

**RÉPUBLIQUES ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

**FACULTÉ DES SCIENCES**  
**DÉPARTEMENT DE CHIMIE**  
N° : .....



**DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE**  
**FILIERE : CHIMIE**  
**OPTION : SYNTHÈSE ORGANIQUE ET**  
**PRODUITS NATURELS**

**Mémoire présenté pour l'obtention**  
**Du diplôme de Master Académique**

**Par : M<sup>lle</sup> Cherdoud Firouz**

**Intitulé**

**Synthèse et caractérisation des ligands bases**  
**de Schiff et leurs application biologiques**

**Soutenu devant le jury composé de :**

H. SEGHOUANI. ALLIA	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf-M'sila	Présidente
Z. MESSASMA	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf-M'sila	Rapporteuse
N. BENZEGGOUTA	Université M <sup>ed</sup> Boudiaf-M'sila	Examinatrice

**Année universitaire : 2016 /2017**

## **REMERCIEMENTS :**

*Je tiens à remercier DIEU le tout puissant pour toute la volonté et le courage qu'il j'ouvre a offert pour réaliser ce travail.*

*Ce mémoire a été dirigée par **Mme Z. Messasma** enseignante à l'université de M'sila, je tiens à la remercier tout spécialement pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant ce sujet de recherche. Je la remercie également pour ses précieux conseils en me dirigeant tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à **Mme. H. Seghouani. Allia** enseignante à l'université de M'sila, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie chaleureusement **Mme N. Benzeggouta**, enseignante à l'université de M'sila, pour avoir participé avec intérêt à mon jury de mémoire en qualité d'examinatrice.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à*

**Mr. H. Boulegflem, Mr. H. Kheniche, Mr. A. Derradji**

*Un grand merci à mes professeurs et mes collègues de la spécialité chimie Organique de M'sila, Promotion 2017. Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon respect à mon collègue **H. Amira, G. Assim, K. Abderrazak, B. Hadjira** et **Dj. Samia**, qui m'a donné un coup de main et m'a beaucoup aidé.*

*Enfin je veux dire merci à toute ma famille ; surtout à mes parents, mes frères et mes sœurs. Pour leur soutien tout au long de ces années. Soyez assuré de ma profonde gratitude.*

**Cherdoud firouz**

*Dieu, je te remercie.*

*Je tiens à dédier ce travail :*

*À mes parents*

*À Djedi Salah*

*À Djeda Kalthoum*

*À mes frères Abed al Karim, Mohammed*

*À mes sœurs Samiha, Nassira.*

*À mes angles soundous, siradj adin et saif adin, Amir salahe adin*

*À toute ma famille.*

*À tous ceux que j'aime Méro, Jojo, Soso et Dodo.*

*mes cousines Samia, Imane, Malika, Fatima, Khalil, Daoud.*

## ملخص:

ثلاث مركبات تم تحضيرها قاعدة شيف من 1.2-فينيلين-ديامين في وسط كحولي ومعقداتها  $Ni(II)L$  و  $Zn(II)L$ ، تشخيص هذا السند ومعقداته تمت بواسطة طيف فوق البنفسجية وتحت

الحمراء التي استحوذت على استقرار كبير لهذه المعقدات.

قمنا أيضا بدراسة فعاليتهم البيولوجية كالنشاط ضد البكتيريا بتجربتهم على أربع فصائل بكتيرية وضد الفطريات قمنا بالتأكد منها ضد نوعين وكذلك حاولنا تقييم الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة DPPH اقتناص الجذر الحر.

الكلمات المفتاحية : سند قاعدة شيف، المعقدات، الوظائف ضد البكتيريا والفطريات، الوظيفة المضادة للأكسدة

### **Résumé :**

Trois composés sont synthétisés, un ligand base de Schiff à partir de 1,2-phénylène diamine et salicylaldéhyde dans un milieu alcoolique (MeOH) et leurs complexes tétradentates (NNOO) Ni(II)L et Zn(II)L. La caractérisation de ce ligand et leurs complexes a été effectuée par les méthodes spectroscopiques UV-visible et l'IR, ce qui acquiert une grande stabilité aux complexes synthétisés et ceci à cause de la planéité de ces derniers. L'application biologique pour les trois composés tel que l'activité antibactérienne sont testés avec quatre types de bactéries et l'activité antifongique avec un type de champignon et aussi nous avons tenté d'évaluer l'activité antioxydante de ligand et leurs complexes bases de Schiff par la méthode de piégeage de radical libre DPPH<sup>•</sup>.

**Mots clés :** ligand base de Schiff, complexes, activités antibactériennes, antifongiques et aussi antioxydants.

---

**Abstract:**

Three compounds are synthesized, a Schiff base ligand from 1,2-phenylene diamine and salicylaldehyde in an alcoholic medium (MeOH) and their tridentate complexes (NNOO) Ni (II) L and Zn (II) L. The characterization of this ligand and their complexes was carried out by the UV-visible spectroscopy and the IR methods, which acquired a great stability to the synthetic complexes and this because of the flatness of these last ones. The biological application for the three compounds such as antibacterial activity are tested with four types of bacteria and antifungal activity with one type of champion and also we have tried to evaluate the antioxidant activity of ligand and their complex Schiff bases By the free radical trapping method DPPH •

**Key words** :Schiff base ligand, complexes, antibacterial, antifungal and antioxidant activities.

---

**Liste Des Abréviations :**

CN	Le nombre de coordination
M	Métal.
L	Ligand.
C*	Carbone asymétrique.
B12	Vitamine 12
g	Gramme.
mol	Mole.
do	Etat d'oxydation.
K°	kelvin.
C°	Degrés Celsius.
NEV	Nombre d'Electrons de Valence.
NENL	Nombre d'Electrons Non-Liants.
DO	Degrés d'Oxydation.
C	Nombre de coordination.
CCM	Chromatographie sur Couche Mince.
TLC	Thin Layer Chromatography.
Rf	Rapport frontal.
L1	Distance entre la ligne de dépôt et le centre de la tâche.
L2	Distance parcourue par l'éluant.
UV-VIS	Ultraviolette-visible.
IR	Infrarouge.
$\delta$	Longueur d'onde.
T	Transmittance.
$I_0$	Intensité de la lumière.
I	Intensité de la lumière transmise.
A	Absorbance.
$\epsilon$	Coefficient de l'absorption molaire.
C	Concentration molaire.
X	Longueur de la cuve.
MeOH	Méthanol.
DMF	Diméthylformamide.
T <sub>f</sub>	Température de fusion.
DPPH	Diphenyl-picrylhydrazyle.
ZI	Zone d'inhibition.
CMI	Concentration minimal d'inhibition.

## **Liste Des Tableaux :**

<b>Tableau 1 :</b> Classification des complexes.....	<b>11</b>
<b>Tableau 02 :</b> Principales caractéristiques de différents produits.....	<b>35</b>
<b>Tableau 03 :</b> Principales bandes d'absorption dans L'UV/VIS.....	<b>36</b>
<b>Tableau 04 :</b> Principales bandes d'absorption dans l'IR.....	<b>38</b>
<b>Tableau 05 :</b> Résultats de diamètres d'inhibition des ligands bases de Schiff et leurs complexes dans le DMS.....	<b>41</b>

**Liste des figures :**

<b>Figure 01</b> : Complexe d'un ligand chélate.....	<b>3</b>
<b>Figure 02</b> : Complexe avec un ligand ponté (OH).....	<b>3</b>
<b>Figure 03</b> : Complexe avec ligand ambidenté.....	<b>4</b>
<b>Figure 04</b> : Structure d'une base de Schiff.....	<b>4</b>
<b>Figure 05</b> : Base de schiff monodentate .....	<b>5</b>
<b>Figure 06</b> : Base de schiff bidentate(N,N),(O,O).....	<b>5</b>
<b>Figure 07</b> : : Exemple de base de Schiff bidenté de type NO donneur.....	<b>6</b>
<b>Figure 08</b> : Base de schiff tridentate.....	<b>6</b>
<b>Figure 09</b> : Base de Schiff tétradentate.....	<b>6</b>
<b>Figure 10</b> : Base de Schiff polydentate.....	<b>6</b>
<b>Figure 11</b> : Exemple des clusters.....	<b>11</b>
<b>Figure 12</b> : Représentation des formes de NC =2.....	<b>12</b>
<b>Figure 13</b> : Représentation des formes de NC =3.....	<b>12</b>
<b>Figure 14</b> : Représentation des formes de NC =4 tétraédrique.....	<b>13</b>
<b>Figure 15</b> : Représentation des formes de NC =4 plane carrée.....	<b>13</b>
<b>Figure 16</b> : Représentation des formes de NC =5.....	<b>14</b>
<b>Figure 17</b> : Représentation des formes de NC =6.....	<b>14</b>
<b>Figure 18</b> : Chromatographie sur couche mince.....	<b>23</b>
<b>Figure 19</b> : Le migration du solvant.....	<b>23</b>
<b>Figure 20</b> : Montage a reflux.....	<b>32</b>
<b>Figure 21</b> : Les zones d'inhibition de produits synthétises.....	<b>42</b>
<b>Figure 22</b> : Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH.....	<b>43</b>
<b>figure 23</b> : Droite d'étalonnage de l'Acide Ascorbique (Moyenne $\pm$ SD de trois essais).....	<b>44</b>
<b>Figure 24</b> : des courbes d'étalonnage de ligand L et complexe Zn(II).....	<b>45</b>
<b>Figure 25</b> : Concentrations responsables à 50% d'inhibition du radical DPPH• (CI50).....	<b>46</b>

## Liste Des Schémas :

<b>schéma 01</b> : Réaction de formation d'une base de Schiff.....	<b>5</b>
<b>Schéma 02</b> : Structure chimique du radical libre 2,2-diphényl-1-picryl hydrazyl et de sa forme réduite.....	<b>17</b>
<b>Schéma 03</b> : mécanisme de formation de ligand base de schiff tétradente.....	<b>33</b>
<b>Schéma 04</b> : mécanisme de formation de complexe Ni(II) L.....	<b>34</b>
<b>Schéma 05</b> : mécanisme de formation de complexe Zn (II) L.....	<b>35</b>

**Liste Des Spectres :**

**Chapitre III : Protocoles Expérimentaux & Résultats et Discussions**

<b>Spectre 01 : UV/Vis de Ligand H<sub>2</sub>L.....</b>	<b>37</b>
<b>Spectre 02 : UV/Vis de les complexes Zn(II), Ni(II).....</b>	<b>37</b>
<b>Spectre 03 : L' IR de ligand H<sub>2</sub>L.....</b>	<b>38</b>
<b>Spectre 04 :L' IR de complexe Ni(II)L.....</b>	<b>39</b>
<b>Spectre05 : L' IR de complexe Zn(II)L.....</b>	<b>39</b>

