

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Sétif 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : Sciences et Techniques

FILIÈRE : Génie des Procédés

OPTION : Génie des Procédés Pharmaceutiques

Thème

Synthèse, complexation et caractérisation d'une nouvelle base de Schiff par condensation de la thiosemicarbazide sur le 2-hydroxy 1-naphtaldehyde. Coordination aux métaux (Cd, Co et Ni) et effet thérapeutique de ces molécules.

Présenté par : Melle AZIZ Manel

Encadré par : Dr. E. BENTOUHAMI

Date de soutenance: 24 Juin 2014

Jury de soutenance

Président :	Mr. F. NAAMOUNE	Professeur	U. SETIF 1
Encadreur :	Mr. E.BENTOUHAMI	M. de Conférences "A"	U. SETIF 1
Examineur	Mr. F. ZAIDI	M. de Conférences "A"	U. SETIF 1
Examineur	Mr. A. MADANI	Maître Assistant	U. SETIF 1

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier le bon Dieu, le tout puissant, Allah le miséricordieux qui m'a donné le courage, la patience et l'abnégation, afin de mener à bien ce travail.

*J'exprime ma profonde gratitude au Docteur **E. BENTOUHAMI** pour m'avoir encadré, guidé et m'a fait bénéficier de son expérience et également pour la confiance qu'il m'a accordée, ainsi que pour ses conseils avisés et discussions concernant ce travail.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur **F. NAAMOUNE** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury et également à ses membres ; Monsieur le Professeur **F. ZAIDI** et Monsieur **A. MADANI** qui ont accepté d'évaluer ce modeste travail ainsi que pour leur amabilité d'apporter leurs critiques constructives pour enrichir d'avantage ce mémoire.*

*Je remercie le Professeur **D. HARZALLAH** de m'avoir accepté dans son laboratoire de microbiologie et **Dr. H. BELHADJ** pour l'aide qu'il m'a apporté lors de la réalisation de la partie bactériologique.*

*Je remercie **Mr. R. KHALADI**, **Mr D. HAMZA**, **Mr. M. BOUDIAF**, Melle **WIDAD** du laboratoire LCIMN sans oublier **Meriem NECHADI** du LEES pour la partie UV-vis et **Fouzia BOUDJEMAA** du LMMC pour la partie IR.*

Mes vifs remerciements vont à tous mes enseignants qui m'ont permis d'arriver aujourd'hui à ce statut universitaire.

Je tiens à remercier toutes les personnes du laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN) au niveau de département de génie des procédés, le corps technique et administratif pour les facilités qu'ils m'ont accordées tout le long de ma formation.

*Un grand merci à tous mes ami(e)s en particulier **BENBOUDA Mouna** sans oublier mes camarades de la promotion Chimie Pharmaceutique.*

Je finis par remercier ma famille pour leur support et leur présence.

AZIZ Manel

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma précieuse source de tendresse, qui a veillé sans cesse sur moi avec ses prières, sa patience et son soutien : ma chère mère.

A mon père qui m'a donné la volonté, l'affection et le courage nécessaire pour persévérer dans le bon sens.

A mes très chers frères

Lyes, Yacine, Ali Rami et Salim Oussama

A mes très chères sœurs

Sihem, Ilhem et Nadjat

A mes neveux et nièces

Melina, Serine, Aymene et Kawthar

A mon oncle A.Abdalkarim, à sa femme Wahiba et à ses enfants

A mes meilleures amies

H.Taoues, T.Sihem, B.Hayet, M.Sabrina, F.Nabila, G.Souad, H.Sabrina, S.Hayet, T.Meriema, B.Mouna, B.Fatiha, D.Razika, R.Amel, A.Nesma, B.Meriem, C.Salima, sans oublier Houda, Aicha, Fatma, Sana et Hadjira.

A tout le personnel du laboratoire

Redha, Djamel, Moussa, Redouane, Widad, et Meriem

A toute la promotion de Génie des Procédés Pharmaceutiques 2013/2014

A tous ceux qui me sont chers.....

AZIZ Manel

SOMMAIRE

Introduction.....	1
Chapitre I	
I Généralités et rappels bibliographiques.....	2
I.1 Les ligands.....	2
I.1.1 Définition d'un ligand.....	2
I.1.2 Classification des ligands.....	2
I.1.3 Rôle des ligands.....	3
I.2 Les bases de Schiff.....	3
I.2.1 Généralités.....	3
I.2.2 Définition.....	3
I.2.3 Classification des bases de Schiff.....	4
I.2.3.1 Base de Schiff monodentate.....	4
I.2.3.2 Base de Schiff bidentate	4
I.2.3.3 Base de Schiff tridentate	5
I.2.3.4 Base de Schiff tétradentate	6
I.2.3.5 Base de Schiff pentadentate	6
I.2.3.6 Base de Schiff hexadentate	7
I.3 Les métaux.....	7
I.3.1 Présentation des métaux.....	7
I.3.2 Définition d'un métal de transition	8
I.3.3 Propriétés des éléments de transition	8
I.3.4 Métaux étudiés.....	9
I.3.4.1 Cadmium.....	9
I.3.4.2 Nickel	9
I.3.4.3 Cobalt.....	9
I.4 Les complexes.....	10
I.4.1 Définition d'un complexe métallique.....	10
I.4.2 Classification des complexes	10
I.4.3 Formation des complexes.....	11
I.4.4 Contribution à la stabilité des complexes.....	11

Chapitre II

II Méthodes d'analyse et conditions expérimentales.....	12
II.1 Méthodes de séparation.....	12
a) Filtration.....	12
b) Principe de la filtration.....	13
II.2 Méthodes de purification.....	13
a) La chromatographie sur couche mince.....	13
b) Principe de la chromatographie sur couche mince.....	14
II.3 Analyse élémentaire.....	15
II.4 Méthodes spectrophotométriques.....	15
II.4.1 Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible.....	15
a) Principe de la méthode	15
b) Groupes chromophores.....	16
II.4.2 Spectroscopie infrarouge.....	16
II.4.3 Spectroscopie RMN.....	17
a) Définition.....	17
b) Principe de la RMN	18
II.4.4 Spectrométrie de masse.....	18
II.5 Méthode électrochimique.....	19
a) Voltampérométrie cyclique.....	19
b) Principe de la méthode.....	20
c) Avantages de la voltampérométrie cyclique.....	21

Chapitre III

III Partie expérimentale	22
III.1 Réactifs utilisés	22
III.2 Solvants utilisés.....	22
III.3 Electrolyte support	23
III.4 Synthèse et caractérisation des ligands et de leurs complexes.....	24
III.4.1 Synthèse et caractérisation du ligand.....	24
III.4.2 Synthèse et caractérisation des complexes.....	26
III.4.2.1 Synthèse du complexe Ni-L.....	26
III.4.2.2 Synthèse du complexe Cd-L.....	27

III.4.2.3 Synthèse du complexe Co-L.....	28
III.5 Techniques de caractérisation.....	29
III.5.1 Caractéristiques de la chromatographie sur couche mince	29
III.5.2 Caractéristiques de l'appareil de détermination de point de fusion.....	30
III.5.3 Caractéristiques du réfractomètre	30
III.5.4 Caractéristiques de l'appareil de spectroscopie UV-Visible	30
III.5.5 Caractéristiques de l'appareil de spectroscopie infrarouge.....	30
III.5.6 Caractéristiques de l'appareil d'analyse élémentaire.....	30
III.5.7 Caractéristiques de l'appareil de spectroscopie de masse.....	30
III.5.8 Caractéristiques de l'appareil de résonnance magnétique.....	30
III.6 Voltampérométrie cyclique	31
III.6.1 Dispositif expérimental	31
III.6.2 Solvant utilisé pour l'étude électrochimique.....	31
III.7 Etude bactériologique.....	32
III.7.1 Préparation des milieux de culture.....	32
III.7.2 Culture, identification et isolement des souches.....	32
III.7.3 Préparation des dilutions du ligand et de ses complexes métalliques.....	32
III.7.4 Protocole d'évaluation de l'activité antibactérienne : test de sensibilité	32
a) Préparation de l'inoculum	33
b) Ensemencement des boîtes et disposition des disques.....	33
c) Lecture des antibiogrammes	33
Chapitre IV	
IV Résultats et discussions.....	34
IV.1 Résultats spectroscopiques.....	34
IV.1.1 Résultats de la spectroscopie UV-visible.....	34
IV.1.2 Résultats de la spectroscopie infrarouge (IR).....	37
IV.1.3 Résultats de la RMN ^1H et RMN ^{13}C	40
IV.2 Résultats d'analyse électrochimique.....	43
IV.3 Résultats d'analyse bactériologique et effet thérapeutique.....	46
IV.3.1 Méthode des disques.....	46
IV.3.2 Méthode des puits.....	47
Conclusion générale.....	47

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Introduction

Malgré tous les succès qui accompagnent le développement dans les différents domaines : industrie médicale, pharmacologique, il reste toujours des problèmes à résoudre principalement dans celui de la santé pour lequel la complexation métallique peut y répondre en partie.

Les ligands de base de Schiff et leurs complexes représentent une classe importante des chélates en chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle essentiel dans différents domaines de la chimie. Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les complexes sont exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite :

- ✓ Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer).
- ✓ L'activité biologique (activité antifongique, antibactérienne).
- ✓ Le domaine de la chimie analytique (titration, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges).
- ✓ Le domaine de la catalyse (l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature des fonctions chimiques des composés organiques, tel que les complexes de base de Schiff).

Les complexes des métaux de transition ou composés de coordination sont d'une grande importance dans les sciences de la vie car ils participent à de nombreuses réactions biochimiques comme par exemple, l'hème qui est formé avec les ions fer (Fe^{2+}), complexe qui transporte l'oxygène dans les vertèbres.

En effet, des efforts conséquents ont été déployés pour systématiser les méthodes synthétiques pour l'obtention de ces complexes.

L'objectif principal de notre travail est la synthèse de nouveaux ligands et de leurs complexes d'une part et leurs effets sur la dépollution et la thérapie médicale et pharmaceutique d'autre part.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I Généralités et rappels bibliographiques

I.1 Les ligands

I.1.1 Définition d'un ligand

La définition la plus générale d'un ligand est celle d'un atome, d'un ion ou d'une molécule pouvant fonctionner comme donneur d'électrons dans une liaison de coordination.

Un ligand est une entité d'atomes ou une molécule associée à l'atome central dans un complexe. Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures.

Dans la plupart des cas ils sont des donneurs d'électrons, mais certains ligands possèdent aussi des orbitales saturées ou des orbitales vacantes susceptibles d'accepter des électrons du métal vers le coordinat.

Les facteurs qui caractérisent les ligands sont : leur charge, leur taille (le volume) et naturellement la nature des atomes constitutifs ^[1].

Les ligands peuvent être des :

- **Halogénures** : F, Cl, Br, I ;
- **Molécules neutres** : H₂O, NH₃;
- **Molécules chargées** : composés organiques ou inorganiques.

I.1.2 Classification des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs modes tel que :

- le nombre d'électrons fournis par le métal.
- le nombre de liaisons formées avec l'ion métallique.

Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands uni-dentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac NH₃) et les ligands poly-dentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique qui sont classés selon plusieurs catégories tels que:

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique)
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)

- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique)
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique ^[2].

I.1.3 Rôle des ligands

Le rôle des ligands additionnels au ligand auxiliaire est multiple.

- Maintenir le métal sous une forme soluble.
- Stabiliser l'élément de transition au sein d'un complexe en évitant la précipitation du métal.
- Influencer la réactivité et la sélectivité.

I.2 Les bases de Schiff

I.2.1 Généralités

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite leur nom comme (bases de Schiff) ^[3].

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques de transition représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés.

Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition, qui ont suscité pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs en se basant sur leur importance dans le domaine biologique, médicinal, pharmaceutique, catalytique, magnétique ainsi que dans le domaine industriel.

I.2.2 Définition

Une base de Schiff à l'origine est le produit de la réaction entre un composé carbonyle et une amine primaire. Par extension, on appelle base de Schiff tout produit comportant une double liaison C=N (fonction imine) issue de la réaction entre un azote nucléophile et un composé carbonyle, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau (Schéma I.1) ^[4].

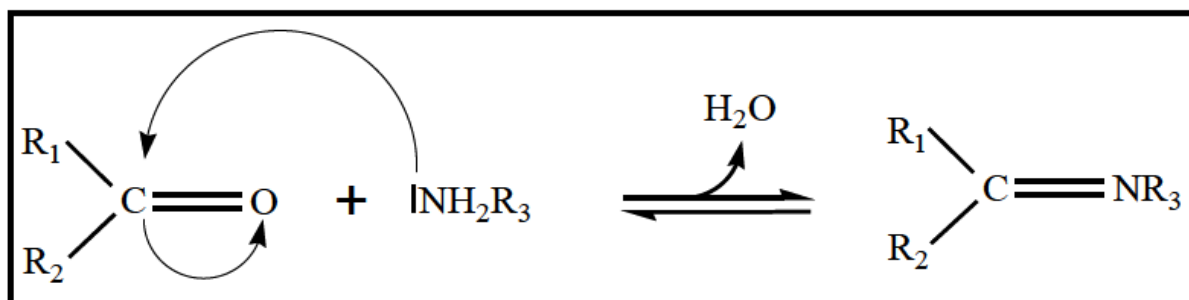


Schéma I.1 : Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

On note que dans cette réaction, l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminique; qui est la base de Schiff.

I.2.3 Classification des bases de Schiff

Les bases de Schiff sont classées suivant le nombre de dents qui les portent, pour cela on a les mono, bi, tri, tétra, pentadentés et polydentés ^[5].

I.2.3.1 Base de Schiff monodentate

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique. Elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison dative ou de coordinence.

Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:

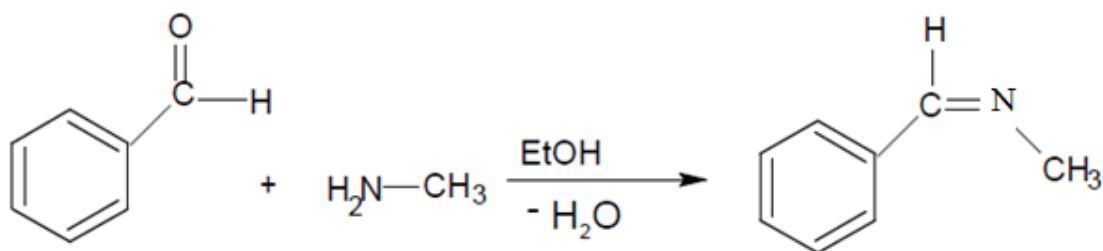


Schéma I.2 : Exemple d'une base de Schiff monodentate ^[6].

