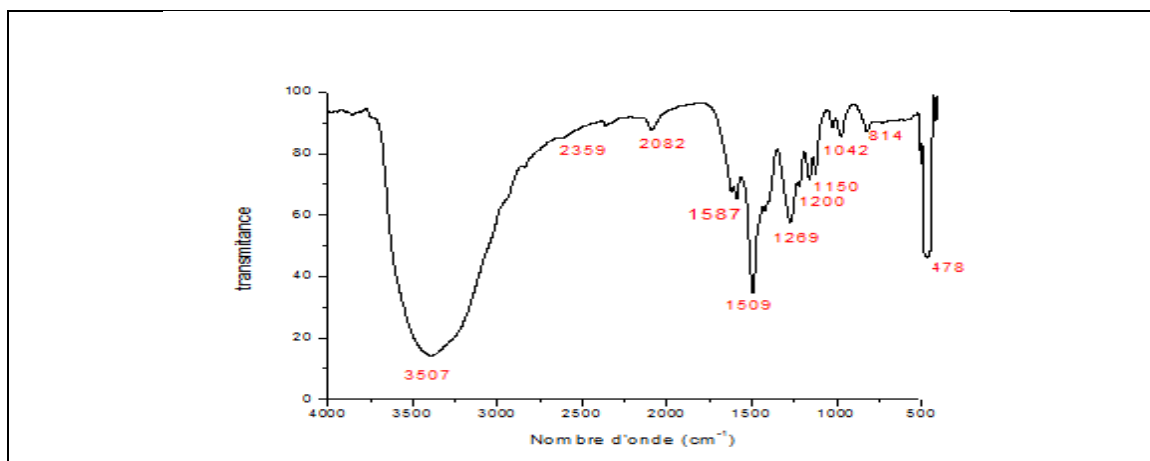
Annexe III.12. Spectre IR du complexe $[\text{Mn}(\text{thy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$



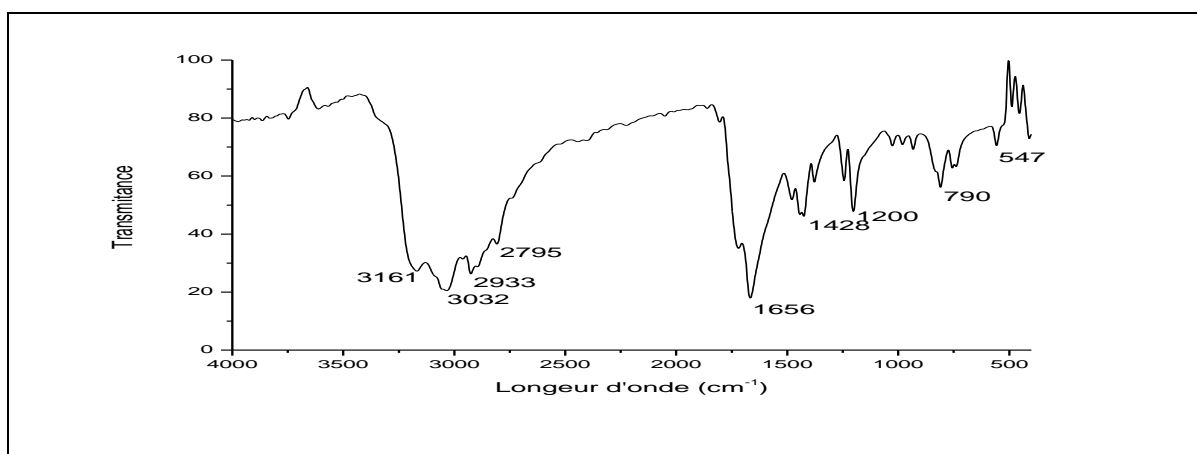
Annexe III .13. Spectre IR du complexe $[\text{Mn}(\text{Cur})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$



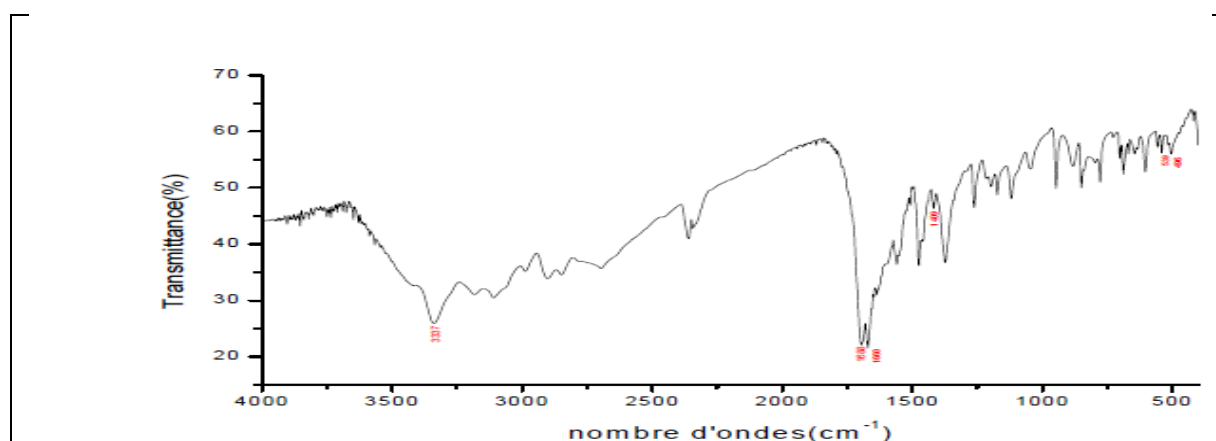
Annexe III.13. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Cur})_2\text{H}_2\text{O}]$



Annexe III.14. Spectre IR du complexe $[\text{Co}(\text{Cur})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$



Annexe III .15. Spectre RI du ligand thymine



Annexe III.15. Spectre IR du complexe $[\text{Cu}(\text{Gua})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$