**Sommaire :**

Remerciements .....	<i>i</i>
Dédicace .....	<i>ii</i>
Résumé .....	<i>iii</i>
Liste des abréviations .....	<i>vi</i>
Liste des tableaux .....	<i>vii</i>
Liste des figures .....	<i>viii</i>
Liste des schémas .....	<i>ix</i>
Liste des spectres .....	<i>x</i>
<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Partie I : Partie théorique</b>	
<b>Chapitre I : Généralités et rappels bibliographique</b>	
<b>I.1. Généralités sur les ligands</b> .....	<b>2</b>
<b>I.1.a.</b> Définition des ligands .....	<b>2</b>
<b>I.1. b.</b> Classification des Ligands .....	<b>2</b>
<b>I.1. c.</b> Les ligands chélatants .....	<b>2</b>
<b>I.1. d.</b> Les ligands pontants .....	<b>3</b>
<b>I.1. c.</b> Les ligands ambidentés .....	<b>3</b>
<b>I.2. Généralité et historique sur les ligands bases de Schiff</b> .....	<b>4</b>
<b>I.2. a.</b> Définition Bases de Schiff .....	<b>4</b>
<b>I.2.b.</b> Classification des bases de Schiff .....	<b>5</b>
<b>I.2. b.1.</b> Base de Schiff monodétente .....	<b>5</b>
<b>I.2. b.2.</b> Base de Schiff bidentate .....	<b>5</b>
<b>I.2. b.3.</b> Base de Schiff tridentate .....	<b>6</b>
<b>I.2. b.4.</b> Base de Schiff tétradentate.....	<b>6</b>
<b>I.2. b.5.</b> Base de Schiff polydentate .....	<b>6</b>
<b>I.3. Généralités sur les métaux</b> .....	<b>7</b>
<b>I.3. a.</b> Définition des métaux de transition .....	<b>7</b>
<b>I.3.b.</b> Quelques caractéristiques générales des métaux de transition .....	<b>7</b>
<b>I.3. c.</b> Les métaux du bloc d .....	<b>8</b>
<b>I.3. c.1.</b> Zinc .....	<b>8</b>
<b>I.3. c.2.</b> Nickel .....	<b>8</b>
<b>I.3.d.</b> Caractérisation du métal de transition dans les complexes .....	<b>9</b>
<b>I.3. d.1.</b> Nombre d'électrons de valence (NEV) .....	<b>9</b>
<b>I.3. d.2.</b> Nombre d'électrons non-liants (NENL) .....	<b>9</b>
<b>I.3. d.3.</b> Degré d'oxydation (DO).....	<b>10</b>
<b>I.3. d.4.</b> Nombre de coordination(C).....	<b>10</b>
<b>I.4. Généralités sur les complexes de coordination</b> .....	<b>10</b>
<b>I.4.1.</b> Définition d'un complexe .....	<b>10</b>
<b>I.4.2.</b> Types des complexes .....	<b>11</b>
<b>I.4.3.</b> Coordinences et géomètres des complexes .....	<b>12</b>
<b>I.4.4.</b> Factures influençant sur la stabilité d'un complexe .....	<b>14</b>
<b>I.5. Applications biologiques des ligands et des complexes bases de Schiff</b> .....	<b>14</b>
<b>I.5.1.</b> Activité antibactérienne .....	<b>15</b>
<b>I.5.1. a.</b> Définition de la bactérie.....	<b>15</b>
<b>I.5.1. b.</b> Principe de la méthode de diffusion sur milieu gélose.....	<b>15</b>
<b>I.5.1. c.</b> Pourquoi étudier les bactéries.....	<b>16</b>
<b>I.5.2.</b> Antibiotique.....	<b>16</b>
<b>I.5.3.</b> Antibiogramme .....	<b>16</b>

I.5.4. Activité antioxydante .....	17
I.5.4. a. Les antioxydants .....	17
I.5.4. b. Méthodes d'étude de l'activité antioxydant.....	17
<b>Références bibliographies</b>	
<b>Chapitre II : Description des méthodes d'analyses</b>	
<b>II. Les méthodes d'analyse utilisées .....</b>	<b>21</b>
II.1. La chromatographie sur couche mince (CCM) .....	21
II.1. a. Définition .....	21
II.1.b. Principe de la technique .....	21
II.1. c. Principaux éléments utilisés de la CCM .....	22
II.1. d. Rapport frontal .....	23
II.1. e. Application .....	24
II.2. Méthodes physico-chimiques .....	24
II.2.1. Spectroscopie ultraviolette .....	24
II.2.1.a. Définition .....	24
II.2.1. b. Principe et appareillage .....	25
II.2.1.c. Transitions d-d .....	25
II.2.1. d. Application de la spectrométrie UV-Visible .....	25
II.2.1. d.1. Analyse qualitative .....	25
II.2.1. d.2. Analyse quantitative .....	25
II.2.1. f. Les avantages d'UV-visible.....	27
II.2.2. Spectroscopie infrarouge .....	27
II.2.2. a. Définition .....	27
II.2.2. b. Principe et appareillage .....	27
II.2.2. c. Application .....	28
II.2.2. d. Avantages de l'analyse par IR.....	28
<b>Références bibliographies</b>	
<b>Partie II Synthèse, caractérisation et application des complexes métal-base de Schiff</b>	
II.1. Le but.....	31
II.2. Solvants et réactifs.....	31
II.3. Matériels utilisés .....	31
II.4. Appareillage et instrumentation .....	32
II.4.1. La chromatographie sur couche mince .....	32
II.4.2. Le point de fusion .....	32
II.4.3. La spectroscopie ultraviolette .....	33
II.4.4. La spectroscopie infrarouge .....	33
II.5. Synthèse et caractérisation des ligands et des complexes .....	33
II.5.1. Synthèse de ligand (H <sub>2</sub> L) .....	33
II.5.2. Synthèse des complexes bases de Schiff tétradentates .....	34
II.5.2.1. Complexe Ni (II) L.....	34
II.5.2.2. Complexe Zn(II) L.....	34
II.6. Caractérisation physique des différents produits .....	35
II.7. Caractérisations spectrales des complexes .....	36
II.7.1. UV/VIS .....	36
II.7.3. IR .....	37
II.8. Application biologique.....	39
II.8.1. L'activité antibactérienne et antifongique .....	39
II.8.1. a. Matériels .....	40
b. Mode opératoire .....	40
b.1. Préparation des disques.....	40

---

<b>b.2.</b> Préparation de la souche du milieu .....	<b>40</b>
<b>b.3.</b> Préparation de l'inoculum.....	<b>40</b>
<b>b.4.</b> Dépôt des disques .....	<b>41</b>
<b>b.5.</b> Lecture .....	<b>41</b>
<b>b.6.</b> Discussion des résultats .....	<b>43</b>
<b>II.8.2.</b> L'activité antioxydante .....	<b>43</b>
<b>II.8.2. a.</b> Matériels .....	<b>43</b>
<b>b.</b> mode opératoire .....	<b>44</b>
<b>c.</b> Discussion des résultats .....	<b>44</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>48</b>

# *INTRODUCTION*

## Introduction

La chimie des complexes à fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, tels que les bases de Schiff.

Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Ils sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies et en industrie dans la lutte contre la corrosion. Ils peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés aux complexes de Zinc et de Nickel bases de Schiff tétradentates de type NNOO dont l'objectif est de les utiliser comme inhibiteurs (antibactérienne, antifongique et antioxydante).

Notre plan de travail est divisé en deux parties :

- La 1<sup>ère</sup> partie constituée de :
- Le 1<sup>er</sup> chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les bases de Schiff, les complexes, leurs classifications ainsi que les différentes applications biologiques.
- Le 2<sup>ème</sup> chapitre est une approche sur techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de nos ligands et leurs complexes Zn-base de Schiff et Ni-base de Schiff.
- La synthèse chimique des ligands et des complexes correspondants, leurs caractérisations et leurs études des activités biologiques (antibactérienne, antifongique et antioxydante) vient dans la 2<sup>ème</sup> partie.

# *Chapitre I : GENERALITES ET RAPPELS*

## *BIBLIOGRAPHIQUE*

Dans ce chapitre, nous présenterons un rappel théorique sur les différents complexes et les bases de Schiff et un rappel bibliographique sur les principaux travaux et les études concernant la synthèse chimique des ligands des bases de Schiff et leurs complexes avec les ions de métaux de transition de bloc d.

## I.1. Généralités sur Les ligands :

### I.1.a. Définition des ligands :

Les ligands sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, il permet d'attaquer facilement les centres actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone, du groupement carbonyle et les ions des métaux de transition Zn, Cu, Cd, Ni, Co...<sup>[1]</sup>

Ces ligands sont susceptibles d'accepter un transfert électronique du métal vers le ligand puisque qu'ils possèdent des orbitales vacantes **d**, selon les points de fixation avec l'ion métallique c'est-à-dire selon le nombre de sites chélatants ils existe plusieurs types des ligands : mono, bi, tri, tétra ...<sup>[2]</sup>

### I.1. b. Classification des Ligands :

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique. Nous distinguons les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique, et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique. Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- 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 sont moins communs.

### I.1. c. Les ligands chélatants :

les ligands polydentates peuvent donner naissance à un chélate (d'un mot grec signifiant « **pince** ». Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Un exemple est le ligand bidentate éthylénediamine, qui forme un cycle ou un anneau chélatant à cinq atomes lorsque les deux atomes d'azotes sont liés au même atome métallique <sup>[3]</sup>

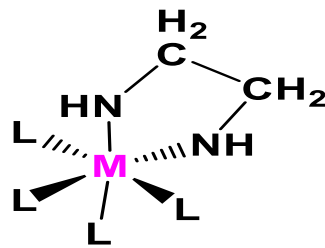


Figure 01 : Complexe d'un ligand chélate

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants.

#### I.1. d. Les ligands pontants :

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Les ligands qui pontent deux centres métalliques sont indiqués par le préfixe  $\mu$ - placé devant le nom du ligand concerné, comme pour le  $\mu$ -oxo-bis (pentaamminechrome (III)). Le ligand hydroxyle fait le pont entre deux cations métalliques [3]

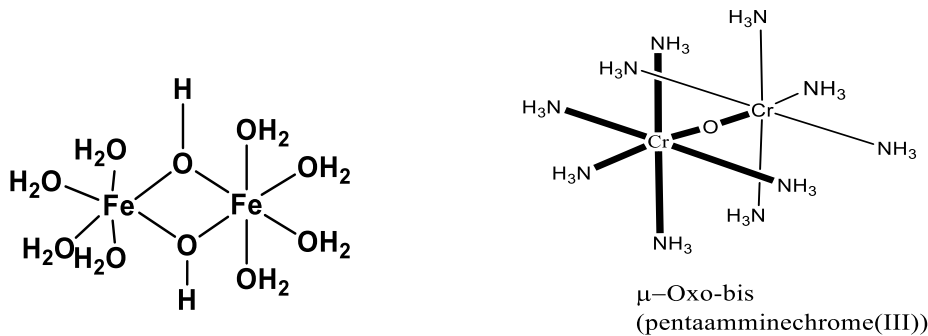
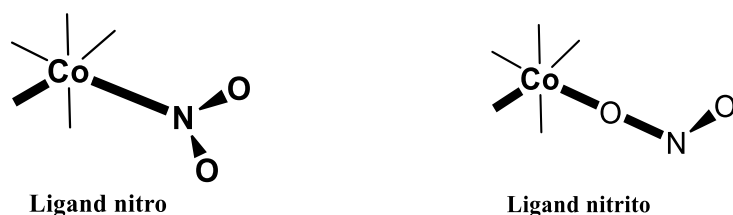


Figure 02 : Complexe avec un ligand ponté (OH)

Les ligands ponts les plus courants sont :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ .

#### I.1.e. Les ligands ambidentés :

Un ligand qui possède plusieurs atomes donneurs est appelé ligand **ambident**, c'est à dire que le ligand a les atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. On peut citer comme exemple  $\text{NO}_2^-$  est un ligand ambident : sous la forme  $\text{M}-\text{NO}_2$ , le ligand est nitro et sous forme  $\text{M}-\text{ONO}$ , il est nitrito [3]



**Figure 03 : Complexe avec ligand ambidenté**

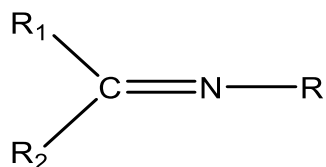
L'existence de ces ligands rend possible l'isomérisation d'enchaînement, dans laquelle un même ligand peut se lier par des atomes différents.

## I.2. Généralité et historique sur les ligands bases de Schiff :

Une grande famille de ligands et complexes de grand intérêt est celle des bases de Schiff qui furent ainsi nommées d'après le nom d'Hugo Schiff, chimiste Allemand (1864).<sup>[4]</sup>

### I.2. a. définition de base de Schiff :

Dans cette définition, base de Schiff est synonyme d'azométhine. D'une façon générale ce type de composé obtenu par la réaction de condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire et conduit une molécule comportant une fonction imine (C=N).