I.2.3.2 Base de Schiff bidentate

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O,O ou bien N,N tels que les composés suivants :

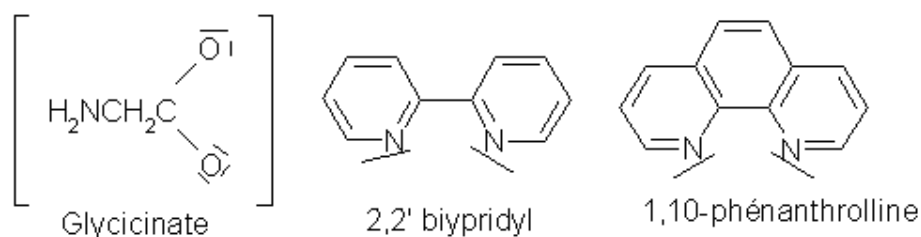


Schéma I.3 : Exemples de bases de Schiff bidentate^[7].

De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N,O donneurs :

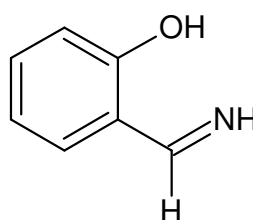


Schéma I.4 : Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs^[8].

I.2.3.3 Base de Schiff tridentate

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition^[9] et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate^[10] i.e. les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables^[11].

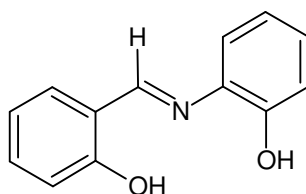


Schéma I.5 : Base de Schiff tridentate (ONO donneurs)^[12].

On peut trouver également une base de Schiff tridentate (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicylaldéhyde avec le méthylène diamine dans un rapport 1:1.

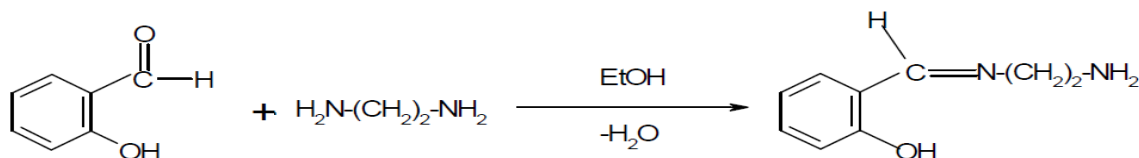


Schéma I.6 : Base de Schiff tridentate (NON donneurs)^[13].

I.2.3.4 Base de Schiff tétradentate

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, du salicyaldéhyde ou d'autres composés apparentés.

*** Type NNOO (N2O2) donneurs :**

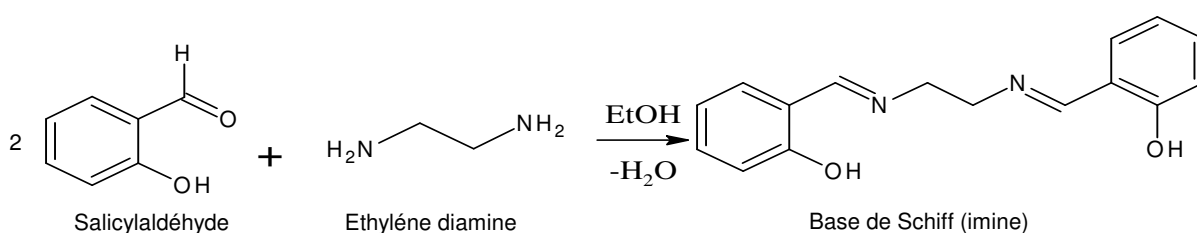


Schéma I.7 : Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) ^[14].

*** Type NNNO (N3O) donneurs :**

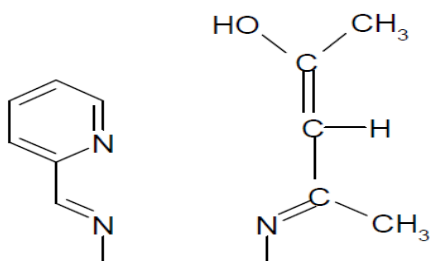


Schéma I.8 : Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) ^[15].

I.2.3.5 Base de Schiff pentadentate

*** Type NNOOO donneurs (N2O3) :**

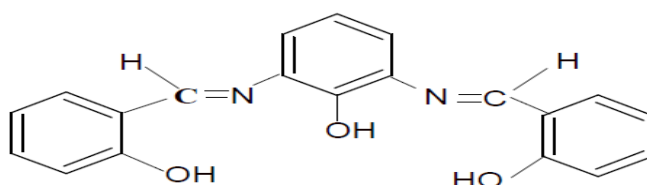


Schéma I.9 : Base de Schiff pentadentate (N2O3 donneurs) ^[16].

* Type N3O2 donneurs :

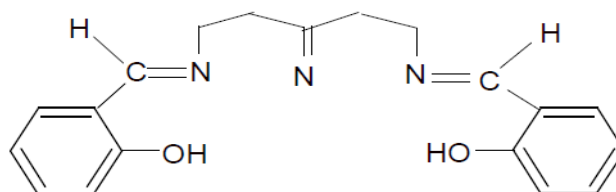


Schéma I.10 : Base de Schiff pentadentate (N3O2 donneurs) ^[17].

I.2.3.6 Base de Schiff hexadentate

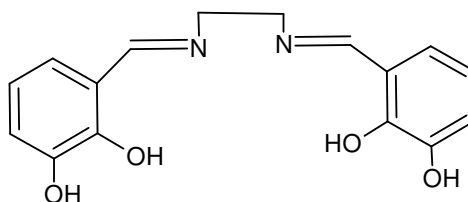


Schéma I.11 : Base de Schiff hexadentate ^[18,19].

I.3 Les métaux

Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal. Il est doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie ^[20].

I.3.1 Généralités sur les métaux

Les métaux de transition se caractérisent par la présence de sous couches «d». Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d.

Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les sous couches «s» commencent à être occupés avant que les sous couches «d» ne se saturent, exemple le titane Ti (3d² 4s²) et le cobalt Co (3d⁷ 4s²). Ces sous couches «d» dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des sous couches «s» de valence, ils se comportent pratiquement comme des sous couches intermédiaires entre les sous couches «s» de valence et les électrons de cœur.

Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme Cr, Mo et W. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition comme CoO, NiO...etc., qui cristallisent dans une structure Rocksalt. Leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique ^[21].

I.3.2 Définition d'un métal de transition

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractère métallique très prononcé et les non-métaux (anciennement métalloïdes) ^[22].

Dans le tableau de Mendeleïev, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments. La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une sous couche d'orbitales «d» incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales «d» se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon les règles de Hund ^[23].

I.3.3 Propriétés des éléments de transition

Les éléments de transition ont plusieurs valences ou nombres d'oxydation : de +1 à +8. Dans les composés organométalliques, caractérisés par des liaisons entre les métaux et des groupes organiques, les métaux de transition peuvent parfois avoir des degrés d'oxydation négatifs. Les éléments de transition possèdent des propriétés métalliques caractéristiques, comme la malléabilité, la ductilité, une grande conductibilité thermique et électrique, et un aspect métallique. Ils tendent à se comporter comme des agents réducteurs (donneurs d'électrons), mais sont moins puissants que les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux, qui présentent respectivement des valences de +1 et +2. En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées. En outre, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions, ces composés étant vivement colorés

I.3.4 Métaux étudiés**I.3.4.1 Cadmium**

Le cadmium est un métal blanc argenté brillant à l'air libre. Cette brillance est due de la formation d'une couche protectrice qui est généralement du carbonate de cadmium. Il s'oxyde facilement et forme l'oxyde de cadmium de couleur marron. Il réagit facilement avec les halogénures et le soufre mais ne réagit pas avec les solutions alcalines car l'ion Cd^{2+} est instable. Le degré d'oxydation de cet élément du couple (Cd/Cd^{2+}) le plus courant est II.

I.3.4.2 Nickel

Le nickel est découvert en 1751, mais ce n'est que vers 1890 que l'on commença à introduire le nickel comme élément d'alliage dans l'acier et la fonte pour en améliorer les caractéristiques mécaniques.

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe de fer. C'est un métal ductile (malléable). On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite et à l'arsenic dans la nickéline.

I.3.4.3 Cobalt

Le Cobalt est un métal argenté-blanc. Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du Fer. Le Cobalt présente une très forte aptitude à former des complexes. Les complexes du cobalt sont particulièrement abondants et généralement très stables.

Le tableau suivant présente toutes les propriétés physico-chimiques des métaux :

Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques des métaux de transition.

Métaux	Cd	Ni	Co
Nombre atomique	48	28	27
Masse atomique	112.411	58.6934	58.93
Rayon atomique	155pm	135pm	167pm
Point de fusion	321.07°C	1455°C	811.62°C
Point d'ébullition	767°C	2913°C	2927°C
Etat d'oxydation	2	2 et 3	1, 2 et 3
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Ar] 4d ⁸ 4s ²	3d ⁷ 4s ²

I.4 Les complexes

I.4.1 Définition d'un complexe métallique

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés **ligands**. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands ^[24].

Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation. Ces réactions provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

I.4.2 Classification des complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. La coordination du ligand à un seul ion métallique conduit à un complexe **monométallique** (on dit aussi mononucléaire). Lorsque les ligands coordonnent deux ou plusieurs ions métalliques on les désigne par les termes **bimétalliques** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire) ^[25].

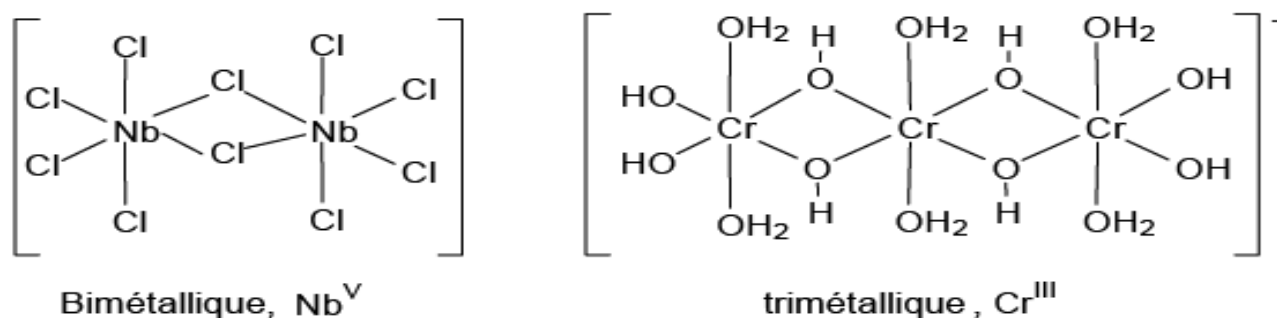


Schéma I.12 : Exemple de complexes polyatomiques.

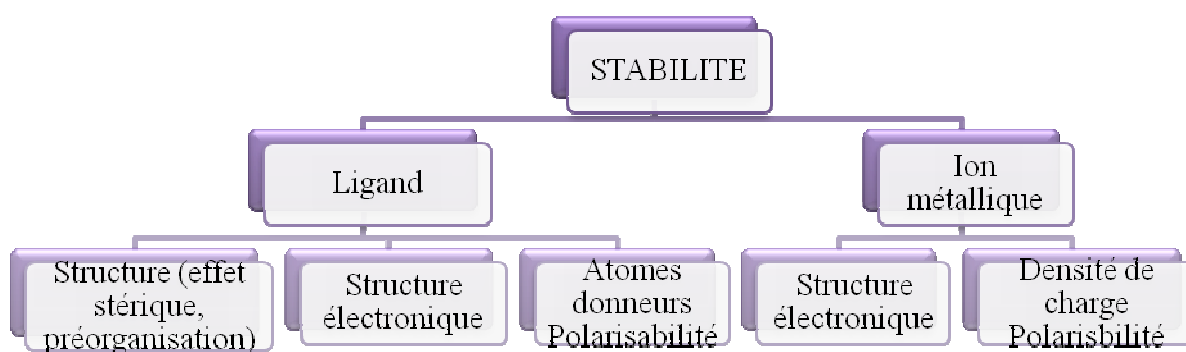
I.4.3 Formation des complexes

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules de paire d'électrons ; les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence ^[26].

La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance de la sous couche 2s du ligand avec des orbitales vides du métal.

I.4.4 Contribution à la stabilité des complexes

Les facteurs qui influencent la stabilité des complexes sont présentés ci-dessous :



Les liaisons ions-ligands étant fortement électrostatiques (ion-dipôle ou ion-ion), par conséquent la charge des particules (plus précisément la densité de charge pour les ions métalliques) ainsi que leur polarisabilité, vont jouer un rôle central. La structure électronique de l'ion et des ligands déterminera les propriétés magnétiques et optiques, ainsi que la contribution « covalente » à la liaison. Finalement, la structure des ligands sera également très importante car elle déterminera l'effet stérique et l'effet entropique.

CHAPITRE II

Méthodes d'étude

II Méthodes d'analyse et conditions expérimentales

La synthèse d'un produit chimique nécessite son identification. Pour cela, on utilise les techniques de caractérisation appelées techniques d'analyse spectrales : ultraviolet visible (UV-vis), infrarouge (IR), résonance magnétique nucléaire (RMN), spectrométrie de masse (SM), et rayons X (RX) pour les produits cristallins. Généralement on précède ces techniques par une analyse élémentaire appelée encore microanalyse en raison des faibles quantités utilisées ; cette méthode permet de déterminer la composition centésimale des éléments constituant le produit synthétisé.

Cependant un produit impur ne peut pas être analysé, car les résultats d'analyses n'ont aucun sens du moment qu'ils ne pourraient pas être exploités. Pour éviter cette anomalie, il faut être sûr de la pureté du produit à analyser et pour obtenir cet objectif on doit faire appel aux méthodes chromatographiques : chromatographie sur couche mince (CCM), chromatographie sur papier (CP), chromatographie sur colonne (CC)... qui permettent de confirmer la pureté du produit synthétisé.

Dans ce chapitre nous présentons les techniques d'études qui nous permettront d'identifier et de caractériser nos produits synthétisés à savoir :

- La chromatographie ;
- La résonance magnétique nucléaire (RMN¹H, RMN¹³C) (excitation spins électronique);
- La spectroscopie (UV-vis) (excitation électronique) ;
- La spectroscopie (IR) (déformation des liaisons) ;
- La spectrométrie de masse (bombardement atomique) ;
- La voltampérométrie cyclique.

II.1 Méthodes de séparation

a) Filtration

La filtration est une technique générale de séparation de deux phases (phase liquide et phase solide), par passage au travers d'un élément poreux qui constitue un filtre et retient la phase solide. L'élément poreux ou média, retient les particules en laissant librement s'écouler un liquide épuré appelé filtrat. Le système passe d'un état désordonné à un état plus ordonné. Cette opération est consommatrice d'énergie et cette énergie déterminera la mise en œuvre de différentes techniques de filtration.

b) Principe de la filtration

Le principe de cette séparation repose sur la granulation des composants (dimension des particules). Le papier filtre doté d'une multitude de pores minuscules agit comme un tamis.