**Figure 04 : Structure d'une base de Schiff**

La figure suivante est représenté le mécanisme de la réaction de synthèse d'une base de Schiff dans le cas général. En effet, une base de Schiff est le produit de la réaction entre une amine primaire et un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de ces bases comme suite :

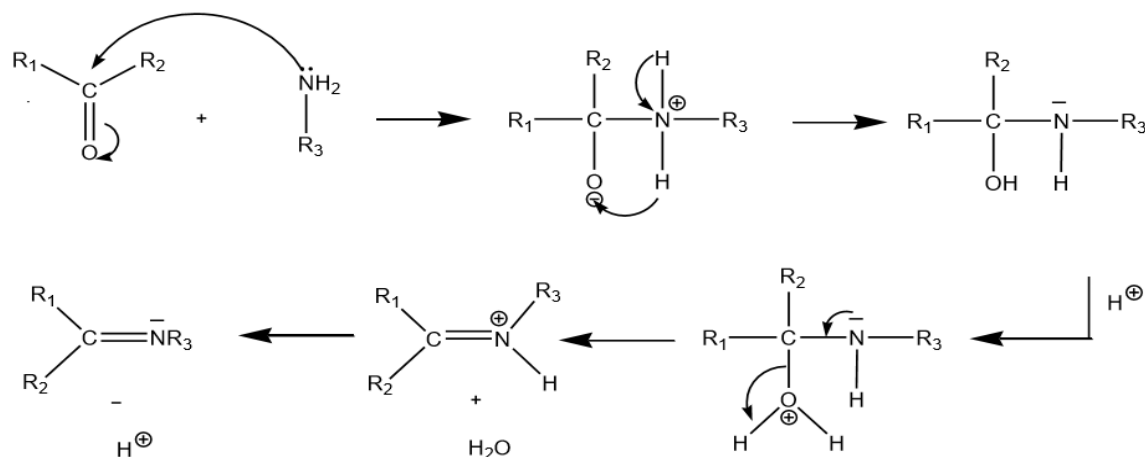


schéma 01 : Réaction de formation d'une base de Schiff [5]

### I.2.b. Classification des bases de Schiff :

Les bases de Schiff sont classées suivant leurs sites de coordination [6] à savoir : monodentates , bidentates , tridentates , tétradentates , pentadentates , comme il est montré sur la figure suivante :

#### I.2.b.1. Base de Schiff monodentate :

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle donne au métal central doublet non liant avec la création d'une liaison

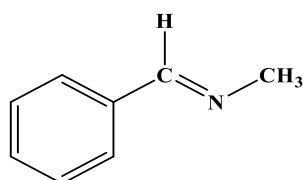


Figure 05 : Base de schiff monodentate

#### I.2. b.2. Base de Schiff bidentate :

Ce type de base Schiff peut exister sous la forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O, O et aussi N, N, tels que le composé suivant :

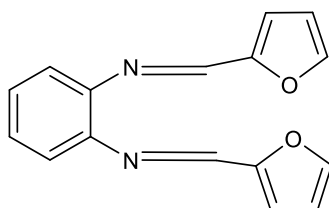
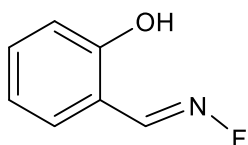


Figure 06 : Exemple de base de Schiff bidenté.

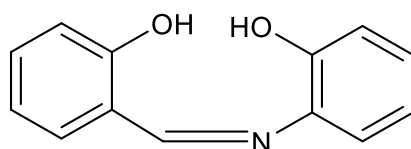
De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N, O donneurs :



**Figure 07** : Exemple de base de Schiff bidenté de type NO donneur

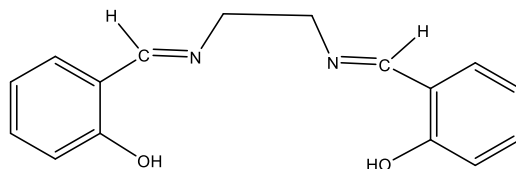
### I.2. b. 3. Base de Schiff tridentate :

les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables.



**Figure 08** : Base de schiff tridenté

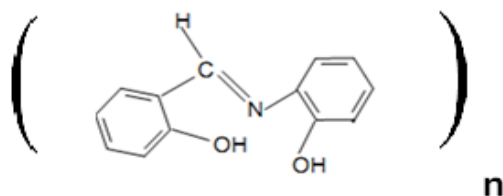
### I.2. b.4. Base de Schiff tétradentate :



**Figure 09** : Base de Schiff tétradentate

### I.2. b.5. Base de Schiff polydentate :

Des ligands à plusieurs dents, qui possèdent plusieurs sites de fixation.



**Figure 10** : Base de Schiff polydentate.

### I.3. Généralités sur les métaux :

tous les éléments électropositifs sont susceptibles de former des complexes de coordination. En pratique les seuls éléments qui nous intéresseront seront les éléments de transition (qui interviennent dans la classification périodique au moment où les orbitales d commencent à être remplies).

#### I.3.a. Définition des métaux de transition :

Dans le tableau périodique, les métaux de transition s'insèrent entre les colon **2** à **13** des éléments représentatifs. Ils correspondent aux groupes **IB** à **VIIB** et comprennent les lanthanides et les actinides, leur configuration électronique externe reste en principe la même avec une orbitale s saturée ; il y a cependant quelques exceptions (Chrome, Cuivre ...) pour lesquelles l'orbitale s n'est occupée que par un seul électron, pour satisfaire la règle de Hund, les couches internes se complètent peu à peu par le remplissage des orbitales **d** par **10** électrons et des orbitales **f** par **14** orbitales. Plusieurs métaux de la plus haute importance technologique ou médicinale et autre domaine, tel que le fer, cuivre, mercure, nickel, cobalt, chrome ... <sup>[7]</sup>

Les métaux de transition et leurs ions forment de nombreux complexes de coordination ; cette propriété importante doit être mise en relation avec la présence d'orbitales d partiellement occupées qui permettent aux atomes et ions d'agir comme accepteurs de liens de coordination, la faible taille des ions des métaux de transition, résultat de la perte des électrons de la couche externe, favorise également la formation de ces complexes <sup>[8]</sup>.

#### I.3.b. Quelques caractéristiques générales des métaux de transition :

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne <sup>[9]</sup> :

- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ce sont malléables et ductiles.
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée par l'air.
- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux des groupes 1 et 2.
- Les métaux du bloc d forment aussi une gamme beaucoup plus étendue de composés de coordination et de composés organométalliques.

### I.3. c. Les métaux du bloc d :

Les métaux de transitions les plus très utilisés dans la synthèse des complexes base de schiff sont : Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Cu, Cd. <sup>[10]</sup>

#### I.3. c.1. Zinc :

Le zinc est un élément chimique métallique avec symbole Zn et poids 65,38. Il a un point de fusion de 419,58 ° C et point d'ébullition de 907° C. Le zinc est un métal blanc bleuté brillant. On le trouve dans le groupe II b du tableau périodique.

Il est fragile et cristallin à la température ordinaire, mais lorsqu'il est chauffé à entre 110° C et 150° C, il devient malléable et malléable ; Il peut ensuite être restaurée en feuilles. C'est un métal assez réactif. Bien qu'il ne soit pas abondant dans la nature, c'est d'une grande importance commerciale <sup>[11]</sup>. Il y a cinq isotopes stables du zinc, qui sont <sup>64</sup>Zn (48,89 %), <sup>66</sup>Zn (27,81 %), <sup>67</sup>Zn (4,11 %), <sup>68</sup>Zn (18,57 %) et <sup>70</sup>Zn (0,62 %). La configuration électronique de Zinc est {Ar} 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>. Les points de fusion et d'ébullition du zinc sont faibles par rapport à la plupart des métaux. Lorsque les atomes de zinc sont excités, normalement seul un (4 s) électron est promu à un niveau supérieur d'énergie. Zinc se dissout facilement dans l'alcali donnant de l'hydrogène et une solution contenant des espèces anioniques. Zinc se dissout également par une solution aqueuse de sels d'ammoniaque et d'ammonium. Immobilères de coordination, le zinc est toujours stable de forme complexe avec coordination numéro 4. Toutefois, il peut aussi former complexe avec des ligands 5 ou six composés de phosphore, N (azote) ou O (oxygène). <sup>[11,12]</sup>.

#### I.3. c.2. Le Nickel :

Il a été isolé d'abord et reconnu comme élément par Bronstedt dedans 1751, puis dérivé en forme pure par Richter en 1804. Le métal prend son nom de `allemand Nickel de deux mots et de `kupfernickel', qui signifient vieux Nick (ou Satan) et vieux cuivre de Nick, respectivement. L'abondance du nickel dans la croûte terrestre est seulement 84 mg/kg, le 24ème élément le plus abondant. On le trouve dans la plupart des météorites, en particulier dans les météorites ou les sidérites de fer, alliés avec du fer. Sa concentration moyenne en eau de mer est 0.56 de µg/mL.

Le nickel est l'un des composants principaux du noyau terrestre, comportant environ 7%. Il est brillant Argenté-blanc ; structure cristalline cubique face au centre ; malléable ; ferromagnétique ; densité 8.908 g/cm<sup>3</sup> à 20°C ; dureté 3.8 Mohs ; fontes à 1,455°C ; se vaporise à 2,730°C ; résistivité électrique 6.97 microhm-cm à 20°C , insoluble dans l'eau ; se dissout en acide nitrique dilué ; légèrement soluble dans le HCL dilué et le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> insoluble dans la solution ammoniacale.

Les applications les plus importantes du métal de nickel comportent son utilisation dans de

nombreux alliages. De tels alliages sont employés pour construire le divers équipement, navires de réaction, mettant d'aplomb les pièces, le missile, et les composants aérospatiaux. Le métal soi-même a quelques utilisations importantes. Des anodes de nickel sont utilisées pour le nickelage de beaucoup de métaux non précieux pour augmenter leur résistance à la corrosion. Nickel et raney du nickel sont employés dans l'hydrogénation ou la déshydrogénation catalytique des composés organiques comprenant des oléfines, des graisses, et des pétroles. <sup>[13]</sup>

### I.3. d. Caractérisation du métal de transition dans les complexes :

Les quatre principes caractéristiques du métal de transition dans un complexe permettant de bien définir formellement ce complexe sont <sup>[14]</sup>

#### I.3. d.1. Nombre d'électrons de valence (NEV) :

C'est le nombre total d'électrons dans ce que l'on définit comme la couche de valence du métal de transition.

Avec :

$$\text{NEV} = n_M + 2 n_L + n_X - q$$

$n_L$  = nombre de ligands **L**

$n_X$  = nombre de ligands **X**

$q$  = charge du complexe

$n_M$  = nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal

#### I.3. d.2. Nombre d'électrons non-liants (NENL) :

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands.

$$\text{NENL} = n_M - n_X - q = n_M - \text{DO}$$

**I.3. d.3. Degré d'oxydation (DO) :**

Le degré d'oxydation n'est que le résultat d'un formalisme. Celui-ci est évident quand le complexe contient seulement des ligands L, puisque le DO est alors égal à la charge du complexe

$$\text{DO} = n\text{X} + q$$

**I.3. d.4. Nombre de coordination(C) :**

C'est le nombre de sites de coordination occupés. Ainsi, un ligand L ou X occupe un site, un ligand L<sub>2</sub> ou L<sub>x</sub> occupe 2 sites, un ligand L<sub>3</sub> ou L<sub>2</sub>X occupe 3 sites.

$$\text{C} = n\text{L} + n\text{X} \text{ (sauf en cas de ligands } x2, x3)$$

**I.4. Généralités sur les complexes de coordination :**

Les complexes de coordination jouent un rôle important en chimie organique. En 1963 Ziegler et Natta ont obtenu le prix Nobel de chimie pour leurs travaux dans ce domaine, qui ont conduit notamment au développement de catalyseur basée sur les métaux de transition.

L'importance des complexes de coordination déborde largement le cadre de la chimie organique de synthèse. En effet, la chlorophylle, vitale pour la photosynthèse des plantes, est un complexe de magnésium et l'hémoglobine qui apporte l'oxygène aux cellules des êtres vivants est un complexe de fer <sup>[15]</sup>.

**I.4.1. Définition d'un complexe :**

Le terme complexe ou un composé de coordination est un édifice moléculaire constituée d'un atome ou un ion métallique central entouré d'un ensemble des molécules neutre ou d'ions appelée ligands ou (coordinats).

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



**M** : atome central (métal).

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

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

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

**l** : nombre de ligands de type L coordonnés

**x** : nombre de ligands de type X coordonnés

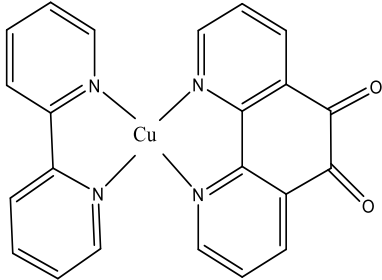
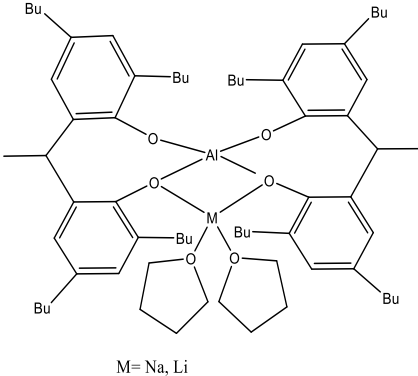
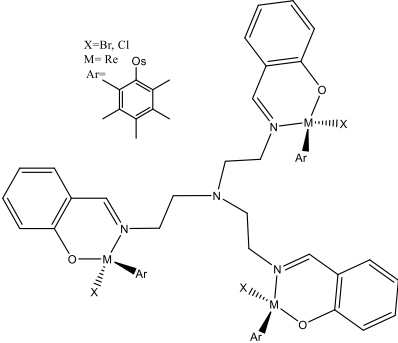
Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement.

#### I.4.2. Types des complexes :

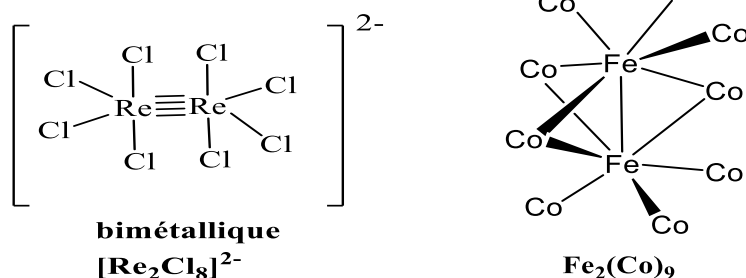
La classification des complexes se base sur le nombre d'ions ou d'atomes centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données dans le tableau 1 sont organisés autour d'un seul ion central et d'autres exemples. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire), trimétallique (tri nucléaire), polymétallique (polynucléaire) [16]

**Exemple :** on va voir dans le tableau ci-dessus des Exemple des complexes :

**Tableau 1 :** Classification des complexes

Monométallique [17]	Bimétallique [18]	Trimétallique [19]
	 <p>M= Na, Li</p>	

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais) :



**Figure 11 :** Exemple des clusters

### I.4.3. Coordinences et géométries des complexes :

Werner a été le premier à reconnaître que l'une des caractérisation d'un composé de coordination est le nombre de ligands qui sont directement liés à l'atome central. Ils appelé la valence secondaire de l'atome central, mais cet usage n'a pas persisté et il est maintenant appelé coordinence [20]

Il existe une grande variété de complexes avec des nombres de coordination allant de 2 à 12 et avec des géométries très diverses.

#### ○ Coordination NC = 2 :

Les exemples de coordination 2 sont rare et sont général limités et correspond surtout aux cations (+1) Comme Cu(I), Ag(I), Hg(II), Au(II). On peut citer comme des exemples  $[\text{Cu}(\text{Cl})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$  Dans lesquels le centre métallique est dans un environnement linéaire

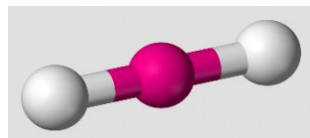


Figure 12 : représentation des formes de NC =2

#### ○ Coordination NC = 3 :

Les complexes tricoordinés ne sont pas courants. On observe en général deux géométries importantes sont :

✚ Triangulaire plane comme  $[\text{HgI}_3]^-$  et  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$

✚ Triangulaire pyramidale comme  $[\text{SnCl}_3]^-$

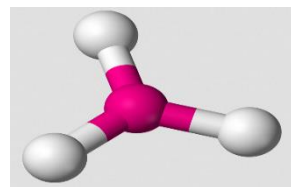


Figure 13 : représentation des formes de NC =3

D'une manière générale, les gros cations métalliques comme ceux du début des périodes 5 et 6 ont des nombres de coordination élevés. Pour les mêmes raisons, les petits cations et les ligands volumineux ou très encombrés favorisent les nombres de coordination faibles. Les nombres de coordination les plus courants sont 6, 4 et 5 [21,22]

La géométrie des complexes dépend de plusieurs facteurs :

✚ La taille de l'atome central.

✚ Les interactions stériques entre les ligands.

✚ Les interactions électroniques [22] .

○ **Coordination NC = 4 :**

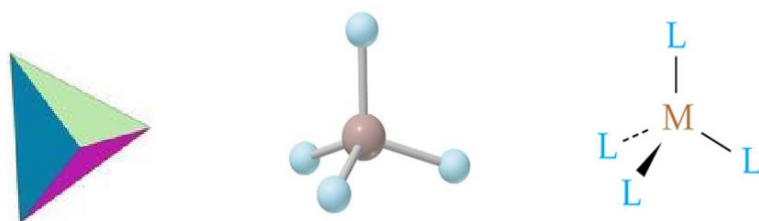
De très nombreux complexes ont un nombre de coordination égal à 4. Ce nombre de coordination faible est favorisé quand l'atome central est petit et le ligand assez gros ou quand la répulsion entre les ligands surpasse l'interaction entre le métal et les ligands [22-23]

Deux géométries sont possibles dans ce cas : tétraédrique ou plan carré :

✚ **La géométrie tétraédrique** est favorisée :

- Par un métal à un degré d'oxydation élevé, donc petit.
- Par des ligands volumineux.

Par exemples comme  $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^-$  ,  $[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$



**Figure 14 : représentation des formes de NC =4 tétraédrique.**

✚ **La géométrie plane carré :**

Sont plus rare que les complexes tétraédriques et sont souvent associés avec des métaux possédant 8 électrons de valence (nous l'aborderons plus tard) sur le niveau d : RhI ; IrI ; PdII ; PtII ; AuIII, p.ex.  $[\text{Pd}(\text{Cl})_4]^{2-}$  ,  $[\text{Pt}(\text{Cl})_4]^{2-}$  .



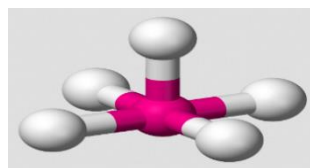
**Figure 15 : représentation des formes de NC =4 plane carrée**

○ **Coordination NC = 5 :**

C'est un nombre de coordination moins commun que les précédents mais important malgré tout. Il existe deux géométries : bipyramide à base Triangulaire ou pyramide à base carrée. Les énergies des deux formes sont très proches et le passage entre les deux formes est très rapide p.ex.  $[\text{Cd}(\text{Cl})_5]^{3-}$  ,  $[\text{Hg}(\text{Cl})_5]^{3-}$  .

On trouve des structures pentacoordinées pour nombreux composés ayant des ligands

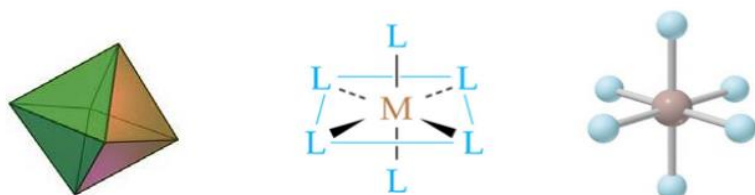
polydentates amine, phosphine ou arsine [22,24].



**Figure 16 : représentation des formes de NC =5**

○ **Coordination NC = 6 :**

C'est l'arrangement le plus courant. Le polyèdre de coordination est un octaèdre [23].



**Figure 17 : représentation des formes de NC =6**

#### I.4.4. Factures influençant sur la stabilité d'un complexe :

La stabilité d'un complexe est un paramètre très intéressant, mais il est très difficile de prévoir à priori cette stabilité, car elle dépend de plusieurs facteurs :

Les liaisons ion-ligand étant fortement électrostatiques, 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 [25].

#### I.5. Applications biologiques des ligands et des complexes bases de Schiff :

Les bases de schiff sont caractérisés par un groupe imine, qui permet de préciser le mécanisme de la transamination et la réaction de recémication dans le système biologique. [4]

Il présente un effet antibactérien, antioxydante et antifongique dans leurs propriétés biologiques [26-27]. Les complexes métal-imine ont été largement étudiés en raison de l'utilisation antitumorale et herbicide, ils peuvent fonctionner comme modèles pour des espèces biologiquement importantes. [26]

Grâce à leur importance dans la vie humaine, les ligands et les complexes sont exploités dans divers domaines, parmi les quel on peut citer :

### I.5.1 Activité antibactérienne :

Depuis l'apparition des premiers agents antibactériens, notamment la pénicilline et les sulfamides, les bactéries n'ont cessé de s'adapter à l'environnement hostile que nous leur avons imposé par l'utilisation massive d'antibactériens d'origine naturelle ou de synthèse. Cette adaptation s'est traduite par le développement de la résistance bactérienne avec en particulier une évolution vers la multirésistance de certaines bactéries pathogènes. À cela s'ajoutent de nouvelles pathologies infectieuses émergentes, de nouvelles espèces bactériennes telles que *Helicobacter pylori*, *Troperyma whipplei*, de nouvelles rickettsies, susceptibles de développer de nouveaux mécanismes de résistances. La notion de maladies infectieuses s'en trouve élargie et impose le développement de nouvelles recherches. Parmi celles-ci, le criblage au sein des molécules d'origine microbienne est la voie essentielle pour parvenir à de nouveaux agents antibactériens [28]. Ce travail a pour de synthétiser des complexes de métaux de transition bases de schiff tétradentates, en vue d'obtenir des espèces antibactériennes d'activité satisfaisante.

#### I.5.1. a. Définition de bactérie :

Les **bactéries** sont des organismes microscopiques, souvent parasites des animaux et des végétaux, ou vivant aux dépens des matières organiques en décomposition. Les bactéries, apparues sur Terre il y a 3,8 milliards d'années, se rencontrent partout et se multiplient, quand les circonstances leur sont favorables, avec une remarquable rapidité. Leurs dimensions sont très faibles, typiquement de l'ordre du micromètre ( $\mu\text{m}$ ) [29]. Il été deux méthodes pour évaluer la activité antibactérienne la méthodes de dilution et la méthodes de diffusion sur milieu gélose, dans cette thèse on a travaillé par le dixièmes méthodes .

#### I.5.1.b. principe de la méthodes de diffusion sur milieu gélose :

Cette méthode consiste à mettre un éventuelle activité antibactérienne et antifongique de le ligand L, leurs complexes Zn(II) et Ni(II), en les mettant en présences des germes testée, dont la concentration est ajustée à  $10^7$ - $10^8$  germes / ml avec un spectrophotomètre l'UV visible.

Des disques absorbants de 6mm de diamètre , sur la géloseensemencée en nappe des suspension des souches bactérienne . La diffusion de l'extrait à tester dans la gélose va permettre l'inhibition de la croissance des germes tout autour des disques, dans le cas d'une éventuelle activités antibactérienne positive les résultats se sont traduit après incubation par une zone claire et distincte autour du disque appelée Halo ou zone d'inhibition (ZI).