Le but de la filtration est de séparer les constituants d'un mélange liquide-solide par passage à travers un milieu filtrant. Cette opération est beaucoup plus rapide que la sédimentation, elle est donc plus utilisée. On récupère après filtration soit le solide (après une cristallisation), soit le liquide (récupération d'eaux usées avant traitement et après sédimentation), soit le liquide et le solide (opération de recristallisation) ^[27].

II.2 Méthodes de purification

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leur adsorption et de leur désorption successive sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase ^[28].

On définit un coefficient de partition K :

K = masse de soluté dans la phase stationnaire par unité de volume/masse de soluté dans la phase mobile par unité de volume.

On peut classer les méthodes chromatographiques d'après la nature des phases utilisées ou celle des phénomènes mis en œuvre dans la séparation ^[29].

a) Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince est une méthode physique de séparation de mélanges en leurs constituants. La chromatographie sur couche mince, ou sur plaque (CCM), est effectuée surtout en vue d'une analyse d'un mélange. La phase stationnaire solide est fixée sur une plaque, et la phase mobile liquide, nommée éluant, est un solvant ou un mélange de solvants.

b) Principe de la chromatographie sur couche mince

Cette technique permet de maîtriser les trois étapes essentielles : le dépôt de l'échantillon, la migration sur la plaque et la mesure de la concentration ^[30].

La séparation par chromatographie planaire des constituants de l'échantillon est réalisée sur une fine couche (100- 200mm) de phase stationnaire, généralement à base de gel de silice, déposée sur une plaque rectangulaire de verre, de plastique ou d'aluminium, de quelques centimètres de côté. Pour maintenir la phase stationnaire sur le support et assurer la cohésion des particules, un liant organique est incorporé au cours de la fabrication de la plaque ^[31].

On commence par déposer sur la phase fixe une petite quantité du mélange à séparer. La plaque ainsi préparée est introduite dans une cuve spéciale munie d'un couvercle, au fond de la plaque se trouve un peu de phase mobile servant d'éluant. L'endroit où l'échantillon se trouve doit être situé au-dessus du niveau d'immersion. La phase mobile migre de bas en haut, par capillarité, le long de la phase fixe en entraînant les constituants du mélange. C'est le phénomène d'élution, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser ^[32].

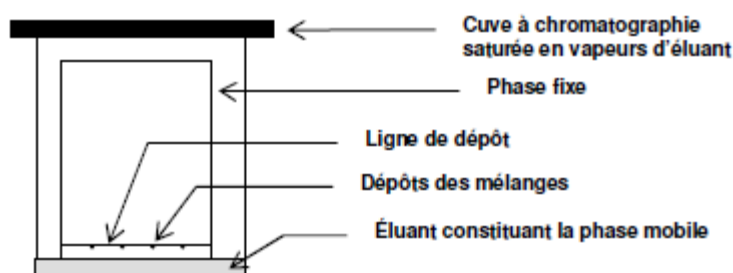


Fig. II.1 : Schéma du montage.

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale ou R factor (R_f) :

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le soluté}}{\text{distance parcourue par le front de l'éluant}} = \frac{x}{x_0} \quad [33]$$

Chaque tache correspond à un constituant et on l'identifie par comparaison du R_f avec un témoin (une même substance migre à la même hauteur dans des conditions opératoires identiques).

Généralement en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composés polaires ^[34].

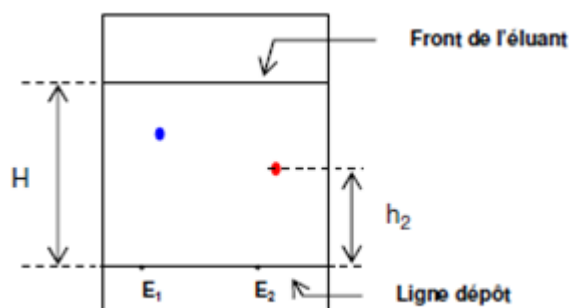


Fig. II.2 : Le chromatogramme.

II.3 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une technique qui a pour but de déterminer le pourcentage de chaque élément constitutif de la molécule à étudier et ainsi de déterminer le nombre de chaque atome de cette molécule et de sa formule brute.

II.4 Méthodes spectrophotométriques

II.4.1 Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible

La spectrophotométrie ultra-violette et visible est à la fois une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance donnée ^[35].

Les spectres UV-visible provenant des excitations électroniques sont obtenus à partir des composés qui contiennent des liaisons multiples et conjuguées. Ils correspondent à des spectres d'absorption ou d'émission ^[36].

Donc un spectre UV-visible est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet ou visible. Le tracé de cette courbe représente en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence ^[37].

a) Principe de la méthode

Les spectres des molécules organiques enregistrés dans le visible et l'ultraviolet sont des spectres d'absorption et d'émission. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise par l'énergie incidente.

Lorsqu'une molécule est irradiée par la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron excité passe de l'orbitale qu'il occupe à l'état fondamental à une orbitale de plus haute énergie, grâce au quantum énergétique absorbé. La fréquence de la radiation absorbée correspond à la différence énergétique $\Delta E = h\nu = hc / \lambda$ entre les deux orbitales concernées ^[38].

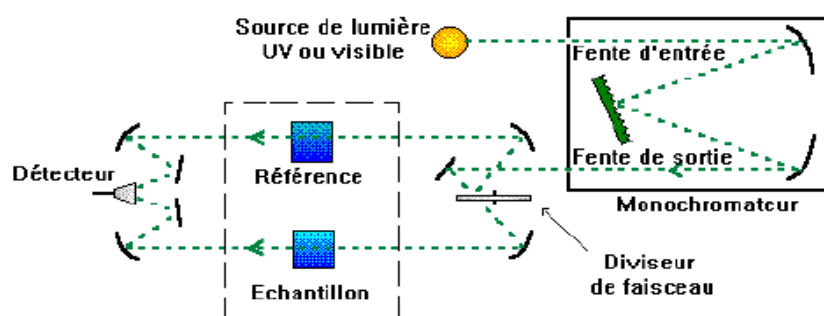


Fig. II.3 : Le principe d'UV-Visible.

b) Groupes chromophores

Un chromophore est une fonction ou un groupe d'atomes qui modifie la fréquence de l'onde UV ainsi que l'intensité d'absorption, ces modifications peuvent être définies par leurs effets sur les différents déplacements.

* Effet des différents chromophores

- **Effet bathochrome** : déplacement de λ_{\max} vers des longueurs d'onde plus grandes (déplacement vers les rouges).
- **Effet hypsochrome** déplacement de λ_{\max} vers des longueurs d'onde plus faibles (déplacement vers les bleus).
- **Effet hypochrome** le chromophore diminue l'intensité d'absorption.
- **Effet hyperchrome** le chromophore augmente l'intensité d'absorption ^[39].

II.4.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'absorption liée à l'énergie de vibration moléculaire ^[40].

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'interaction de la lumière infrarouge (IR) avec le nuage électronique des liaisons chimiques avec absorption d'un rayonnement par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Généralement le domaine IR se situe entre $2,5\text{-}25\mu\text{m}$ (4000cm^{-1} et 400cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques ^[41].

Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration ^[42].

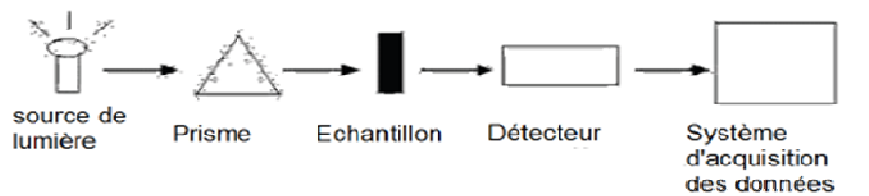


Fig. II.4 : Dispositif de l'infrarouge ^[43].

II.4.3 Spectroscopie RMN

a) Définition

Cette technique de détermination des structures moléculaires repose sur la réponse des noyaux atomiques (nucléaires) placés dans un état physique particulier (résonance) par l'action combinée d'un champ magnétique statique et d'un champ magnétique oscillant (appelé champ radiofréquence (RF) car il oscille à des fréquences dans le domaine des fréquences radio) ^[44].

Cette méthode participe grandement dans l'identification d'une molécule. A chaque structure de molécule correspond une sorte d'empreinte digitale. Elle permet également de quantifier le nombre de molécules en présence par intégration des pics de son spectre ^[45].



Fig. II.5 : Appareil RMN (BRUKER 800).

b) Principe de la RMN

Un noyau possède un spin non nul, il se comporte magnétiquement comme un petit aimant. Placé dans un champ magnétique, il peut y prendre deux orientations, dont l'une son spin est parallèle au champ et de même sens et l'autre qui lui est parallèle mais de sens opposé ^[46].

A ces deux orientations sont associés deux niveaux d'énergie quantifiés. Le plus bas correspond à l'orientation parallèle (la plus stable) et le plus haut à celle de sens opposé ^[47].

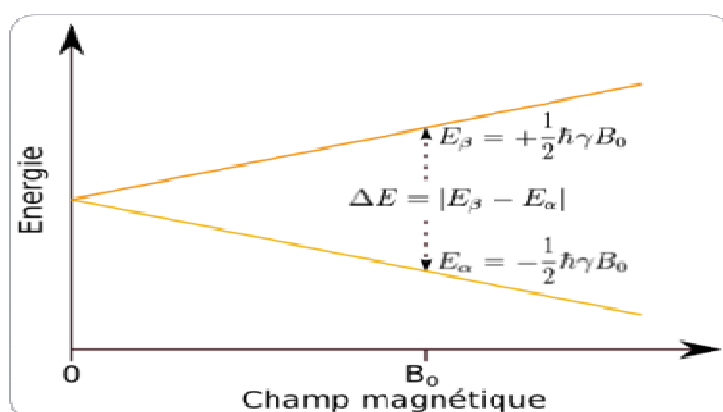


Fig. II.6 : Energie de transition entre deux états de spin en fonction du champ magnétique B.

Il est possible d'induire des transitions entre l'état de basse énergie, légèrement plus peuplé, et l'état de haute énergie, par action d'un champ électromagnétique oscillant, ce qui conduit au phénomène de résonance magnétique nucléaire ^[48].

La différence d'énergie entre ces deux niveaux, notée ΔE_n correspond à une fréquence électromagnétique particulière notée ν (fréquence de Larmor) et donnée par l'expression de Bohr : $\Delta E_n = h\nu$ avec $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ (constante de Planck) ^[49].

II.4.4 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires. Elle permet de transformer des molécules dans leur état naturel en ions à l'état gazeux, et d'obtenir leur masse moléculaire m en analysant leur rapport masse/charge noté m/z , où m est la masse du composé et z sa charge.

Bien qu'il existe plusieurs techniques de spectrométrie de masse, un spectromètre de masse est constitué de cinq parties principales :

- Le système d'introduction qui fait pénétrer l'échantillon dans le spectromètre de masse.
- La source d'ions dans laquelle les molécules sont ionisées après bombardement électronique. Il existe plusieurs méthodes d'ionisation, le choix de celle-ci est directement lié à la nature de l'échantillon et au type d'analyse souhaitée.
- L'analyseur qui réalise le tri des ions fragments en fonction du rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique.
- Un détecteur qui collecte les ions fragments et amplifie le signal associé aux ions.
- Un ensemble informatique de traitement des données qui permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse ^[50].

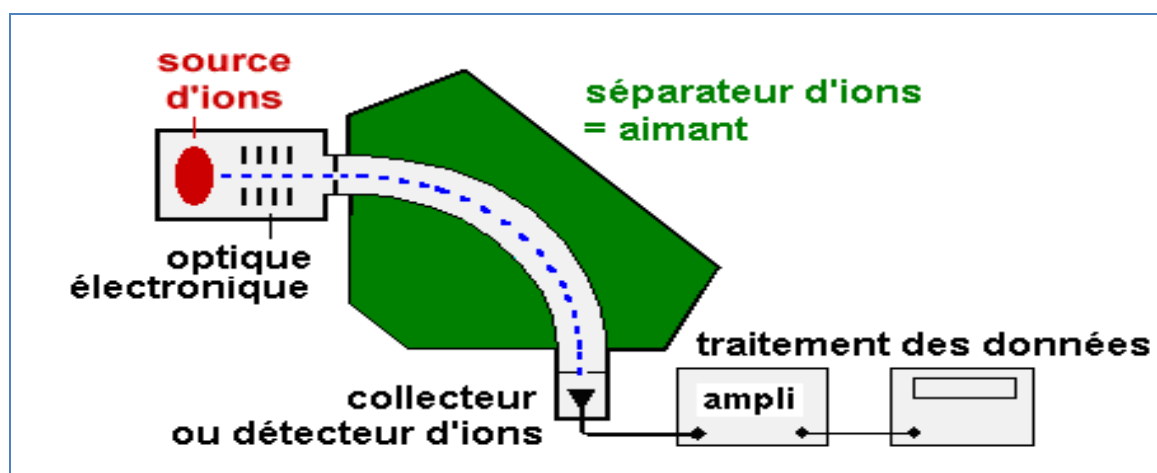


Fig. II.7 : Schéma dispositif de l'appareil de spectrométrie de masse.

II.5 Méthode électrochimique

a) Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode potentiodynamique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire des systèmes électrochimiques ^[51]. Elle apporte par une expérience simple et rapide de nombreuses informations sur le comportement du système redox fixé à la surface de l'électrode ^[53].

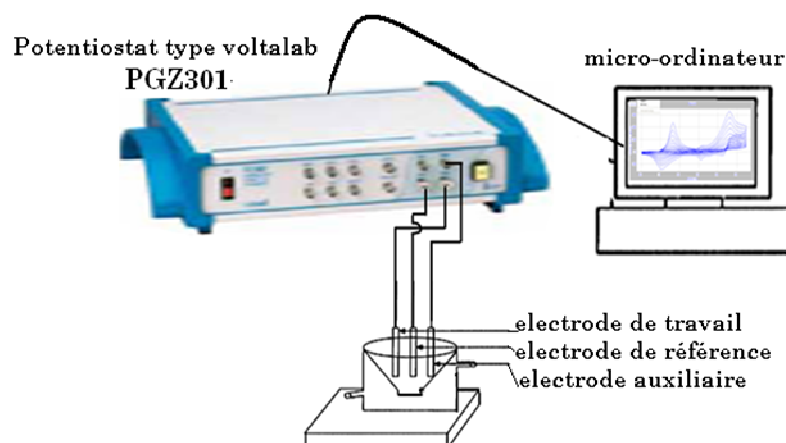


Fig. II.8 : Schéma de montage de la voltampérométrie cyclique.

b) Principe de la méthode

La méthode voltampérométrique de dosage consiste à appliquer une différence de potentiel variable entre une électrode de référence et une électrode indicatrice, souvent appelée électrode de travail au contact de laquelle va se produire une réaction de type



Lorsque le potentiel de l'électrode de travail atteint une valeur telle qu'une espèce présente dans la solution étudiée, est réduite ou oxydée, l'intensité qui passe dans le circuit extérieur à cette cellule comprenant les deux électrodes croît brusquement. Dans la pratique, afin qu'aucun courant ne transite par l'électrode de référence, on utilise un montage comportant une troisième électrode appelée électrode auxiliaire en métal noble, dans notre cas en platine, ou en carbone et un électrolyte inerte (électrolyte support) pour rendre le milieu conducteur.