La lecture se fait par la mesure des diamètres des zones d'inhibition à l'aide d'un pied à coulisse, pour chacune des souches [30]. La méthode est validée par le laboratoire microbiologie université de

M'sila.

### **I.5.1. c. pourquoi étudier les bactéries :**

Une des raisons majeures de cette étude est la lutte contre la maladie. Les bactéries sont la cause de quelques maladies graves ainsi de multiples affections bénignes, la prévention et le contrôle de ces maladies dépendes en grande partie des efforts des bactériologistes, tant en médecine humaine qu'en médecine vétérinaire.

Quelques importants qu'elles soient, les bactéries pathogènes ne constituent qu'une petite partie de l'ensemble de la population bactériennes.

La plus parte des bactéries ne présentent que peu ou pas de danger et beaucoup s'avèrent indéniablement utile à l'homme, par exemple, certaines d'entre elles produisent les antibiotiques qui ont révolution la thérapeutiques, d'autres utilisées pour fabrique des plastiques biodégradables

En bref , il ressort clairement que mieux nous connaitre les bactéries plus efficacement nous pourrons en limites les potentialités nocive et en exploité la activités utiles<sup>[31]</sup> .

### **I.5.2. Antibiotique :**

Toute substance chimique produite par des micro-organismes capables d'inhiber le développement et de détruire les bactéries et d'autres micro-organismes. Un antibiotique est une molécule toxique microbiostatique ou microbicide pour un groupe cible de micro-organismes (bactéries, champignons, virus, parasites eucaryotes...etc.). Généralement synthétisé par un micro-organisme mais souvent modifié chimiquement ou même synthétisé entièrement par les chimistes dont l'activité spécifique se manifeste à dose faible, de l'ordre du microgramme/ cm<sup>3</sup> sur un micro-organisme. Chaque antibiotique a un spectre d'activité, limité ou large qui correspond aux différentes espèces microbiennes susceptible d'être sensibles à son action. <sup>[32]</sup>

### **I.5.3. Antibiogramme :**

La détermination de la sensibilité des bactéries aux antibiotiques est une tâche délicate pour le laboratoire. L'information doit être correcte, précise et reproductible. Sur le plan technique, il existe plusieurs manières de faire un antibiogramme, le test de diffusion et la détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI) sont les méthodes les plus fréquemment utilisées <sup>[33]</sup>.

### I.5.4. Activité antioxydante :

#### I.5.4. a. Les antioxydants :

Les antioxydants sont des molécules naturelle ou synthétiques qui possèdent la propriété de protégés les tissus vivants d'être endommager par les radicaux libres. Donc inhibe les processus d'oxydation dans ces phases initiales.

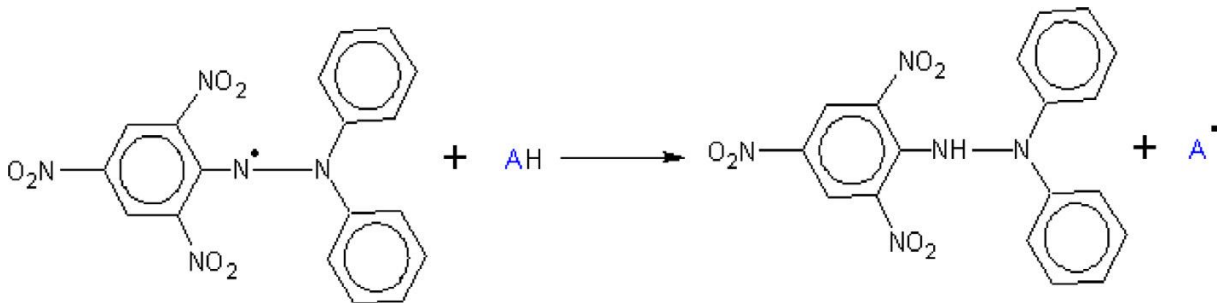
Le Pouvoir antioxydant est un caractère déterminant la tendance d'une molécule de piéger les radicaux libres en faible concentration et de grande efficacité [34] .

#### I.5.4. b. Méthodes d'étude de l'activité antioxydante :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer l'activité antioxydante in vitro par le piégeage de différents radicaux libres, ainsi que la méthode utilisant le radical libre DPPH• (diphenyl-picrylhydrazyle) [35] . Parmi ces techniques, nous citons :

##### Le piégeage du radical libre DPPH• :

Le DPPH• (2-2-diphényl hydrazyl-1-picryl hydrazyl) est un radical libre stable de couleur violacée qui absorbe à 517 nm. En présence de composés anti-radicalaires, le radical DPPH• est réduit et change de couleur en virant au jaune. Les absorbances mesurées à 517 nm servent à calculer le pourcentage d'inhibition du radical DPPH•, qui est proportionnel au pouvoir antiradicalaire de l'échantillon [36] .



**Schéma 02** : Structure chimique du radical libre 2,2-diphényl-1-picryl hydrazyl et de sa forme réduite [37] .

**Références Bibliographiques :**

- [1] M. Gullot, Pasini, P. fantucci, R. Ugo, R. D. Gillard, *Encyclopedia universalis corpus*, **2002**.
- [2] D. Monsuy, battioni, *Biorganique catalysis* .**1993**. P 365.
- [3] D. F. Shriver, P.W. atkins. *Chimie inorganique*, Paris, © De Boeck Université, **2001**, V 763, P 221.
- [4] M. Ashraf., K. Mahmood, A. Wajid, *Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases*. IPCBEE, **2011**, 10, P 1–7.
- [5] S. Dyagi; Y. Degani, In spatai, *The chemistry of the carbon nitrogen double bands*, New York, wiley. Intenscience, V 71.
- [6] M. colligaris, L. Rand, ACIO, ACTA, **35,1979**, 2775.
- [7] K. Claude, W, Friedli, *Chimie générale pour ingénieur, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, November 20. **2002**, Chapitre 5, V 701, P 97.
- [8] Marie-Anne Van de Wiel, Inalci de Aguirre *Introduction à la chimie générale: Vol. 2 - Chimie minérale*, bruxelles, © De Boeck & Larcier s.a.**1988**, p 444-445.
- [9] D. F. shriver, P.W. atkins. *Chimie inorganique*, Paris, © De Boeck Université, **2001**, V 763, P 283-293.
- [10] ACADEMIE NATIONALE PHARMACIE; *Dictionnaire des sciences pharmaceutiques et biologiques* .**2002**.
- [11] B. J. Aylett, *The chemistry of Zinc, Cadmium, and Mercury*. England: Pergamon Press, **1973**, P 191-210.
- [12] J.E. Fergusson, *Inorganic chemistry and the Earth*. England: Pergamon Press, **1982**, P 325-349.
- [13] P. Pradyot; *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill, **2003**.
- [14] Didier, Astruc, *Chimie organométallique UMR CNRS 5820*, ©EDP Science .**2000**, . Chapitre 1. les complexes monométalliques, P 39-41.
- [15] Jean-Pierre Mercier. Pierre Godard, *Chimie organique: une initiation*, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes (PPUR), 26 mai **2001**, P 19-20.
- [16] Jean-Claude Bünzli, *Chimie de coordination*, **2008**, Chapitre 1 , P .11-12.
- [17] K. R. Rupesh, S. Deepalatha, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2006, P 1494–1503.
- [18] X. Pan, A. Liu, *Inorganic Chemistry Communications*. **2011**. P 763-766.
- [19] B. C. E. Makhubela, M. Meyer, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2014**, P 772-773, 229-241.

- [20] F. Sidney. A. Kettle, *Physico-chimie inorganique: Une approche basée sur la chimie de coordination*, ©De Boeck Université s.a, **1999**, Chapitre 3, V 484, P 31.
- [21] Cyril, Papamicael, *Cours de chimie de coordination*, **2012**, Chapitre 10. Géométrie et isométrie, INSA de Rouen – CF13, P 19.
- [22] D. F. shriver, P.W. atkins, *Chimie inorganique*, Paris, © De Boeck Université, **2001**, V 763, P 212-213.
- [23] Cyril, Papamicael, *Cours de chimie de coordination*, **2012**, Chapitre 11 coordination NC=6, INSA de Rouen – CF13, P 20.
- [24] Cyril, Papamicael, *Cours de chimie de coordination*, **2012**, chapitre 12 coordination NC=5, chapitre 13 isométrie de constitution, INSA de Rouen – CF13, P 21.
- [25] Jean-Claude Bünzli, *Chimie de coordination*, **2008**, Chapitre 1, P 23-24.
- [26] M.Ashraf., A.Wajid, K. Mahmood,M. Maah, I. Yusoff, *Spectral Investigation of the Activities of Amino Substituted Bases*. Orient. J. Chem., **2011**, P 363–372.
- [27] A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli, R. Wheatley, *Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity*. Inorg. Chim. Acta, **2005**, P 1785–1797.
- [28] S.Reghioua, F. Boughachiche, H. Zerizer, L. Oulmi, M. Kitouni, A. Boudemagh, A. Boulahrouf, *Activité antibactérienne d'actinomycètes rares isolés d'échantillons de sol aride du Sud est Algérien*. Antibiotiques, © 2006 Elsevier Masson SAS, **2006**, 8, P 147-152.
- [29] Jean-Louis Vildé, Charles Nauciel. *Bactériologie médicale*, 2<sup>e</sup> édition, Paris, ©Masson, **2005**.
- [30] Pharmacopée européenne, 4<sup>ème</sup> édition, *Suppl.conseil de l'Europe,Strasbourg*, **2004**, P 623
- [31] Paul Singleton. *Bacteriologies*. Edition Duond, **1997**.
- [32] Favet. *antibiotique et résistance bactérienne: offension et contre – offensives. Séminaire de bactériologie 7*, **2013**, P 1.
- [33] N.Guezlane – Tebibel., B Kahlouche.,S.Athmani- Guemouri , *Microbiologie :Travaux pratique*. Office.p: des publications universitaire, **2009**, P. 139.
- [34] Pincemail, J., Bonjean, K., Cayeux, K., Defraigne, J. O., (2002). Mécanismes physiologiques de la défense antioxydante. *Nutrition clinique et métabolisme*, 16(4) : 233-239.
- [35] C. Popovici, I. Saykova, B. Tylkowski, *Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH*. *Revue de génie industriel*, **2009** 4 : P 25-39.
- [36] I. Parejo, V. Francesc, J. Bastida, A. rosas-romero, N. Flerlage, J. Burillo, C. Codina, *Comparison between the Radical Scavenging Activity and Antioxidant Activity of Six Distilled and*

*Nondistilled Mediterranean Herbs and Aromatic Plants*, J. Agric. Food Chem, **2002**, 50: 6882-6890.

[37] K. Hamid Musa, A. Abdullah, A. Al-Haiq, *Determination of DPPH free radical scavenging activity: Application of artificial neural networks*. *Food Chemistry* ,**2016**, 194: 705–711.

# *Chapitre II :*

## *Description des méthodes d'analyses*

Les méthodes d'analyse utilisées ont pour objectif la séparation des constituants d'un mélange d'échantillons et permettent de déterminer la structure des composées, ainsi que la vérification de la pureté, Dans ce chapitre on va parler sur :

Chromatographie sur couche mince CCM.

L'analyse thermogravimétrique ATG.

Spectroscopie ultraviolet-visible UV-vis.