En résumé, le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel ^[54], où on attend la réduction ou l'oxydation du composé recherché et l'obtention d'une courbe intensité-potentiel, $I=f(E)$, ou voltampérogramme.

La voltampérométrie permet également d'apprécier le degré de réversibilité du système redox étudié, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée d'une substance électro active.

Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

c) Avantages de la voltampérométrie cyclique

Parmi les avantages de la voltampérométrie cyclique on cite :

- la possibilité de limiter le nombre de réactions en jouant sur l'étendue du potentiel balayé.
- l'étude de l'oxydation des produits formés à l'électrode et la rapidité de la mesure.
- l'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction électrochimiques ^[55].

CHAPITRE III

Partie expérimentale

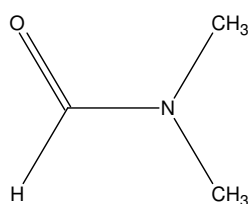
III Partie expérimentale

III.1 Réactifs utilisés

- Thiosemicarbazide ($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$): [FLUKA].
- 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$): [FLUKA].
- Les sels des métaux: (NiCl_2) ; (CdCl_2) ; (CoCl_2) : [Prolabo 98%].

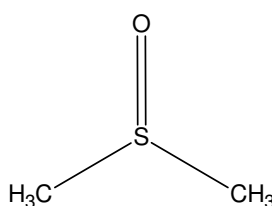
III.2 Solvants utilisés

- **Méthanol**: [FLUKA]: (CH_3OH) : le méthanol est utilisé comme solvant.
- **Acétate d'éthyle** : ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) : est utilisé comme solvant.
- **Dichloromethane** (CH_2Cl_2): [FLUKA]: est utilisé comme éluant pour la chromatographie sur couche mince.
- **Diméthylformamide** (DMF) ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$): [FLUKA]: Le DMF est le solvant utilisé pour l'UV-Vis et la voltamétrie cyclique. Il est stable à la température ambiante. Sa structure développée est :



DMF- $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

- **Diméthylsulfoxyde** (DMSO) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$): Le DMSO, solvant polaire aprotique très efficace dans de nombreuses applications. Il est utilisé lors de la partie biologique et le DMSO_d en spectroscopie RMN. Sa structure développée est :



DMSO- CH_3SOCH_3

Tableau III.1. Propriétés physiques et chimiques des solvants.

solvant	Méthanol (99.9%)	Acétate d'éthyle	DMF (99%)	DMSO	Dichloromethane
Formule brute	CH ₃ OH	C ₄ H ₈ O ₂	C ₃ H ₇ NO	C ₂ H ₆ OS	CH ₂ Cl ₂
Point d'ébullition (°C)	65	77,1	153	189	39.3-40.3
Point de fusion (°C)	-97.6	-83,6	-60	18.5	-95.1
Masse moléculaire (g/mole)	32.04	88,1051	73	78.07	85
Densité à 20°C (g/cm³)	0.79	0.897	0.9455	1.1	1.322-1.328
Etat physique	liquide	liquide	liquide	liquide	liquide
Couleur	incolore	incolore	incolore	incolore	incolore
odeur	Odeur désagréable	Odeur caractéristique du dissolvant de vernis à ongles	Odeur désagréable	Odeur d'ail	Odeur désagréable

III.3 Electrolyte support

Le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) est l'électrolyte support de notre choix pour l'étude électrochimique par voltamétrie cyclique en milieu organique vu qu'il est soluble et dissocié dans le solvant pour assurer une bonne conductivité, sa concentration dans la solution à étudier doit être très importante de l'ordre de 50 à 100 fois plus grande que celle de l'espèce électro active ; sur électrode de platine (Pt) de diamètre 2 mm .

Le domaine de stabilité se situe entre +2000 et -2000mV/ECS pour le système (DMF-TBAP 0.1M) avec une vitesse $v=100\text{mV/s}$.

III.4 Synthèse et caractérisation des ligands et de leurs complexes

III.4.1 Synthèse et caractérisation du ligand

Pour la synthèse du ligand, base de schiff, on a mis en condensation l'amine de la thiosemicarbazide avec la fonction carbonyle du 2-hydroxy 1-naphtaldéhyde, en solution méthanoïque à chaud. Le processus réactionnel de cette synthèse est le suivant :

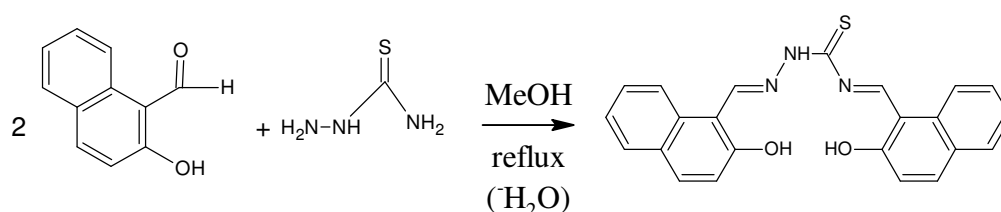


Schéma III.1 : Procédure prévisionnelle de la synthèse du ligand.

Mode opératoire

Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant, on dissout 0.2g de thiosemicarbazide dans 20ml de méthanol (CH_3OH). On introduit ensuite 0.75g de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde et le mélange réactionnel est porté au reflux à une température allant de 70°C à 90°C sous agitation magnétique modérée de quelques heures à quelques jours .



Fig. III.1 : Dispositif du montage de la synthèse du ligand au reflux.

Au cours de l'agitation, les réactifs sont totalement dissous. Au début, le mélange d'une couleur transparente devient après un certain temps jaune avec un dépôt. Après, on arrête le reflux, on laisse refroidir avant de procéder à la séparation. On effectue alors le traitement : filtration et lavage. Le précipité est lavé plusieurs fois au méthanol pour éliminer les impuretés. Soumis à un séchage à l'air libre ou à l'étuve à 60°C pendant quelques minutes, on obtient une poudre jaune sèche (de température de fusion 245°C et d'indice de réfraction 1.632).

Après le séchage complet de ce précipité, on procède alors à sa recristallisation. On le met dans un ballon, on y ajoute 175 ml de méthanol et on procède au reflux jusqu'à dissolution complète de la poudre. Ensuite on le laisse refroidir jusqu'à la formation des cristaux que l'on suit par la filtration.

La pureté du ligand a été ensuite vérifiée par la chromatographie sur couche mince (CCM) sur les plaques de gel de silice avec le mélange dichlorométhane-méthanol ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$) comme éluant. L'observation d'une seule tâche majeure de notre produit confirme sa pureté ($R_f=0.22$).



Fig. III.2. Aspect du produit final obtenu (ligand).

Une fois purifié, le produit synthétisé est identifié au moyen des méthodes spectroscopiques.

III.4.2 Synthèse et caractérisation des complexes

III.4.2.1 Synthèse du complexe Ni-L

Mode opératoire

Dans un ballon de 50 ml, on dissout 0.025g de ligand dans 20ml de méthanol et 0.014g de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Le mélange réactionnel est ensuite mis au reflux à une température allant de 80°C à 90°C sous agitation moyenne pendant quelques jours.



Fig. III.3 : Dispositif du montage de la synthèse au reflux du complexe de Ni.

Au début de la synthèse, on observe une couleur transparente, après un certain temps elle devient marron foncé.

Après quelques jours, on arrête l'agitation et le chauffage, et on laisse le ballon refroidir, on met la solution dans un bécher et on la laisse reposer à l'air libre. Après un certain temps, on remarque l'apparition d'une petite quantité de cristaux de couleur marron (de température de fusion 270°C et d'indice de réfraction 1.633) qu'on récupère et dont la pureté est vérifiée par CCM ($R_f=0.77$) et la structure par spectroscopie physico-chimique.

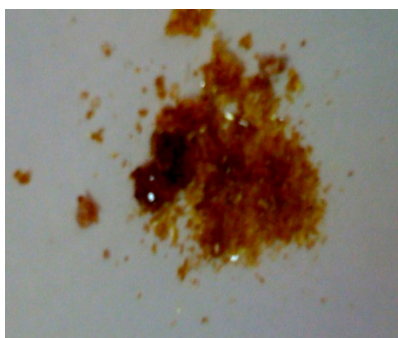


Fig. III.4 : Aspect du produit final du complexe de Ni.

La synthèse se fait selon la réaction suivante :

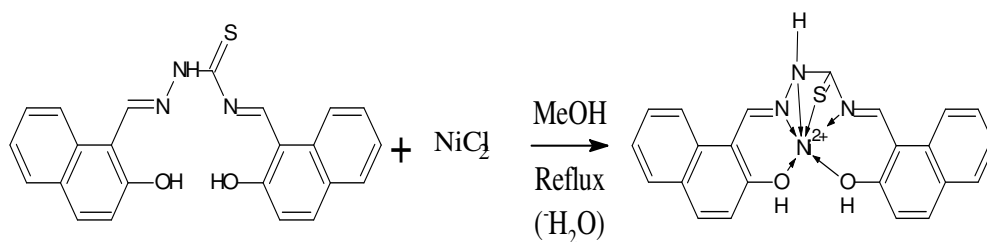


Schéma III.2 : Schéma réactionnel de la synthèse du complexe Ni-L.

III.4.2.2 Synthèse du complexe Cd-L

Mode opératoire

Dans un ballon de 50 ml, on dissout 0.074g de chlorure de Cd dans 25 ml de méthanol puis on introduit 0.08g de ligand. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé au reflux à une température allant de 70°C à 90°C sous moyenne agitation pendant quelques jours.



Fig. III.5 : Dispositif du montage de la synthèse du complexe de Cd au reflux.

Au début de la synthèse, on observe un mélange transparent et après certain temps, on remarque la présence d'un précipité blanc sur les parois du ballon qui se redissout dans le mélange donnant une couleur blanche. Après quelques jours, on laisse refroidir à température ambiante. Après filtration, la poudre récupérée est lavée à plusieurs reprises au méthanol.

Après séchage, on obtient une petite quantité de poudre blanche attendue comme étant le complexe Cd-L de température de fusion 274.3°C et d'indice de réfraction 1.639.

Sa pureté est vérifiée par CCM ($R_f=0.68$) et la structure proposée est ensuite vérifiée par spectroscopie physico-chimique.



Fig. III.6 : Aspect du produit final du complexe de Cd.

Le ligand issu de la thiosemicarbazide a été transformé en complexe de cadmium par l'action du sel chlorure de cadmium CdCl_2 . Cette réaction a été effectuée sous reflux dans le méthanol selon la réaction suivante :

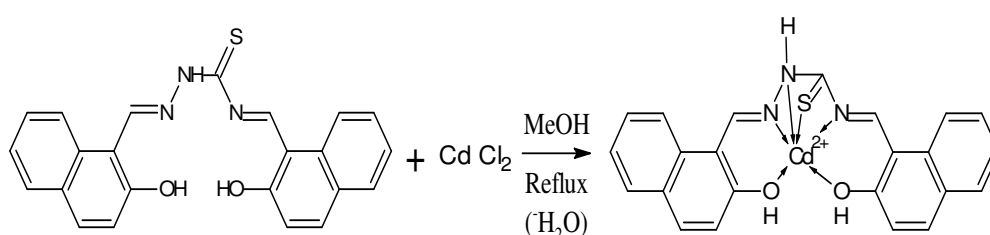


Schéma III.3 : Schéma réactionnel de la synthèse du complexe Cd-L.

III.4.2.3 Synthèse du complexe Co-L

Mode opératoire

Dans un ballon de 50 ml, on dissout 0.015g de chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 20ml de méthanol, puis on a introduit 0.025g du ligand. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé au reflux à une température allant de 70°C à 90°C sous moyenne agitation pendant quelques jours.

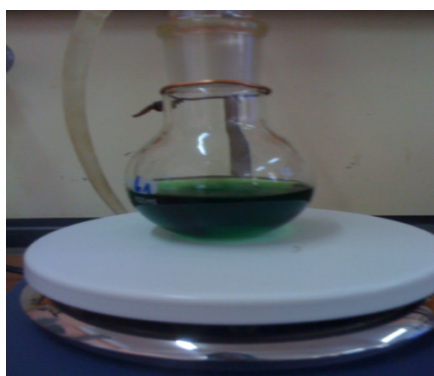


Fig. III.7 : Dispositif du montage de la synthèse du complexe de Co au reflux.

Au début de la synthèse, la suspension est verte et après un certain temps, on remarque la présence d'un précipité noir sur les parois du ballon.

Après quelques jours, on laisse refroidir à température ambiante avant toute filtration. La poudre récupérée après, est lavée à plusieurs reprises au méthanol.

Après séchage, on obtient une petite quantité de cristaux noirs attendue comme étant le complexe Cd-L de température de fusion 254°C et d'indice de réfraction de 1.631.

Sa pureté est vérifiée par CCM ($R_f=0.83$) et la structure proposée est ensuite vérifiée par spectroscopie physico-chimique.

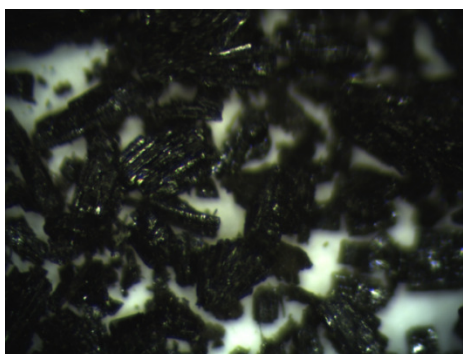


Fig. III.8 : Aspect du produit final du complexe de Co.

Le ligand provenant de la thiosemicarbazide a été transformé en complexe de Cobalt par l'action du sel chlorure de cobalt hydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Cette réaction a été effectuée sous reflux dans le méthanol selon la réaction suivante :

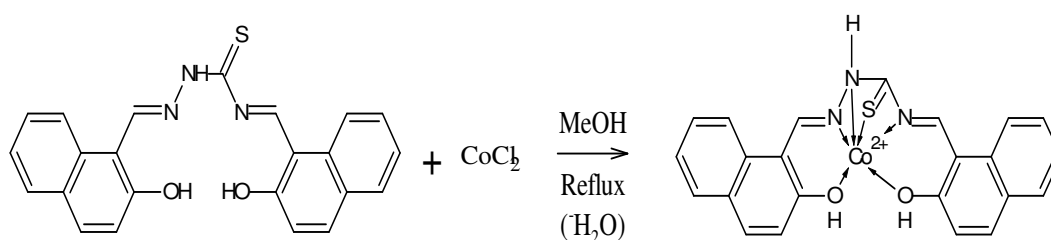


Schéma III.4 : Schéma réactionnel de la synthèse du complexe Co-L.