La spectroscopie FT-IR,

## II. Les méthodes d'analyse utilisées :

Parmi ces méthodes nous pouvant citer

### II.1. La chromatographie sur couche mince (CCM) :

La chromatographie est une technique de séparation très puissante, mais aussi considérablement complexe <sup>[1]</sup>, elle est utilisée aussi bien dans les services de recherches et le développement que dans le domaine de contrôle . Son champ d'activité couvre les organismes d'état et les industries de la chimie la biochimie, la pharmacie et la para- chimie (agrochimique, cosmétique, polymères) <sup>[2]</sup> . Les séparations par chromatographie mettent en œuvre des techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules. Ces propriétés sont :

- la tendance d'une molécule à se dissoudre dans un liquide (solubilité).
- la tendance d'une molécule à se lier à un solide finement divisé (adsorption).
- la tendance d'une molécule à passer à l'état vapeur ou à s'évaporer (volatilité).

#### II.1. a. Définition :

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor et Shraiber) <sup>[3]</sup>. La CCM ( en anglais TLC pour Thin layer chromatography) est une méthode de choix pour suivre l'évolution d'un milieu réactionnel ou de tester la pureté de composés organiques , cette méthodes repose principalement sur des phénomène d'absorption : la phase mobile (est n'importe quel mélange de solvants de développement) qui progresse le long dans une phase stationnaire est constituée d'une poudre, il y a quatre substances les plus utilisées: gel de silice (acide silique), alumine (oxyde d'aluminium), kieselguhr (terre d'infusoire) et cellulose , fixée sur une plaque de verre ou une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium.

Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire , les substances migrant à une vitesse qui dépend de leur et de celle du solvant <sup>[1-4]</sup> .

#### II.1. b. Principe de la technique :

La CCM est basée sur une interaction de type électrostatique / liaison hydrogène. Le principe du "qui se ressemble s'assemble", souvent rencontré en chimie permet encore d'expliquer ici la nature des phénomènes impliqués.

Le principe de la Chromatographie sur Couche Mince (CCM ou TLC dans la terminologie anglo-saxonne) est, comme pour toutes les méthodes de chromatographie, un procédé de partage multi-étapes. Ce procédé nécessite :

- Un adsorbant (la phase stationnaire) adapté, déposé en une couche mince sur un support approprié (plaque de verre, feuille de polyester ou d'aluminium).
- Un solvant ou un mélange de solvants (la phase mobile, ou éluant).
- Le mélange à séparer.

Le principe de la chromatographie sur couche mince est connu depuis plus de 100 ans <sup>[5]</sup>. Son réel essor en tant que méthode analytique a été pris il y a seulement 50 ans, grâce notamment aux travaux d'Egon Stahl <sup>[6]</sup>.

Aujourd'hui la CCM a regagné du terrain en tant que méthode de séparation analytique, probablement grâce au perfectionnement de l'instrumentalisation et à l'automatisation de la technique de séparation <sup>[7]</sup>. Parallèlement, les domaines d'application de la CCM se sont élargis grâce au développement de nouveaux adsorbants et supports.

Aujourd'hui, MACHEREY-NAGEL propose une large palette de plaques, résultat de presque 50 ans de recherche et de développement.

Le succès de la CCM comme méthode de séparation micro-analytique ultra-efficace, repose sur de nombreuses propriétés :

- ✚ Possibilité d'analyser un grand nombre d'échantillons en très peu de temps.
- ✚ Sauvegarde de l'information de séparation à long terme (la plaque se conserve pour longtemps).
- ✚ Optimisation rapide et économique de la séparation par le changement facile des phases mobiles et stationnaires.

### II.1. c. Principaux éléments utilisés de la CCM :

Pour réaliser ce type d'analyse, il nous faut : <sup>[8]</sup>

– **une cuve chromatographique** : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.

– **la phase stationnaire** : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant, fixée sur une plaque de verre, de plastique ou d'aluminium, à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris), l'amidon ou un polymère organique. Il est important de préciser que l'on n'emploie pas le même type de phase stationnaire pour tous les produits. Par exemple, la silice étant légèrement acide, les produits sensibles (acétals par exemple) pourraient se décomposer. On préfère alors l'emploi d'alumine neutre.

Certaines plaques sont traitées par une substance fluorescente qui permet la révélation aux UV.

– **l'échantillon** : environ un microlitre de solution diluée (de 2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé

en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.

– l'**éluant (phase mobile)** : un solvant pur ou un mélange de solvants qui migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

Le principe de la chromatographie est schématisé sur la figure suivante :

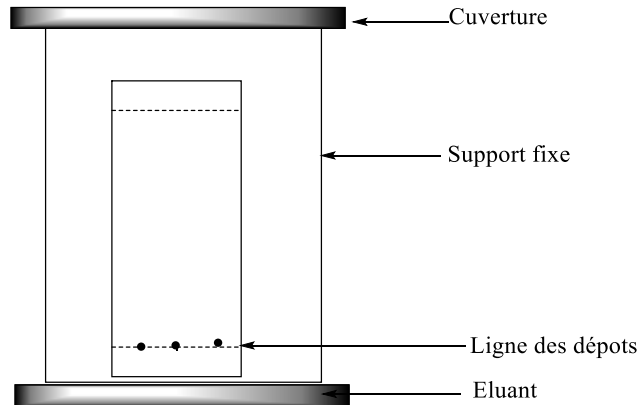


Figure 18 : Chromatographie sur couche mince.

#### II.1. d. Rapport frontal :

On détermine le ratio frontal  $R_f$  étant le rapport entre la distance parcourue par le soluté divisé par la distance parcourue par le front du solvant.

Le rapport frontal est donc égal à :  $R_f = L_1/L_2$

- $L_1$  : est la distance entre la ligne de dépôt et le centre de la tache même distance parcourue par l'espèce chimique.
- $L_2$  : est la distance parcourue par l'éluant dans le même temps.

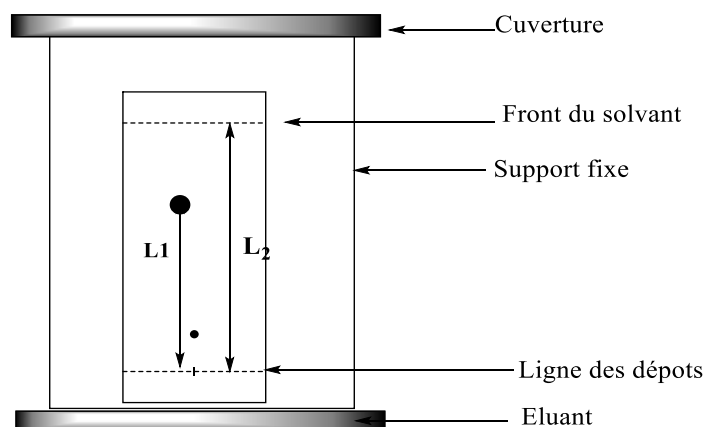


Figure 19 : La migration du solvant.

### II.1.e. Application :

- Utiliser pour l'isolement et la purification des composés obtenus après réaction par synthèse.
- Suivi de l'évolution d'une réaction chimique.
- Vérification de la pureté des produits de départ et des produits finaux.

### II.2. Méthodes physico-chimiques :

Sur une certaine gamme de longueur d'onde, chaque composé chimique absorbe, transmet ou réfléchit la lumière (rayonnement électromagnétique).

La spectrophotométrie est une mesure de la quantité de substance absorbante qui absorbe ou transmet et un spectrophotomètre est un instrument qui mesure la quantité d'intensité de l'allumeur après une solution d'échantillon. Avec le spectrophotomètre, les concentrations d'une substance (la quantité d'une substance chimique connue) peuvent aussi être déterminées en mesurant l'intensité de la lumière détectée. Il peut être classé en deux types différents, en fonction de la plage de longueur d'onde de la source lumineuse <sup>[9]</sup> :

- **Spectrophotomètre UV-visible** : utilise la lumière sur la gamme des ultraviolets (185-400 nm) et Gamme visible (250-500 nm) du spectre de rayonnement électromagnétique.
- **Le spectrophotomètre IR** : utilise la lumière sur la gamme infrarouge (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) de Spectre de rayonnement électromagnétique.

#### II.2.1. Spectroscopie ultraviolette :

##### II.2.1. a. Définition :

Les méthodes spectroscopie sont des procédés d'étude physique mettant en jeu de phénomènes d'échanges entre la matière et un rayonnement électronique. Il peut s'agir d'absorption ou d'émission de la lumière et peuvent être dans la partie visible du spectre ou en dehors.

Ces échanges mettent en jeu des niveaux d'énergies bien définis de la matière et donc sa quantification. Par absorption d'un photon ayant une énergie propre la molécule est portée dans divers états excités, le niveau propre d'énergie la plus basse s'appelle l'état fondamentale. <sup>[10]</sup>

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- Visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

- Proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

### II.2.1. b. Principe et appareillage :

Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

Le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron. <sup>[11]</sup>

### II.2.1.c. Transitions d-d :

Dans les complexes des métaux de transition, il y a levée de dégénérescence des orbitales **d** sous l'effet du champ cristallin. Ces complexes sont colorés et l'absorption dans le visible est souvent due à une transition **d-d** où on a passage d'un électron d'une orbitale **d** occupée vers une orbitale **d** vacante de plus haute énergie. Les coefficients d'absorption sont en général très faibles de 1 à 100 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. <sup>[11]</sup>

### II.2.1. d. Application de la spectrométrie UV-Visible :

#### II.2.1. d.1. Analyse qualitative :

La spectrométrie UV-Visible n'est pas utile pour caractériser les composés organiques, les spectres présentent peu de bandes qui ne sont pas caractéristiques. En effet, des groupements chromophores différents peuvent absorber à la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement

#### II.2.1. d.2 Analyse quantitative :

Lorsque le spectre d'une molécule ou d'un ion est connu, la spectrométrie UV-Visible est très utile pour faire de l'analyse quantitative. <sup>[9]</sup>

On applique :

**B. la loi de Beer Lambert :**

La proportion de lumière incidente absorbée par un milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière (pourvu qu'il n'y ait pas d'autres changements physiques ou chimiques dans le milieu).

Ainsi, des milieux successifs d'égale épaisseur transmettent une égale proportion de l'énergie incidente. La loi de Lambert s'exprime par :

$$T = I / I_0$$

Avec :

- $I_0$  : intensité de la lumière ;
- $I$  : intensité de la lumière transmise ( $I$  toujours inférieur à  $I_0$ ) ;
- $T$  : transmittance.

Il est commun d'exprimer la transmittance par un pourcentage :  $T\% = I / I_0$ .

**A. Loi de B er :**

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu.

Une combinaison de ces deux lois (la loi de B er-Lambert) donne la relation entre l'absorbance ( $A$ ) et transmittance ( $T$ ) :

$$A = \log (I_0 / I) = \log (100/T) = \epsilon \cdot c \cdot x$$

Avec:

- $A$ : absorbance (sans unite);
- $\epsilon$ : coefficient de l'absorption molaire où d'extinction ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;
- $C$  : concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) ;
- $X$  : longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux.

Il est important de noter que  $\epsilon$  est une fonction de la longueur d'onde et donc que la loi de B er-Lambert est seulement vraie en lumière monochromatique.

### II.2.1.f. Les avantages d'UV-Vis :

Les avantages sont nombreux :

- ✚ Le dosage de quelques 70 éléments du tableau périodique, ces éléments ne réagissent pas de façon identique à une même excitation. <sup>[12]</sup>
- ✚ La pureté des substances chimiques et une grande précision les erreurs ne dépassent pas 5%.
- ✚ La simplicité et la rapidité d'utilisation.
- ✚ Un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible.
- ✚ Utiliser dans l'analyse qualitative et quantitative d'un nombre des espèces organiques et inorganiques <sup>[13]</sup>.

### II.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR) :

#### II.2.2. a. Définition :

Parmi les méthodes à la disposition du chimiste pour l'analyse structurale la spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR). Il fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge.

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories :

- les translations
- les rotations
- les vibrations

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge : environ 0,8 et 1000  $\mu\text{m}$ . Cette zone spectrale est divisée en :

- **Infrarouge proche** : (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$ ) soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).
- **Infrarouge moyen** : (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).
- **Infrarouge lointain** : (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### II.2.2.b. Principe et appareillage :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques.