III.5 Techniques de caractérisation

III.5.1 Caractéristiques de la chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince a été utilisée pour le contrôle de la pureté de notre ligand ainsi que de tous ses complexes. Elle a été effectuée sur une plaque de gel de silice et révélée à l'aide d'une lampe UV multibandes 365nm et 264 model VL-6.C.

III.5.2 Caractéristiques de l'appareil de détermination du point de fusion

Les points de fusion des produits synthétisés ont été évalués à l'aide d'un banc de Kofler de type WME au niveau du département de chimie de la Faculté des sciences et confirmés grâce au fusiomètre (à gradient de température de 50 à 260°C).

III.5.3 Caractéristiques du réfractomètre

Les indices de réfraction du ligand et de ses complexes ont été réalisés grâce à un réfractomètre de type 2WAJ avec aluminium (DABBE Convex) avec des solutions préparées en faisant dissoudre quelques mg du produit dans 1 ml du DMF à température ambiante.

III.5.4 Caractéristiques de l'appareil de spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV- Visible ont été réalisés grâce à un spectrophotomètre UV- 1800 SHIMADZU à l'aide d'une cellule en quartz de 1 cm d'épaisseur au niveau du Département de Génie des Procédés de la Faculté de Technologie de l'Université de Sétif-1.

III.5.5 Caractéristiques de l'appareil de spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges (IR) du ligand et de ses complexes ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO FT/IR-4200 au niveau du Laboratoire des Matériaux Moléculaires et Complexes du Département de Génie des Procédés de la Faculté de Technologie de l'Université de Sétif-1.

III.5.6 Caractéristiques de l'appareil d'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée grâce à un appareil EL III-ELEMENTAR au niveau de l'Institut de Chimie de Strasbourg (France).

III.5.7 Caractéristiques de l'appareil de spectroscopie de masse

Les spectres de masse seront réalisés grâce à la spectrométrie de masse à impact électronique (ESI) réalisée sur un appareil Bruker Daltonics Data Anaysis 3.1 au niveau de l'ECPM de Strasbourg (France).

III.5.8 Caractéristiques de l'appareil de résonance magnétique

Les spectres RMN¹H et RMN¹³C ont été réalisés sur un appareil BRUKER 500 MHz, au niveau du service commun de l'ECPM de Strasbourg (France), en utilisant le DMSO_d comme solvant et le (TMS) comme référence interne. Les déplacements chimiques δ sont en ppm.

III.6 Voltampérométrie cyclique

III.6.1 Dispositif expérimental

L'étude des propriétés électrochimiques du ligand et de ses complexes a été effectuée par voltampérométrie cyclique dans une cellule en verre PYREX à double parois (figure III-7) thermostatée à 25°C sous atmosphère inerte assuré par l'azote qui sert à chasser l'oxygène gazeux qui pourrait être électro actif.

Cette cellule est munie d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes : électrode de travail (E_t), contre électrode ou électrode auxiliaire (E_{aux}) et électrode de référence (E_{ref}). L'enregistrement des courbes intensité-potentiel est assuré par un potentiostat type Voltalab® PGZ 301 DYNAMIC-EIS VOLTAMETRY assisté par un ordinateur.

* Nature des trois électrodes

- Electrode de travail en Pt.
- Electrode auxiliaire (contre électrode) fil de platine.
- Electrode de référence au calomel saturée en KCl (E.C.S).



Fig. III.9 : cellule électrochimique.

III.6.2 Solvant utilisé pour l'étude électrochimique

Nos expériences nécessitent que le milieu formé par le sel support présente un domaine d'électroactivité le plus large possible et une bonne conductivité. Dans le domaine requis pour l'étude, le solvant doit être électroinactif, il doit avoir une stabilité thermique et solubiliser les espèces électroactives ainsi que le sel support. On a utilisé comme solvant organique le diméthylformamide (DMF) qui est conservé sur tamis moléculaire.

III.7 Etude bactériologique

III.7.1 Préparation des milieux de culture

a) Préparation du milieu Mueller Hinton :

Dissoudre 38g de gélose Mueller Hinton dans un litre d'eau distillé, les faire bouillir avec agitation jusqu'à dissolution complète, ensuite les mettre dans l'autoclave pendant 15min à 121°C, le pH doit être de 7.3. Si nécessaire après refroidissement à 45-50°C, ajouter 5 à 10% de sang défibriné coulé en boîtes.

b) Préparation de la gélose nutritive :

Dissoudre 38g de gélose nutritive dans un litre d'eau distillé, les mettre dans l'autoclave pendant 15min à 121°C et à $\text{pH}=7.3 \pm 0.2$.

III.7.2 Culture, identification et isolement des souches

A côté d'un bec Bunsen, on a introduit une petite quantité de la bactérie à l'aide d'une hanse de platine, la mettre dans un tube contenant de l'eau physiologique. Agiter vigoureusement pour troubler la suspension bactérienne et à l'aide d'une pipette pasteur, ensemer en stries à 3 reprises les entérobactéries sur toute la surface des boîtes de Pétrie contenant le milieu de Mueller Hinton. Laisser sécher les boîtes pendant quelques minutes à l'étuve à 44°C puis les incubé dans une étuve à 37°C pendant 24heures.

III.7.3 Préparation des dilutions du ligand et de ses complexes métalliques

Le ligand et ses complexes de Ni, de Cd et de Co sont dissous dans le DMSO. Les tests antibactériens ont été effectués à différentes concentrations : 30, 5, 20 et 3.5µg/ml.

III.7.4 Protocole d'évaluation de l'activité antibactérienne : test de sensibilité

L'évaluation de l'activité antibactérienne du ligand ainsi que celle de ses complexes métalliques a été étudiée à l'égard de cinq souches d'entérobactéries : *Escherichia Coli*, les *Staphylocoques*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas*, et *Entérocoque faecalis*, par la méthode de diffusion en gélose dite méthode de diffusion de disque.

a) Préparation de l'inoculum

L'inoculum consiste à prélever une colonie de bactérie choisie, la transvaser dans un tube contenant 9ml d'eau physiologique : émulsionner les colonies sur le bord du tube ensuite agiter, mesurer sa densité optique et l'ajuster à celle de l'étalon 0.5Mac Ferland ($0.20 \leq d.o \leq 0.25$) en y ajoutant soit un fragment de colonie soit de l'eau physiologique. Les tubes (tube de l'inoculum et celui de l'étalon de 0.5Mac Ferland) doivent être de même type, placés côte à côte et éclairés de la même façon.

b) Ensemencement des boîtes et disposition des disques

Dans la zone septique du bec Bunsen, à partir d'une culture pure de 24h sur le milieu adéquat, on racle à l'aide d'une hanse de platine quelques colonies bien isolées et identiques de chacune des souches bactériennes à tester. Décharger l'hanses dans un tube stérile contenant 9ml d'eau physiologique, de laquelle on prélève une quantité pour l'ensemencer sur les boîtes de Pétri contenant le milieu Mueller Hinton, éliminer l'excès d'inoculum et laisser sécher les boîtes pendant quelques minutes dans une étuve à 44°C.

Disposer les disques d'ATB et ceux du papier Wattman à l'aide d'une paire de pinces stériles. Respecter la distance de 25 à 30mm entre les disques. Appuyer doucement sur chaque disque pour assurer un contact uniforme avec le milieu. Imbiber les disques en papier Wattman de 5µl de solution diluée du ligand et de ses complexes à l'aide d'une micropipette. Les disques de Wattman imprégnés de DMSO et déposés sur la surface de gélose servent de témoin. Mettre les boîtes à incuber à 37°C dans les 30min qui suivent la préparation pendant 18h à 24h.

Pour la méthode des puits, c'est le même protocole expérimental que celle des disques à la seule différence qu'au lieu d'utiliser des disques imbibés on utilise des puits qu'on remplit avec la solution à étudier.

c) Lecture des antibiogrammes

Faire la lecture le lendemain, mesurer et noter le diamètre de chaque inhibition en mm à l'aide d'un pied à coulisse. Cette mesure est réalisée en dessous de la boîte de Pétri. Les résultats sont interprétés en fonction des diamètres critiques en les comparant à ceux des résultats de l'ATB.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV Résultat et discussions

❖ Structures possibles

Au vu de la difficulté stéréochimique de notre ligand, nous sommes tenus de choisir une structure basée essentiellement sur la stabilité de notre molécule. Ainsi les substituants de la double liaison imine $C=N$ doivent être les plus éloignés possibles, d'où retenir la configuration géométrique E (trans).

Afin de favoriser la complexation et réduire sa cavité, il est recommandé de rapprocher les sites donneurs les uns des autres par rotation de la liaison N-CS et ramener ainsi le soufre vers le bas de la molécule.

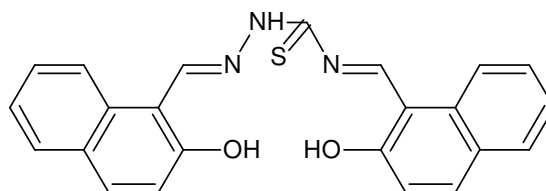


Schéma. IV.1 : Structure possible du ligand.

IV.1 Résultats spectroscopiques

IV.1.1 Résultats de la spectroscopie UV-visible

➤ Spectre UV-visible du ligand ($C_{23}H_{17}N_3O_2S$)

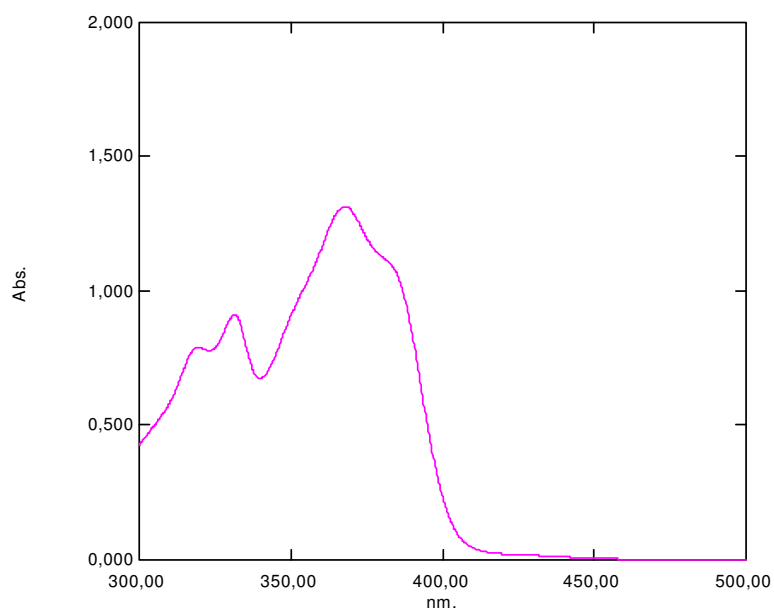


Fig. IV.1 : Spectre électronique du ligand (L).

Le spectre électronique UV-visible présente un épaulement d'une absorbance A de 0.968 à 319.15nm et deux bandes d'absorption, l'une faible à 330.99nm et l'autre d'une absorbance maximale A de 1.478 à 367.61 nm.

➤ **Spectre UV-visible du complexe de nickel ($C_{23}H_{17}N_3O_2S$ ($NiCl_2$))**

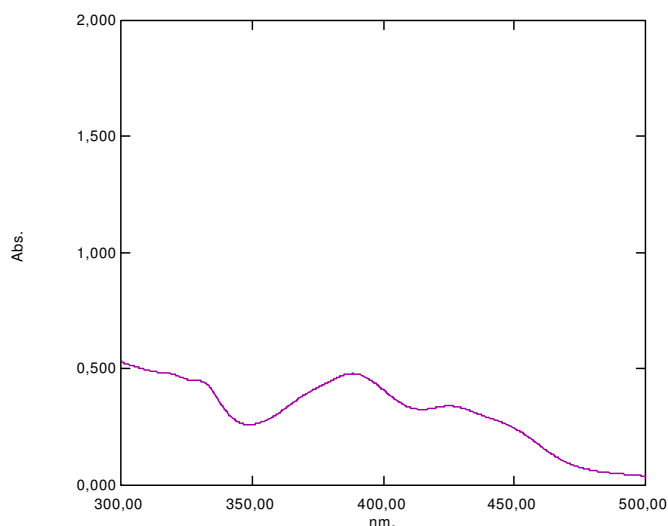


Fig. IV.2 : Spectre électronique du complexe Ni-L.

Le spectre UV-visible du complexe de Nickel présente une allure tout à fait différente de celle du ligand, ce qui laisse présager une forte complexation du métal. On observe une absorbance maximale A de 0.488 à λ_{max} = 388.23nm. Par rapport au ligand, on observe qu'il y a une diminution de l'absorbance (effet **hypochrome**) et un déplacement **batochrome** de 20 nm. Ce phénomène explique qu'une complexation importante a bien eu lieu.

➤ **Spectre UV-visible du complexe de cobalt ($C_{23}H_{17}N_3O_2S$ ($CoCl_2$))**

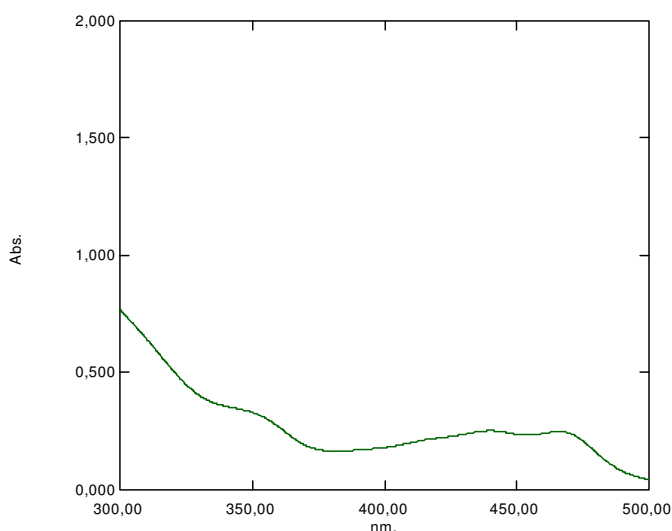


Fig. IV.3 : Spectre électronique du complexe Co-L.

Le spectre UV-visible du complexe de cobalt présente une longueur d'onde distincte à $\lambda_{\max} = 349.80$ nm (effet **hypsochrome**) et d'une absorbance de 0.354 (effet **hypochrome**). A partir de ces valeurs on peut dire que lorsqu'on passe du ligand au complexe, il y a un déplacement des bandes vers des énergies plus faibles en raison de la forte complexation du métal au ligand. Ce phénomène est attribué en fait à la forte conjugaison qui apparaît après la complexation de l'ion métallique qui joue le rôle d'un pont assurant la jonction de la conjugaison entre les deux noyaux aromatiques. Cette valeur de λ_{\max} est donc en accord avec la complexation.

➤ **Spectre UV-visible du complexe de cadmium ($C_{23}H_{17}N_3O_2S$ ($CdCl_2$))**

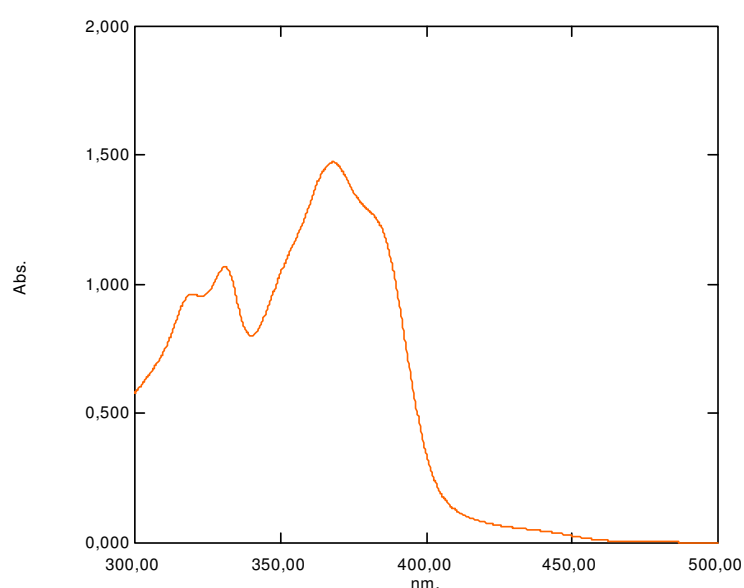
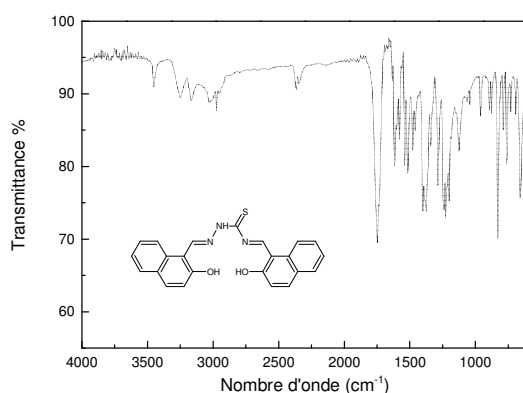


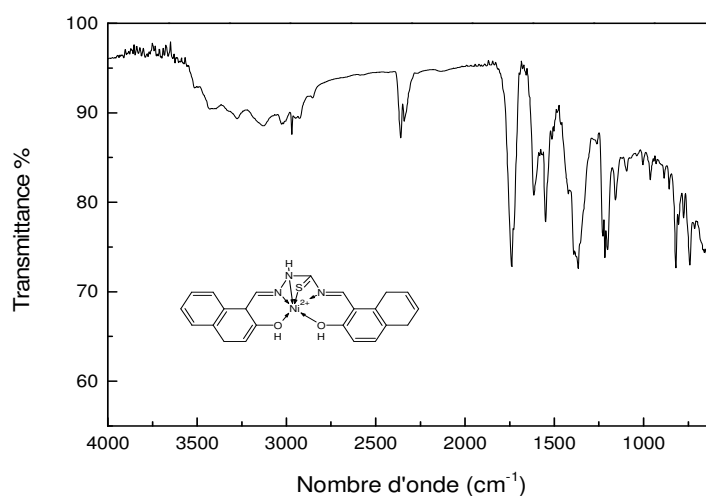
Fig. IV.4 : Spectre électronique du complexe Cd-L.

Le spectre UV-visible du complexe de cadmium présente une longueur d'onde à $\lambda_{\max} = 368.14$ nm proche de celle du ligand $\lambda_{\max} = 367.61$ nm et d'une absorbance de 1.470 proche de celle du ligand 1.478. La variation est donc insignifiante ce qui laisse penser à une très faible complexation.

IV.1.2 Résultats de la spectroscopie infrarouge (IR)

➤ Spectre infrarouge du ligand ($C_{23}H_{17}N_3O_2S$)**Fig.IV.5:** Spectre IR du ligand (L).

Le spectre infrarouge du ligand montre nettement la présence d'une bande fine à 3451cm^{-1} correspondant au groupement OH phénolique, une bande à 3166cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation du N-H secondaire et deux bandes visibles à 1739cm^{-1} et 1608cm^{-1} pouvant être associées aux deux fonctions imines C=N de notre ligand non équivalentes du fait que la structure du ligand n'est pas symétrique et enfin une bande entre 800 et 900cm^{-1} qui peut correspondre au groupement thio C=S.

➤ Spectre infrarouge du complexe de nickel ($C_{23}H_{17}N_3O_2S(NiCl_2)$)**Fig.IV.6 :** Spectre IR du complexe (Ni-L).

En comparaison avec le spectre du ligand, le spectre IR du complexe Ni-L montre le maintien de la bande fine à 3434cm^{-1} correspondant à la fonction alcool et la bande à 3139cm^{-1} de N-H secondaire mais légèrement décalé en raison du nouvel environnement engendré par la fixation du métal par le ligand. A noter l'apparition d'une nouvelle bande à 600cm^{-1} relative à la formation de la nouvelle liaison S-M avec le maintien de la fonction C=S à 850cm^{-1} . A signalé la présence des deux fonctions imines à 1742 cm^{-1} respectivement à 1612 cm^{-1} , ce qui présage un complexe mononucléaire M-L. Cependant, un deuxième métal peut être incorporé dans la cavité entre le soufre, l'oxygène et l'azote de la deuxième moitié de la molécule, ainsi mon complexe serait probablement binucléaire M-L-M.

➤ **Spectre infrarouge du complexe de cobalt ($\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (CoCl_2))**

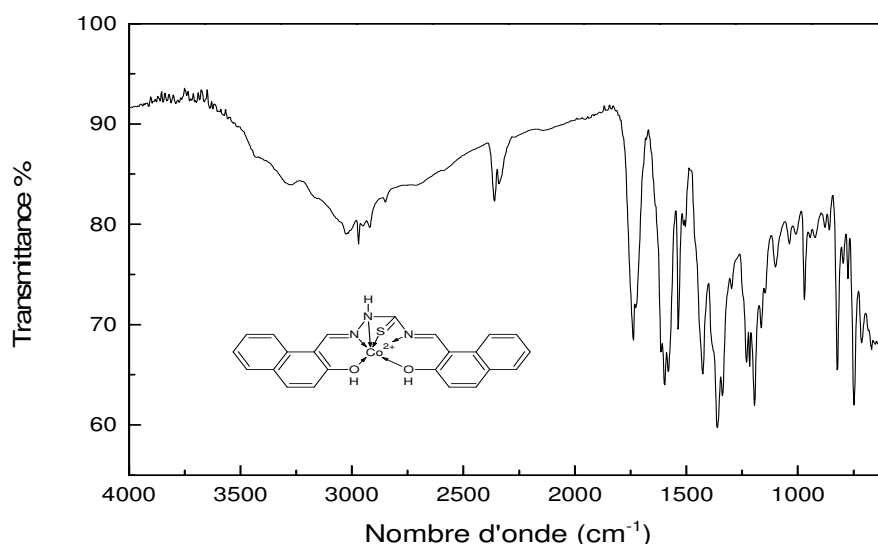


Fig.IV.7 : Spectre IR du complexe (Co-L).

Le spectre IR du complexe Co-L indique la présence de la bande fine à 3430cm^{-1} correspondant à la fonction alcool ainsi que la bande à 3286cm^{-1} du N-H secondaire toutefois légèrement décalées en raison de l'incorporation du cobalt au ligand. A noter l'apparition d'une nouvelle bande à 620cm^{-1} relative à la formation de la nouvelle liaison S-M avec le maintien de la fonction C=S à 830cm^{-1} , ce qui donne un complexe stable M-L. La présence des deux fonctions imines à 1737 cm^{-1} respectivement à 1596 cm^{-1} peut engendrer la fixation d'un deuxième métal pour obtenir un complexe bimétallique M-L-M dans la cavité entre le soufre, l'oxygène et l'azote de la molécule.

➤ Spectre infrarouge du complexe de cadmium ($C_{23}H_{17}N_3O_2S$ ($CdCl_2$))

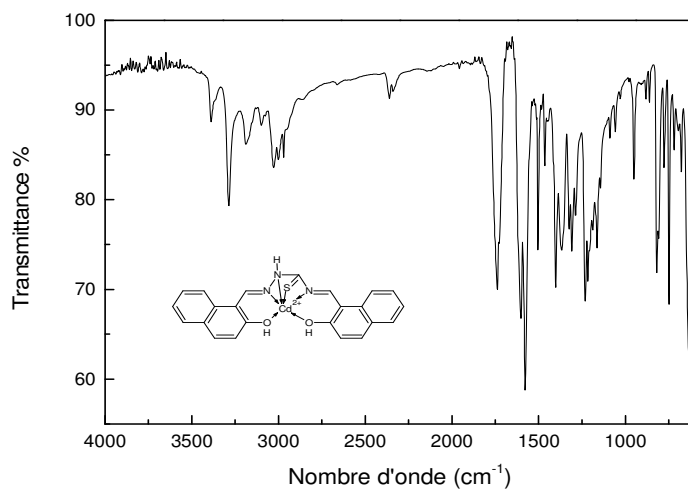


Fig.IV.8 : Spectre IR du complexe (Cd-L).

Le spectre infrarouge du complexe de cadmium présente une bande fine à 3389 cm^{-1} proche de celle du ligand correspond au groupement OH phénolique et une à 3288 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation du N-H secondaire. Deux bandes visibles à 1737 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} peuvent être associées aux deux fonctions imines C=N de notre complexe proche de celle du ligand ainsi qu'une bande entre 750 et 636 cm^{-1} qui peut correspondre au groupement thio C=S. Toutefois, la variation est insignifiante ce qui laisse penser à une très faible complexation.

Le noyau naphthalène dispose de liaisons C-H aromatiques différents par rapport à leurs positions ainsi que de leurs environnements.

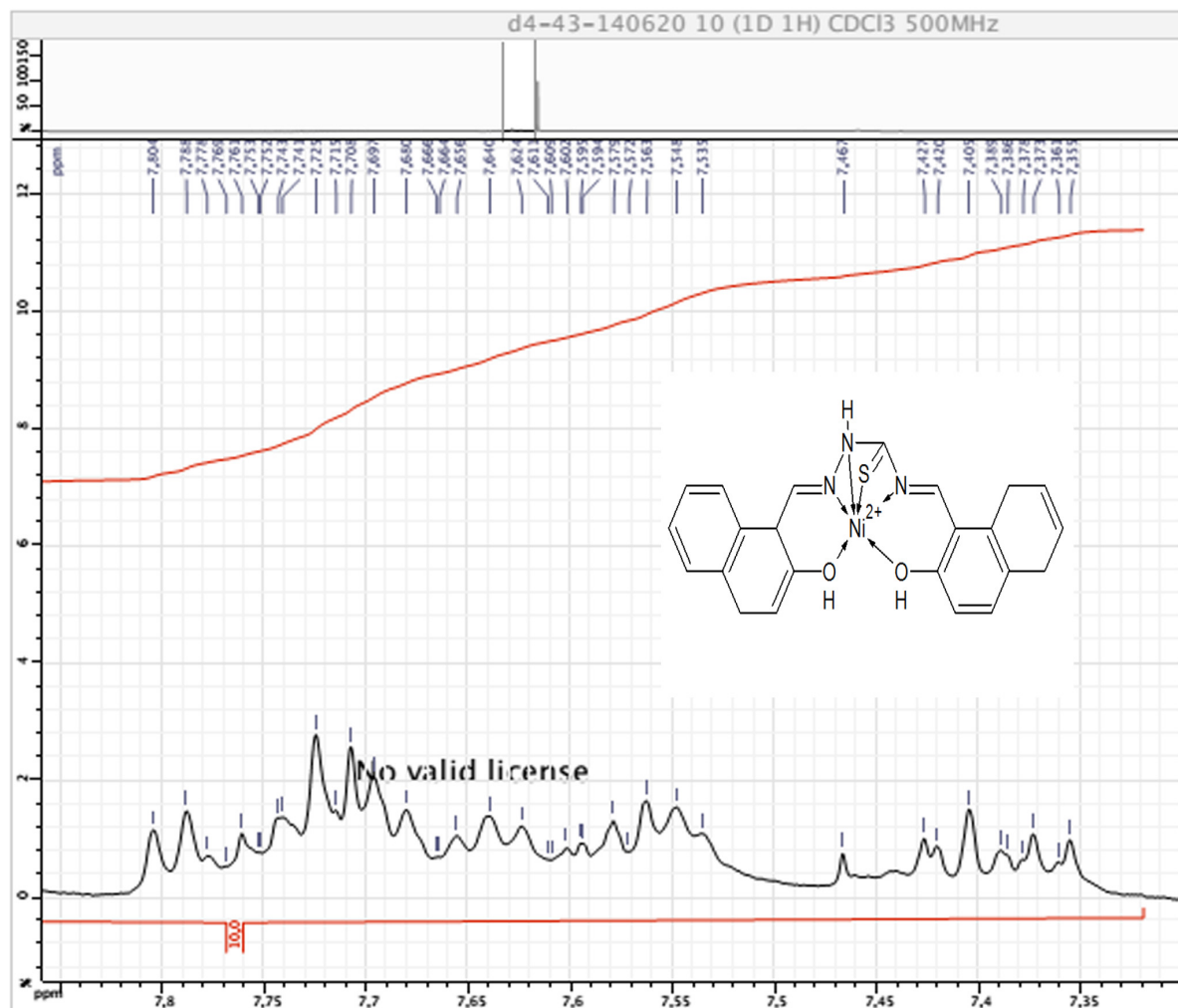
Ainsi si pour leur attribuer les pics correspondants dans le spectre RMN ^1H , on doit numéroter les noyaux à partir du carbone aromatique portant le groupement thiamide en position 1, celui portant la fonction OH en position 2 et ainsi de suite le long des noyaux aromatiques selon les aiguilles d'une montre. Le proton de H-C=N est noté 9, celui de N-H noté 10 et enfin les 2 protons de la fonction amine primaire NH_2 , notés respectivement 11 et 12.

Nous remarquons que les protons H6 et H7 sont équivalents et seront signalés par des doublets dédoublés donc sous la forme de 2 quadruplets que l'on observe à 7,4 et 7,6 ppm.

Les protons H4, H5 et H8 sous forme de doublets respectivement à 7,95, 7.7 et 6.9 ppm et H3 avec un doublet à 8ppm mais déblindé en raison de son voisinage.

Le proton H2 de la fonction alcool serait vu vers 12ppm, que l'on observe pas en raison du domaine de déplacement chimique restreint exploité dans le spectre enregistré.

Enfin, les deux protons H de la fonction amine primaire NH_2 , celui de la fonction amine secondaire NH et celui de la fonction imine H-C=N- sont signalés tous les quatre par des singulets mais ne sont pas identiques vu leurs environnements différents.