Lorsque la molécule absorbe l'énergie fournie par radiation électromagnétique infrarouge, elle passe de son état énergétique initial à un état excité, sachant que l'énergie interne d'une molécule est

composée des énergies de transition, de rotation et de vibration et l'énergie électronique, cette absorption se traduit par l'apparition des bandes caractéristiques de chaque composé organique à une fréquence donnée. [14]

La région normal d'un spectre infrarouge se situé entre 4000 et 400 cm, c'est la région la plus généralement exploitée par les chimistes organiciens pour l'analyse fonctionnelle. [15]

### II.2.2.c. Application :

Les principales application de l'IR sont résumer dans ce qui suit :

- ✚ Vérification des structures d'espèces inorganiques et d'espèces organométalliques à partir de mesure d'absorption.
- ✚ Identification des groupements fonctionnels des produits inconnus.
- ✚ Contrôle de la pureté d'un produit (par l'absence de bandes de composés étrangers).
- ✚ Analyse qualitative des substances chimiques.

### II.2.2.d. Avantages de l'analyse par IR :

- ✚ **Rapidité** : du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes.
- ✚ Nettoyage de l'accessoire simple et rapide.
- ✚ **Sensibilité** : La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité.
- ✚ Possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable).
- ✚ Reproductibilité et fiabilité.

# *Chapitre II :*

## *Description des méthodes d'analyses*

Les méthodes d'analyse utilisées ont pour objectif la séparation des constituants d'un mélange d'échantillons et permettent de déterminer la structure des composées, ainsi que la vérification de la pureté, Dans ce chapitre on va parler sur :

Chromatographie sur couche mince CCM.

L'analyse thermogravimétrique ATG.

Spectroscopie ultraviolet-visible UV-vis.

La spectroscopie FT-IR,

## II. Les méthodes d'analyse utilisées :

Parmi ces méthodes nous pouvant citer

### II.1. La chromatographie sur couche mince (CCM) :

La chromatographie est une technique de séparation très puissante, mais aussi considérablement complexe <sup>[1]</sup>, elle est utilisée aussi bien dans les services de recherches et le développement que dans le domaine de contrôle . Son champ d'activité couvre les organismes d'état et les industries de la chimie la biochimie, la pharmacie et la para- chimie (agrochimique, cosmétique, polymères) <sup>[2]</sup> . Les séparations par chromatographie mettent en œuvre des techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules. Ces propriétés sont :

- la tendance d'une molécule à se dissoudre dans un liquide (solubilité).
- la tendance d'une molécule à se lier à un solide finement divisé (adsorption).
- la tendance d'une molécule à passer à l'état vapeur ou à s'évaporer (volatilité).

#### II.1. a. Définition :

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor et Shraiber) <sup>[3]</sup>. La CCM ( en anglais TLC pour Thin layer chromatography) est une méthode de choix pour suivre l'évolution d'un milieu réactionnel ou de tester la pureté de composés organiques , cette méthodes repose principalement sur des phénomène d'absorption : la phase mobile (est n'importe quel mélange de solvants de développement) qui progresse le long dans une phase stationnaire est constituée d'une poudre, il y a quatre substances les plus utilisées: gel de silice (acide silique), alumine (oxyde d'aluminium), kieselguhr (terre d'infusoire) et cellulose , fixée sur une plaque de verre ou une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium.

Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire , les substances migrant à une vitesse qui dépend de leur et de celle du solvant <sup>[1-4]</sup> .

#### II.1. b. Principe de la technique :

La CCM est basée sur une interaction de type électrostatique / liaison hydrogène. Le principe du "qui se ressemble s'assemble", souvent rencontré en chimie permet encore d'expliquer ici la nature des phénomènes impliqués.

Le principe de la Chromatographie sur Couche Mince (CCM ou TLC dans la terminologie anglo-saxonne) est, comme pour toutes les méthodes de chromatographie, un procédé de partage multi-étapes. Ce procédé nécessite :

- Un adsorbant (la phase stationnaire) adapté, déposé en une couche mince sur un support approprié (plaque de verre, feuille de polyester ou d'aluminium).
- Un solvant ou un mélange de solvants (la phase mobile, ou éluant).
- Le mélange à séparer.

Le principe de la chromatographie sur couche mince est connu depuis plus de 100 ans <sup>[5]</sup>. Son réel essor en tant que méthode analytique a été pris il y a seulement 50 ans, grâce notamment aux travaux d'Egon Stahl <sup>[6]</sup>.

Aujourd'hui la CCM a regagné du terrain en tant que méthode de séparation analytique, probablement grâce au perfectionnement de l'instrumentalisation et à l'automatisation de la technique de séparation <sup>[7]</sup>. Parallèlement, les domaines d'application de la CCM se sont élargis grâce au développement de nouveaux adsorbants et supports.

Aujourd'hui, MACHEREY-NAGEL propose une large palette de plaques, résultat de presque 50 ans de recherche et de développement.

Le succès de la CCM comme méthode de séparation micro-analytique ultra-efficace, repose sur de nombreuses propriétés :

- ✚ Possibilité d'analyser un grand nombre d'échantillons en très peu de temps.
- ✚ Sauvegarde de l'information de séparation à long terme (la plaque se conserve pour longtemps).
- ✚ Optimisation rapide et économique de la séparation par le changement facile des phases mobiles et stationnaires.

### II.1. c. Principaux éléments utilisés de la CCM :

Pour réaliser ce type d'analyse, il nous faut : <sup>[8]</sup>

– **une cuve chromatographique** : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.

– **la phase stationnaire** : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant, fixée sur une plaque de verre, de plastique ou d'aluminium, à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris), l'amidon ou un polymère organique. Il est important de préciser que l'on n'emploie pas le même type de phase stationnaire pour tous les produits. Par exemple, la silice étant légèrement acide, les produits sensibles (acétals par exemple) pourraient se décomposer. On préfère alors l'emploi d'alumine neutre.

Certaines plaques sont traitées par une substance fluorescente qui permet la révélation aux UV.

– **l'échantillon** : environ un microlitre de solution diluée (de 2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé

en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.

– l'éluant (phase mobile) : un solvant pur ou un mélange de solvants qui migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

Le principe de la chromatographie est schématisé sur la figure suivante :

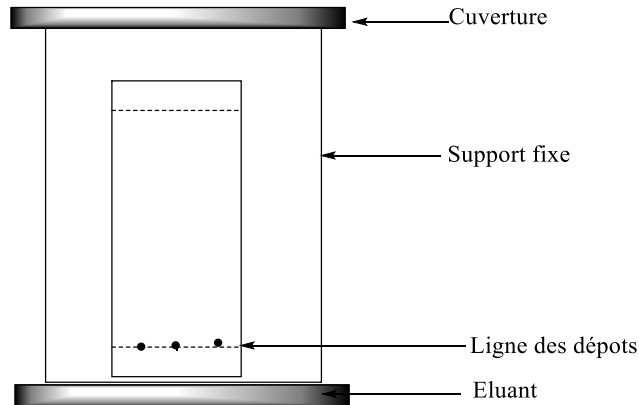


Figure 18 : Chromatographie sur couche mince.

#### II.1. d. Rapport frontal :

On détermine le ratio frontal  $R_f$  étant le rapport entre la distance parcourue par le soluté divisé par la distance parcourue par le front du solvant.

Le rapport frontal est donc égal à :  $R_f = L_1/L_2$

- $L_1$  : est la distance entre la ligne de dépôt et le centre de la tache même distance parcourue par l'espèce chimique.
- $L_2$  : est la distance parcourue par l'éluant dans le même temps.

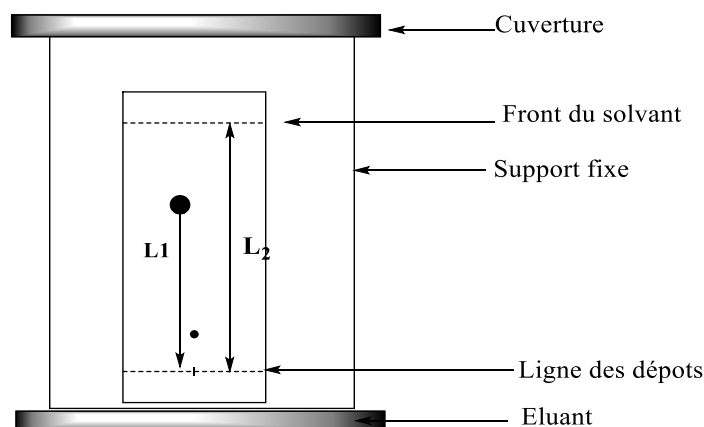


Figure 19 : La migration du solvant.

### II.1.e. Application :

- Utiliser pour l'isolement et la purification des composés obtenus après réaction par synthèse.
- Suivi de l'évolution d'une réaction chimique.
- Vérification de la pureté des produits de départ et des produits finaux.

### II.2. Méthodes physico-chimiques :

Sur une certaine gamme de longueur d'onde, chaque composé chimique absorbe, transmet ou réfléchit la lumière (rayonnement électromagnétique).

La spectrophotométrie est une mesure de la quantité de substance absorbante qui absorbe ou transmet et un spectrophotomètre est un instrument qui mesure la quantité d'intensité de l'allumeur après une solution d'échantillon. Avec le spectrophotomètre, les concentrations d'une substance (la quantité d'une substance chimique connue) peuvent aussi être déterminées en mesurant l'intensité de la lumière détectée. Il peut être classé en deux types différents, en fonction de la plage de longueur d'onde de la source lumineuse [9] :

- **Spectrophotomètre UV-visible** : utilise la lumière sur la gamme des ultraviolets (185-400 nm) et Gamme visible (250-500 nm) du spectre de rayonnement électromagnétique.
- **Le spectrophotomètre IR** : utilise la lumière sur la gamme infrarouge (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) de Spectre de rayonnement électromagnétique.

#### II.2.1. Spectroscopie ultraviolette :

##### II.2.1. a. Définition :

Les méthodes spectroscopie sont des procédés d'étude physique mettant en jeu de phénomènes d'échanges entre la matière et un rayonnement électronique. Il peut s'agir d'absorption ou d'émission de la lumière et peuvent être dans la partie visible du spectre ou en dehors.

Ces échanges mettent en jeu des niveaux d'énergies bien définis de la matière et donc sa quantification. Par absorption d'un photon ayant une énergie propre la molécule est portée dans divers états excités, le niveau propre d'énergie la plus basse s'appelle l'état fondamentale. [10]

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- Visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

- Proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

### II.2.1. b. Principe et appareillage :

Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

Le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron. [11]

### II.2.1.c. Transitions d-d :

Dans les complexes des métaux de transition, il y a levée de dégénérescence des orbitales **d** sous l'effet du champ cristallin. Ces complexes sont colorés et l'absorption dans le visible est souvent due à une transition **d-d** où on a passage d'un électron d'une orbitale **d** occupée vers une orbitale **d** vacante de plus haute énergie. Les coefficients d'absorption sont en général très faibles de 1 à 100 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. [11]

### II.2.1. d. Application de la spectrométrie UV-Visible :

#### II.2.1. d.1. Analyse qualitative :

La spectrométrie UV-Visible n'est pas utile pour caractériser les composés organiques, les spectres présentent peu de bandes qui ne sont pas caractéristiques. En effet, des groupements chromophores différents peuvent absorber à la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement

#### II.2.1. d.2 Analyse quantitative :

Lorsque le spectre d'une molécule ou d'un ion est connu, la spectrométrie UV-Visible est très utile pour faire de l'analyse quantitative. [9]

On applique :

**B. la loi de Beer Lambert :**

La proportion de lumière incidente absorbée par un milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière (pourvu qu'il n'y ait pas d'autres changements physiques ou chimiques dans le milieu).