➤ Spectre RMN ^1H du complexe de nickel**Fig.IV.10: Spectre RMN du complexe Ni-L**

Pour le complexe Ni-L, le spectre montre toujours la présence des quadruplets des protons H6 et H7 vers 7.4 et 7.6 ppm, déplacements non influencés en raison de leur éloignement du site complexé.

Des doublets correspondants aux protons H5 et H8 légèrement déblindés à 8 et 8.1 ppm ainsi que celui du H3 signalé par un déplacement de 8 à 8.15 ppm.

Pour les deux protons de la fonction amine primaire, ils sont toujours présents à leurs positions respectives, celui de l'amine secondaire N-H a disparu en raison de son remplacement par la liaison métallique créée lors de la complexation alors que le proton de la fonction imine subsiste mais légèrement déblindé vu sa proximité du site de complexation.

IV.3 Résultats de l'analyse électrochimique

Avant de procéder à l'analyse électrochimique de nos produits, nous avons été amenés à tracer la courbe d'essai à blanc de l'électrolyte support (TBAP) et du solvant (DMF) pour déterminer le domaine de travail ou d'électroactivité.

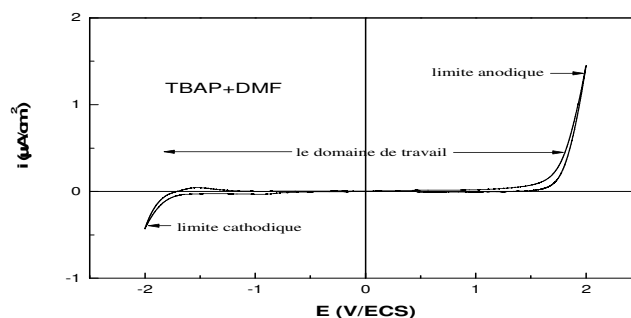


Fig.IV.11 : Voltammogramme de l'essai à blanc.

*Interprétation des voltammogrammes

Pour le ligand L :

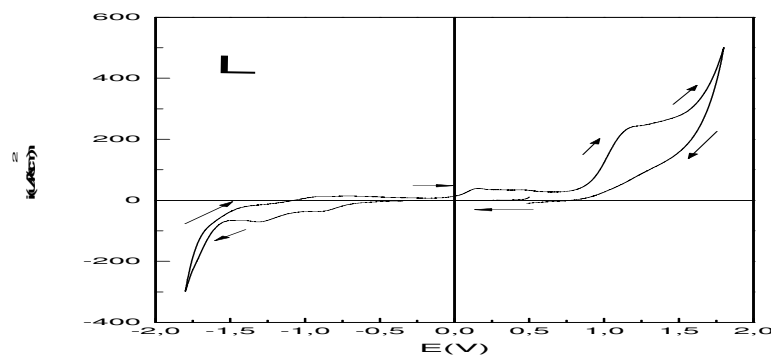
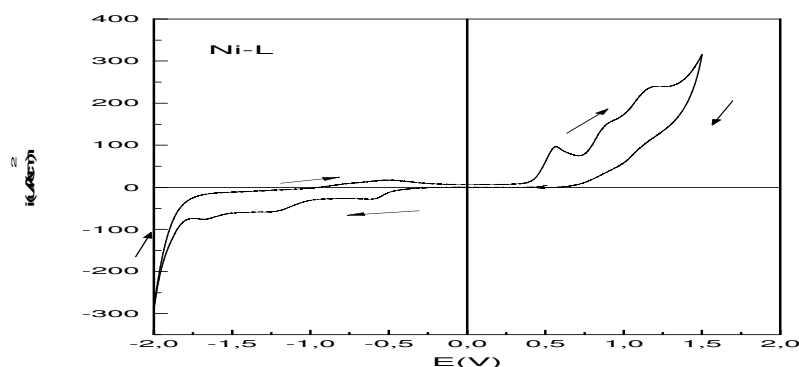


Fig. IV.12 : Voltammogramme du ligand.

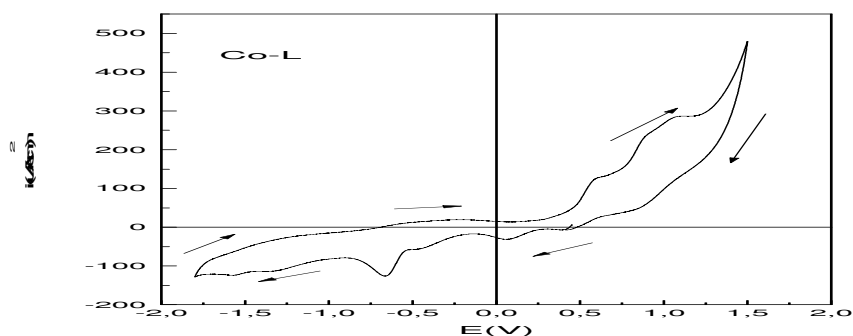
Le voltammogramme du ligand (L) présente 2 pics de réduction à -1,29V/ECS et -0,86V/ECS et 3 pics d'oxydation aux -0,85V/ECS, 0,15V/ECS et 1,16V/ECS cette vague d'oxydation irréversible peut être attribuée à la formation d'un radical cation (perte d'un électron sur le doublet non liant de l'atome d'azote amine du groupement NH) ^[58-59].

On remarque, au potentiel égal à 0,07 V, un faible pic cathodique (balayage retour) qui est associé au pic anodique (1 V) du balayage aller.

Pour le complexe L-Ni :**Fig. IV.13 :** Voltammogramme du complexe de nickel (L-Ni).

Il est important de noter que le voltammogramme du complexe L-Ni présente l'apparition d'un nouveau couple redox réversible correspondant au système (Ni^I/Ni^{II}) à -0,52V/ECS et -0,63V/ECS respectivement.

On note que le complexe présente deux sites de chélation (système binucléaire) c'est pourquoi on observe deux nouveaux pics d'oxydation à +0,56V/ECS et +0,88V/ECS correspondants à l'oxydation du Nickel(II) en Nickel(III) des deux cations chélatés. Cette différence de potentiel est probablement due au remplacement du phényle par le fragment naphthyle ce qui entraîne une augmentation dans le caractère aromatique. Cette augmentation de ce paramètre est suffisante pour produire un tel déplacement observé du potentiel formel. La densité électronique au niveau du métal central augmente également lorsque le caractère aromatique est plus important. Le grand écart entre les potentiels ainsi que la différence des deux courants correspondants nous permet d'avancer que le processus en question est irréversible.

Pour le complexe L-Co :**Fig. IV.14 :** Voltammogramme du complexe de cobalt (L-Co).

Contrairement au complexe de Nickel, le complexe de Co présente un voltamogramme avec apparition de deux nouveaux systèmes Ox/Red à +0,88/+0,82V/ECS et +0,59/+0,45 V/ECS, ce qui correspond au deux centres métalliques du complexe binucléaire. Cette différence est due à la densité électronique au niveau du métal central adjacent du groupement naphthyl qui le rend difficilement oxydable contrairement au nickel adjacent du benzène.

Il est important de noter que les deux couples redox des deux Nickel sont nettement clairs aux potentiels -0,21/-0,47V/ECS et -0,7/-0,86 V/ECS correspondants au système $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$, avec l'apparition d'un nouveau pic à -1,57V/ECS et le déplacement du pic du ligand de -1,29 V/ECS à -1,34 V/ECS.

Pour le complexe L-Cd :

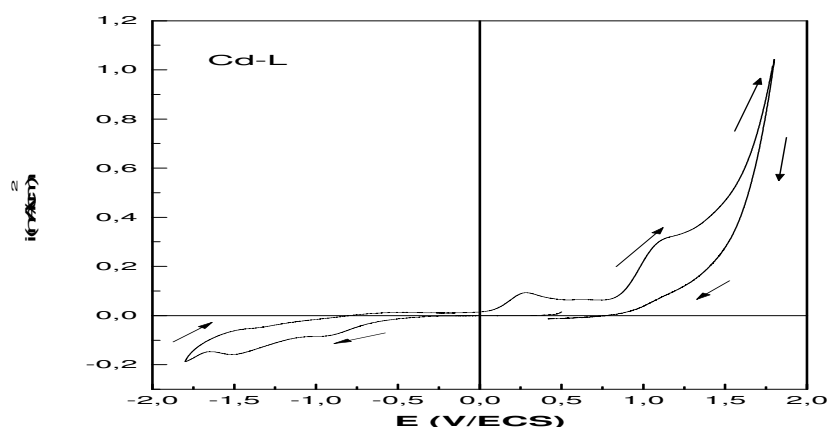


Fig. IV.15 : Voltamogramme du complexe de cadmium (L-Cd).

On note un léger changement du voltamogramme avec le déplacement du pic du ligand de -1,29V/ECS à -1,5V/ECS et l'apparition d'un petit pic d'oxydation à +0,6V/ECS confirmant ainsi la difficulté de complexation du Cd.

Remarque :

L'allure des voltamogrammes obtenus d'une part pour notre ligand seul et d'autre part pour leurs complexes métalliques, montre qu'une complexation a bien eu lieu au regard des différences constatées sauf avec le cadmium. A savoir que le domaine d'électro-activité allant de -2 à +2V avec une vitesse de balayage de 100mV/s donne une explication sur le comportement électrochimique de ces espèces.

IV.4 Résultats d'analyse bactériologique et effet thérapeutique

L'activité antibactérienne des complexes du ligand avec différents métaux a été étudiée par la méthode des disques et la méthode des puits.

IV.4.1 Méthode des disques

Pour la méthode des disques, les résultats obtenus révèlent que l'utilisation du ligand seul n'a aucun effet sur le développement des bactéries. Une inhibition totale du développement de *Staphylococcus* et *Pseudomonas* a été obtenue avec le complexe Ni-L, Cd-L et Co-L. En plus de ces résultats, des zones d'inhibition de 19 et 23 mm ont été obtenues à l'égard d'*Enterococcus* et *Bacillus* en utilisant le complexe Ni-L. Ces zones d'inhibition deviennent avec le complexe Cd-L, de 20, 21 et 23 mm à l'égard de *Bacillus*, *Escherichia coli* et *Enterococcus* respectivement. Par contre pour Co-L les zones d'inhibition sont de 12 mm à l'égard de ces trois bactéries.

Tableau IV.1 : Résultats obtenus par la méthode des disques.

T- : DMSO.

T+ : L'antibiotique Pénicilline G.

	Concentration (µg/ml)	Diamètre d'inhibition en mm <i>Escherichia coli</i>	Diamètre d'inhibition en mm <i>Staphylococcus</i>	Diamètre d'inhibition en mm <i>Enterococcus</i>	Diamètre d'inhibition en mm <i>Pseudomonas</i>	Diamètre d'inhibition en mm <i>Bacillus</i>
L	30	-	-	-	-	-
L-Ni	5	2	Inhibition totale	19	Inhibition totale	23
L-Cd	20	21	Inhibition totale	23	Inhibition totale	20
L-Co	3.5	12	Inhibition totale	12	Inhibition totale	12
T-		-	-	-	-	-
T+		20	-	17	-	10

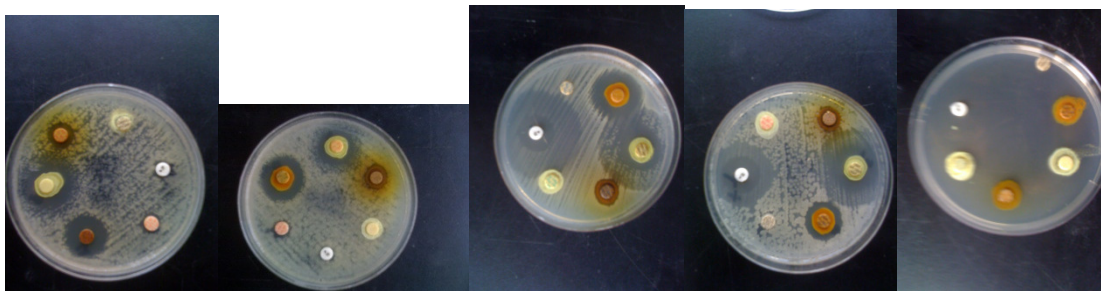


Image. IV.1 :Activité antibactérienne du ligand et de ses complexes métalliques par la méthode des disques.

IV.4.2 Méthode des puits

Pour la méthode des puits, les différents complexes ont inhibé le développement des bactéries testées. Pour notre ligand et ses complexes, les résultats obtenus sont différents entre les deux méthodes (voir tableaux).

Tableau IV.2 : Résultats obtenues par la méthode des puits.

	Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	<i>Escherichiacoli</i>	<i>Staphylococcus</i>	<i>Enterococcus</i>	<i>Pseudomonas</i>	<i>Bacillus</i>
L	30	-	-	-	-	-
L-Ni	5	14	17	15	13	21
L-Cd	20	16	17	12	17	15
L-Co	3.5	21	-	-	-	6
T-		-	-	-	-	-
T+		30	37	18	25	-

T- : DMSO.

T+ : L'antibiotique Oxacilline.

Dans le cas de Ni-L, une inhibition complète a été constatée avec la méthode des disques obtenue contre *Staphylococcus* et *Pseudomonas*, par contre pour la méthode des puits les zones d'inhibition n'étaient que 17 et 13 mm avec les mêmes bactéries. Pour les autres souches bactériennes on peut dire que les résultats sont proches à l'exception de Ni-Loù le diamètre d'inhibition n'était que de 2 mm contre *Escherichia coli* pour la méthode des disques.



Image. IV.2 : Activité antibactérienne du ligand et de ses complexes métalliques par la méthode des puits.

Cette différence entre les résultats a été observée pour le Cd-Lchez toutes les souches bactériennes testées. Dans le cas du Co-L cette différence est plus prononcée, il n'a inhibé qu'une seule bactérie en l'occurrence (*Escherichiacoli*) avec un diamètre de 21 mm dans le cas de la méthode des puits.

Cette différence d'effet entre les différents complexes dans les deux méthodes, peut être expliquée par le fait que la diffusion des complexes est meilleure dans le cas de la méthode des disques.

D'une façon générale on peut dire que les complexes testés ont un effet inhibiteur sur la croissance des bactéries, soit total, soit bon pour un diamètre $\Phi=30\text{mm}$, soit modéré, avec des diamètres compris entre 17 et 30 mm et un effet légèrement inhibiteur pour les bactéries avec des zones d'inhibition entre 10 et 16 mm^[54,55, 56, 57].

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le présent travail de recherche m'a permis :

- ❖ De me familiariser aux techniques de synthèse et aux méthodes de séparation et de purification par la synthèse du ligand « base de Schiff » et de ses complexes avec les métaux de transition Ni, Co et Cd.
- ❖ D'exploiter les résultats obtenus par les différentes techniques spectrophotométriques, électrochimiques et biologiques.
- ❖ D'identifier les produits obtenus.
- ❖ De déterminer leur utilité dans les applications pratiques.

Notre synthèse a consisté donc à la préparation du ligand L par la condensation de la thiosemicarbazide sur le 2-hydroxy-1-naphtaldehyde et ensuite celle de ses complexes de nickel, de cobalt et de cadmium.

Les données physicochimiques montrent une différence de propriétés spectroscopiques entre le ligand et ses complexes métalliques due à la formation de nouvelles liaisons entre le ligand et le cation métallique.

L'étude du comportement électrochimique du ligand base de Schiff et de ses complexes métalliques présente des déplacements du potentiel de réduction et d'oxydation et l'apparition de nouveaux pics après complexation confirmant l'attachement du soufre et de l'azote du groupement imine aux centres métalliques.

L'étude bactériologique de notre ligand et de ses complexes métalliques nous permet de confirmer que les complexes testés ont un effet inhibiteur total parfois modéré sur la croissance des bactéries.

A noter la sélectivité de complexation quelque soit la technique utilisée vis-à-vis du nickel et du cobalt où elle est forte contrairement à celle avec le cadmium où elle est faible voire même insignifiante.

Perspectives : Ces molécules méritent d'être investiguées d'avantage pour d'autres applications notamment dans le domaine médicinal et bio organique.

Références bibliographiques

- [1]. M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, B. Ebrahimi. *Mater. Chem. Phys.* 107 153(2008).
- [2]. Prof. Franzpeter Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de Fribourg Département de Chimie.
- [3]. Garyounic Université Presse Journal de Science et Ses Applications Vol. 2, No. 1, pp 83-90, mars (2008).
- [4]. F. Z. Chiboub Fellah, thèse de doctorat ; Université de Tlemcen ; Algerie, (2008).
- [5]. Karaouzene Gherbi Faïza Khadidja ; thèse de magister ; Université de Tlemcen, (2012).
- [6]. R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 940 (1996).
- [7]. Université de Fribourg, Chimie générale campus virtuel suisse (cvs) copyright (2005).
- [8]. B. F.Watkins, J, R. Behling E. Kariv et L. L. Miller ; *J. An. Chem. Soc*, 97, 3549 (1975).
- [9]. S. Dutta A. Chakratvorty, *Polyhedron* 13, 1811 (1994).
- [10].C. Y. Wong, R. Me Donald, *Inorg. Chem.* 35, 325, (1996).
- [11]. Y. Li, Y. Liu, W. Bu,J. Guo Y. Wang. *Chem. Commun.* 1551 (2000).
- [12]. V. Barda, J. Varquez, F. Lopez, R. santillan, N. Farfan. *Journal of organometalic chemistry* 690, 2351-2357 (2005).
- [13]. R.Manchauda; *Coord. Chem.Rev.* 1, 144 (1995).
- [14]. T. L. Sidall, N. MIyaura J. C. Huffman J. K. Kochi; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1185-1186 (1983).
- [15]. M. S. Ray, R. Bha Hacharya, S. Chaudhui, L. Right. G. Mukhopadhyay. A. Ghosh, *polyhedron* 22, 617-624 (2003).
- [16]. M. Mikuriya A. Kawamori, *Chem. Lette*, 1095 (1995).
- [17]. M. Amirnasr K. J. Schenk S. Meghdani M. Morshedi *Polyhedron* 25, 1967-1970 (2006).
- [18]. L.Salmon Théury E. Rivière J. J. Gerard, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* 762-763 (2003).

- [19]. T. Le Borgne E. Rivière J. Marrot P. Thuéry J. J. Gerard M. Ephritikhine, *Chem, Eur, J*, 8, 773-783 (2002).
- [20]. Jean-louis Burgot chimie analytique et équilibre ionique. Edition octobre (2006).
- [21]. A. Mamahan and R. c. Alberts, *Phys. Rev.* 31, 1909 (1985).
- [22]. M. Gerloch et EC. Constable; Transition metal chemistry Edition VCH; Weinheim, New York, Tokyo, 211 (2000).
- [23]. Physique et chimie de la matière condensée. L'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition. Melle Saida Aicha (2010).
- [24]. A. F. Diaz, K. K. Nanazawa et G. P. Gardini; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 635 (1979).
- [25]. Prof. J.-C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de coordination (2005).
- [26]. Che, C. Huang, J. Metal complexes of chiral binaphthyl Schiff-base ligands and their application in stereoselective organic transformations. *Coord. Chem. Rev.* 242, 97 (2003).
- [27]. [Http://Eduscol.Education.Fr/Rnchimie/Gen_Chim/Triboulet/Rtf/Filtration](http://Eduscol.Education.Fr/Rnchimie/Gen_Chim/Triboulet/Rtf/Filtration).
- [28]. G. BURGOT et J. L. BUGOT; Méthodes instrumentales d'analyses chimiques et applications (2002).
- [29]. [Http://Www.Ac-N Ancy-Metz. Fr / Enseign / Physique/Chim / Chromato01 / Chromate](http://Www.Ac-N Ancy-Metz. Fr / Enseign / Physique/Chim / Chromato01 / Chromate)
- [30]. K. RANDEATH et G. VILLARS ; Chromatographie sur couche mince, (1971).
- [31]. P. Aprino, A. Prevot, J. Serpiner, J. Tranchant, A. Vergnol, P. Witier, Manuel Pratique De Chromatographie En Phase Gazeuse, 4ème Edition, Masson, Paris, (1995).
- [32]. M. CHAVANNE, G. J. BEAUDOIN, FLAMAND. Chimie organique expérimentale, Edition Modulo Belin.
- [33]. Konsler, R. G. Karl, J. Jacobsen, E. N. Cooperative asymmetric Catalysis with Dimeric Salen Complexes. *J. A. Chem. Soc*, 120 10780. (1998).
- [34]. [Http://Eduscol.Education.Fr/Rnchimie/Chi_Org/Viollon/Tp6.Pdf](http://Eduscol.Education.Fr/Rnchimie/Chi_Org/Viollon/Tp6.Pdf).
- [35]. C. Herman; Chimie organique, Edition Dunod, Paris, (1997).

- [36]. Velit. Kasumov, *Spectrochimic Acta*, 451-460 (2001).
- [37]. M. Chavanne, A. Jullien et G. J. Odermato; chimie organique experimentale, (1991).
- [38]. A. J. Bard et L. R. Faulkner; *Electrochimie : méthodes et applications*, Ed Masson, Paris (1983).
- [39]. P. DELAHAY. J. M. *Chem. Soc.* 75, 1190 (1953).
- [40]. Mohammed Essendoubi.; Idetification Et Typage Par Micro Spectroscopie Irtf Des Levures De Genres Candidats D'origine Cliniques. pp 15. 15 -17.18 -31.32-12 Nov (2007)
- [41]. D. R. Browning. *Méthodes spectroscopiques*, Eddition Masson et Cie, Paris, (2000).
- [42]. Francis Rouessac, Annick Rouessac avec la collaboration de Daniel Cruche « Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes » 6^{ème} édition Dunod, Paris, pp 277,278 (2004).
- [43]. D. R. BROWNING. *Méthodes spectroscopiques*, Eddition Masson et Cie, Paris, (1974).
- [44]. Ernest Jones, Hamlet et Œdipe avec Ka préface de Jean Starobinski « Hamlet et Freud », Gallilard 1197 (1948).
- [45]. D. E. Fenton, *Chem. Soc. Rev.* 28, 159 (1999).
- [46]. P.Arnaud, *Chimie organique.*, 17^e édition, © Dunod, (2004).
- [47]. N. Platzer, *Constantes des spectres RMN*, Techniques de l'ingénieur, [K 1005 (1998)].
- [48]. R. M Siverstein, G. C Basler, T. C Morill, *Identification spectrométrique de composés organiques*, De Boeck ©(1998).
- [49]. Etude Du Rôle Du Ligand Axial Cystéine Du Site Actif Du Super Oxyde Réductase Dans La Réactivité Avec Le Super Oxyde Le 03 Décembre (2009)
[Http://Tel.Archivesouvertes.Fr/Docs/00/46/20/79/Pdf/Manuscrit_Emilie_Tremey_](http://Tel.Archivesouvertes.Fr/Docs/00/46/20/79/Pdf/Manuscrit_Emilie_Tremey_).
- [50]. J. Besson et J. Guttan « Manipulation d'Electrochimie. » Edition Masson, (1975).
- [51]. Bernard Tremillon ; « Electrochimie Analytique et réaction en solution » Tome 2, Masson, pp.9, (1993).

- [52]. Abdirisak. A, Armondo Gennaro, Kelio Vianello, *Electro. Chemica. Acta*, 4213-14, 2065, (1997).
- [53]. M.R. Meena et V. Sethi, (1994) et Ela et *al.* (1996).
- [54]. M.R Meena,, and V. Sethi,. Antimicrobial activity of essential oils from spices. *Journal of Food Science Technology*, 31: 68-70 (1994).
- [55]. Ela, M.A., El-Shaer, N.S. and Ghanem N.B. Antimicrobial evaluation and chromatographic analysis of some essential and fixed oils. *Pharmazie*, 51: 993-995.
- [56]. En-Chu Lin and Michael R. Van De Mark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1176 (1982).
- [57]. R. Jain, P. Padmaja, and S. Gupta, *Cand. J. Chem.*, 75, 567 (1997).
- [58]. S.B. Shim, K. Kim, *Tetrahedron Lett.*, 28, 645 (1987).
- [59]. M. Okimoto and T. Chiba, *J. Org. Chem.*, 55, 1070 (1990).

ANNEXES

Liste des schémas

Schéma I.1 : Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

Schéma I.2 : Exemple d'une base de Schiff monodentate.

Schéma I.3 : Exemples de bases de Schiff bidentate.

Schéma I.4 : Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs.

Schéma I.5 : Base de Schiff tridentate (ONO donneurs).

Schéma I.6 : Base de Schiff tridentate (NON donneurs).

Schéma I.7 : Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs).

Schéma I.8 : Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs).

Schéma I.9 : Base de Schiff pentadentate (N₂O₃ donneurs).

Schéma I.10 : Base de Schiff pentadentate (N₃O₂ donneurs).

Schéma I.11 : Base de Schiff hexadentate.

Schéma I.12 : Exemple de complexes polyatomiques.

Schéma III.1 : Procédure prévisionnelle de la synthèse du ligand.

Schéma III.2 : Schéma réactionnel de la synthèse du complexe Ni-L.

Schéma III.3 : Schéma réactionnel de la synthèse du complexe Cd-L.

Schéma III.4 : Schéma réactionnel de la synthèse du complexe Co-L.

Schéma. IV.1 : Structure possible du ligand.

Liste des figures

Fig. II.1 : Schéma du montage.

Fig. II.2 : Le chromatogramme.

Fig. II.3 : Le principe d'UV-Visible.

Fig. II.4 : Dispositif de l'infrarouge.

Fig. II.5 : Appareil RMN (BRUKER 800).

Fig. II.6 : Energie de transition entre deux états de spin en fonction du champ magnétique B.

Fig. II.7 : Schéma dispositif de l'appareil de spectrométrie de masse.

Fig. II.8 : Schéma de montage de la voltampérométrie cyclique.

Fig. III.1 : Dispositif du montage de la synthèse du ligand au reflux.

Fig. III.2 : Aspect du produit final obtenu (ligand).

Fig. III.3 : Dispositif du montage de la synthèse au reflux du complexe de Ni.

Fig. III.4 : Aspect du produit final du complexe de Ni.

Fig. III.5 : Dispositif du montage de la synthèse du complexe de Cd au reflux.

Fig. III.6 : Aspect du produit final du complexe de Cd.

Fig. III.7 : Dispositif du montage de la synthèse du complexe de Co au reflux.

Fig. III.8 : Aspect du produit final du complexe de Co.

Fig. III.9 : Cellule électrochimique.

Fig. IV.1 : Spectre électronique du ligand (L).

Fig. IV.2 : Spectre IR du ligand (L).

Fig. IV.3 : Spectre électronique du complexe Ni-L.

Fig. IV.4 : Spectre IR du complexe (Ni-L).

Fig. IV.5 : Spectre électronique du complexe Co-L.

Fig. IV.6 : Spectre IR du complexe (Co-L).

Fig. IV.7 : Spectre électronique du complexe Cd-L.

Fig. IV.8 : Spectre IR du complexe (Cd-L).

Fig.IV.9: Spectre RMN du ligand

Fig.IV.10: Spectre RMN du complexe de nickel

Fig. IV.11 : Voltamogramme du l'essai à blanc.

Fig. IV.12 : Voltamogramme du ligand.

Fig. IV.13 : Voltamogramme du complexe de nickel (L-Ni).

Fig. IV.14 : Voltamogramme du complexe de cobalt (L-Co).

Fig. IV.15 : Voltamogramme du complexe de cadmium (L-Cd).

Liste des tableaux

Tableau I.1. Propriétés physiques et chimiques des métaux de transition.

Tableau III.1. Propriétés physiques et chimiques des solvants.

Tableau IV.1 : Résultats obtenues par la méthode des disques.

Tableau IV.2 : Résultats obtenues par la méthode des puits.

Liste des images

Image. IV.1 : Activité antibactérienne du ligand et de ses complexes métalliques par la méthode des disques.

Image. IV.2 : Activité antibactérienne du ligand et de ses complexes métalliques par la méthode des puits.

Résumé

Ce travail qui s'inscrit dans le cadre d'une préparation d'un diplôme de Master a pour objectif la synthèse d'un ligand « base de schiff » obtenue par la condensation de la thiosemicarbazide sur le 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde, suivi d'une complexation de ce ligand par les sels des métaux de transition (Ni^{2+} , Co^{2+} , et Cd^{2+}).

Ensuite identifier les composés obtenus par les différentes méthodes d'analyse à savoir l'infrarouge (IR), l'ultraviolet-visible (UV-visible)... . De même une étude de quelques propriétés physiques et électrochimiques, ainsi que l'étude bactériologique en utilisant les souches bactériennes telles que : *Escherichia coli*, *Staphylococcus*, *Enterococcus*, *Pseudomonas*, et *Bacillus* par deux méthodes celle des disques et celle des puits.

Mots clés :

Ligand, Base de Schiff, métaux de transition, synthèse, complexation, caractérisation, activité antibactérienne.

Abstract

This work is part of a preparation of a master's degree aims to synthesise a "Schiff base" obtained by the condensation of thiosemicarbazide with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde ligand, followed by complexation of the ligand of salts of transition metals (Ni^{+2} , Co^{+2} , and Cd^{+2}).

Then identified the compounds obtained by the different methods of analysis to know the infrared (IR), ultraviolet-visible (UV-visible).... Similarly a study of some physical and electrical properties, and using the bacteriological study we tell that the bacterial strains: *Escherichia coli*, *Staphylococcus*, *Enterococcus*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, by two methods (disks and wells).

Keywords:

Ligand, Schiff base, transition metals, synthesis, complexation, characterization, antibacterial activity.