Ainsi, des milieux successifs d'égale épaisseur transmettent une égale proportion de l'énergie incidente. La loi de Lambert s'exprime par :

$$T = I / I_0$$

Avec :

- $I_0$  : intensité de la lumière ;
- $I$  : intensité de la lumière transmise ( $I$  toujours inférieur à  $I_0$ ) ;
- $T$  : transmittance.

Il est commun d'exprimer la transmittance par un pourcentage :  $T\% = I / I_0$ .

**A. Loi de B er :**

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu.

Une combinaison de ces deux lois (la loi de B er-Lambert) donne la relation entre l'absorbance ( $A$ ) et transmittance ( $T$ ) :

$$A = \log (I_0 / I) = \log (100/T) = \epsilon \cdot c \cdot x$$

Avec:

- $A$ : absorbance (sans unite);
- $\epsilon$ : coefficient de l'absorption molaire où d'extinction ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;
- $C$  : concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) ;
- $X$  : longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux.

Il est important de noter que  $\epsilon$  est une fonction de la longueur d'onde et donc que la loi de B er-Lambert est seulement vraie en lumière monochromatique.

### II.2.1.f. Les avantages d'UV-Vis :

Les avantages sont nombreux :

- ✚ Le dosage de quelques 70 éléments du tableau périodique, ces éléments ne réagissent pas de façon identique à une même excitation. <sup>[12]</sup>
- ✚ La pureté des substances chimiques et une grande précision les erreurs ne dépassent pas 5%.
- ✚ La simplicité et la rapidité d'utilisation.
- ✚ Un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible.
- ✚ Utiliser dans l'analyse qualitative et quantitative d'un nombre des espèces organiques et inorganiques <sup>[13]</sup>.

### II.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR) :

#### II.2.2. a. Définition :

Parmi les méthodes à la disposition du chimiste pour l'analyse structurale la spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR). Il fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge.

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories :

- les translations
- les rotations
- les vibrations

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge : environ 0,8 et 1000  $\mu\text{m}$ . Cette zone spectrale est divisée en :

- **Infrarouge proche** : (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$ ) soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).
- **Infrarouge moyen** : (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).
- **Infrarouge lointain** : (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### II.2.2.b. Principe et appareillage :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques.

Lorsque la molécule absorbe l'énergie fournie par radiation électromagnétique infrarouge, elle passe de son état énergétique initial à un état excité, sachant que l'énergie interne d'une molécule est

composée des énergies de transition, de rotation et de vibration et l'énergie électronique, cette absorption se traduit par l'apparition des bandes caractéristiques de chaque composé organique à une fréquence donnée. [14]

La région normal d'un spectre infrarouge se situé entre 4000 et 400 cm, c'est la région la plus généralement exploitée par les chimistes organiciens pour l'analyse fonctionnelle. [15]

### II.2.2.c. Application :

Les principales application de l'IR sont résumer dans ce qui suit :

- ✚ Vérification des structures d'espèces inorganiques et d'espèces organométalliques à partir de mesure d'absorption.
- ✚ Identification des groupements fonctionnels des produits inconnus.
- ✚ Contrôle de la pureté d'un produit (par l'absence de bandes de composés étrangers).
- ✚ Analyse qualitative des substances chimiques.

### II.2.2.d. Avantages de l'analyse par IR :

- ✚ **Rapidité** : du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes.
- ✚ Nettoyage de l'accessoire simple et rapide.
- ✚ **Sensibilité** : La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité.
- ✚ Possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable).
- ✚ Reproductibilité et fiabilité.

**Références Bibliographiques :**

- [1] J.M. Bobbit, A.E. Schwarting, R.G. Gritter, *Introduction à la chromatographie*. 1972.
- [2] M. Gulligaris, L. Randaaccio, *acta crystallog*, 35, 1979-2753.
- [3] K. Randerath, G. Villars, *Chromatographie sur couche mince*, 1971.
- [4] K. Randerath. *Chimie de Surface*, 2<sup>ème</sup> édition, Traduit de l'allemand par N.D.Tam, Gautier-Villars, 1970.
- [5] M. W. Beyerinck, *Z. Phys. Chem.* 3 (1889) 110.
- [6] *Dünnschicht-Chromatographie*, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin, 1967.
- [7] H. Jork, *Laborpraxis* 2 (1992) 110.
- [8] Université de Sherbooke, *Techniques : principes de la chromatographie*, p. 10-14.
- [9] Filip Monica Sanda, Macocian Eugen Victor, Toderaş Adina Monica, Cărăban Alina. *Base theory for uv-vis spectrophotometric measurements* . University of Oradea. Romania. 2012.
- [10] Gerars .Willay, *Technique d'ingénieur canstantes des vibration et des particules* ,V 1025, P 3.
- [11] F. GUEDIRA, *cours de Spectroscopie Ultraviolette*, Université Mohammed V-Agdal / FSR/ Master de sciences analytiques.
- [12] Skoog. Holler. Nieman, *principe d'analyse instrumentals*, 1980.
- [13] Gilbert, Gaussorgues, *Systemes optroniques passifs*, 1976.
- [14] M. Hesse, Meier, B.Zeeh, *méthodes spectroscopique pour la chimie organique* , édition masson , 1997, P 1-5-47-48.
- [15] Marie .Florence .Grenier .Loustalot, *caractérisation des polymers par RMN*, 1988.

## *Partie II :*

*Synthèse, caractérisation et application des complexes métal-base de Schiff*

## II.1. Le but :

Le but de cette partie consiste :

- La synthèse et la caractérisation d'un ligand base de schiff et leurs complexes tétradentates obtenus par complexation avec les métaux de transition : Nickel (Ni) et Zinc (Zn)
- L'étude de leurs activité biologique telle que l'activité antibactérienne, l'activité antifongique et l'activité antioxydante

## II.2. Solvants et réactifs :

La synthèse de nos complexes a été faite à partir des composés chimiques suivants à savoir : les solvants et les réactifs.

### A- les solvants :

#### **Le méthanol :**

- $\text{CH}_3\text{OH}$ .
- M.=32 g/mole.
- d = 0.79

#### **Le Diméthylformamide (DMF) :**

- $(\text{CH}_3)_2\text{NOH}$ .
- M.=58.8 g/mole
- d= 0.948

#### **L'ether :**

- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
- M=74.12 g/mole
- d= 0.706

### B - les réactifs :

#### **L'aldhydesalicylique :**

- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ .
- M.=122.12 g/mole

#### **1,2-Diamono-benzène(1,2-phénylenediamine) :**

- $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ .
- M.= 108 g/mole

#### **acétate de Nickel hydraté :**

- $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot \text{X}(\text{H}_2\text{O})$ .
- M.= 316 g/mole.

#### **acétate de Zinc dihydraté :**

- $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- M = 219.5 g/mole.

## II.3. Matériels utilisés :

- Bécher.
- Erlenmeyer.
- Entonnoir.
- Eprouvette.
- Thermomètre.
- Pipette pasteur.
- Plaque chauffante menu d'un agitateur magnétique.

- Barreau magnétique.
- Papier filtre.
- Pince.
- Ballon.
- Etuve.
- Boite de pétrée.
- Verre de montre.
- Plaque CCM.
- Réfrigérant.
- Cristalliseur.

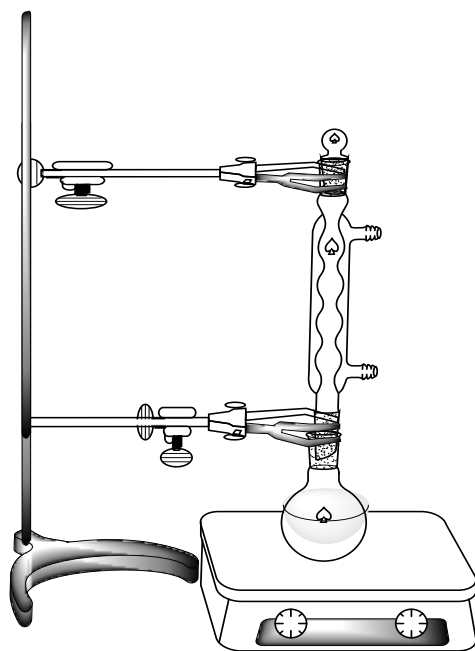


Figure 20 : Montage a reflux

## II.4. Appareillage et instrumentation :

### II.4.1. La chromatographie sur couche mince :

La pureté des produits a été vérifiée sur des plaques de gel de silice, en utilisant comme éluant le mélange suivant : dichlorométhane / méthanol (v/v,9/1).

### II.4.2. Le point de fusion :

Les températures de fusion sont mesurées à l'aide d'un fusiomètre METTLER FP<sub>5</sub>.

### II.4.3. La spectroscopie ultra-violette :

Les cellules utilisées sont en quartz d'épaisseur de 1 cm les spectres ont été tracés sur une l'étendue de 200 à 600 nm en longueur d'onde dans un appareil spectrophotomètre de type unicom 300 à l'institut de chimie à Université de Sétif et Les échantillons ont été solubilisés dans le DMF

### II.4.4. La spectroscopie infrarouge :

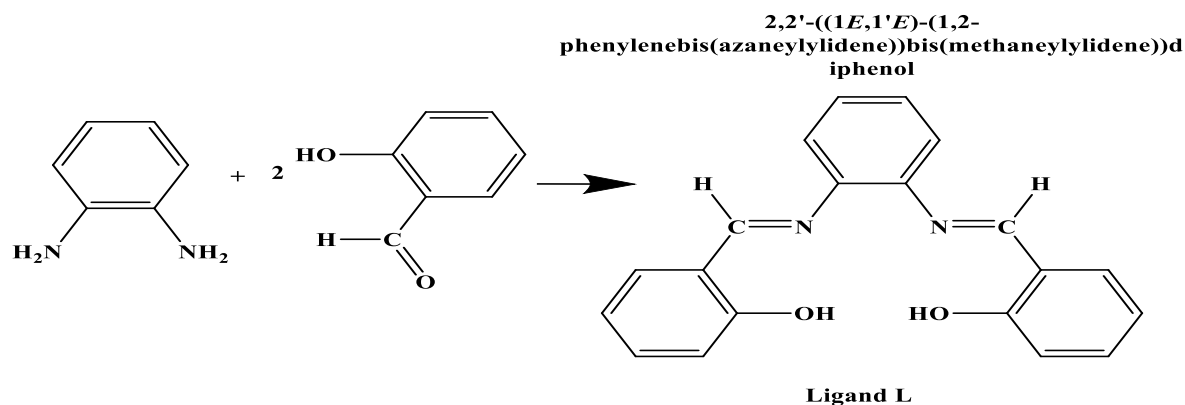
Les spectres IR de ligand et des complexes sont utilisés pour la détermination des différents groupements fonctionnels, les échantillons ont été pastillés dans du KBr. L'appareil IR utilisé est de type Perkin Elmer FT-IR à l'institut de chimie à université de Sétif.

## II.5. Synthèse et caractérisation des ligands et des complexes :

### II.5.1. Synthèse de ligand (H<sub>2</sub>L) :

Le schéma réactionnel global de la réaction de synthèse du ligand base de Schiff est représenté ci-après : Schéma 03.

Dans un ballon de 100 ml surmonté d'un réfrigérant contenant 0.108 g (1 mmole) du 1,2-phenylene diamine dissoute dans 10 ml méthanol (MeOH), sont ajoutés 0.244 g (2 mmole) de Salicylaldehyde, dissoutes dans 15 ml de méthanol. Le mélange, sous agitation, est porté au reflux pendant deux heures à une température 70 C°. Un précipité de couleur orange est observé à la fin de la réaction. Le brut réactionnel est ensuite filtré, lavé à méthanol, puis à l'éther d'éthylque. La pureté des ligands a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), en utilisant le dichlorométhane/méthanol (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH : 9.5/0.5, v/v) comme éluant. Le tableau 2 ci-après résume les principales caractéristiques physiques de ce ligand.



**Schéma03** : mécanisme de formation de ligand base de schiff tétradentes

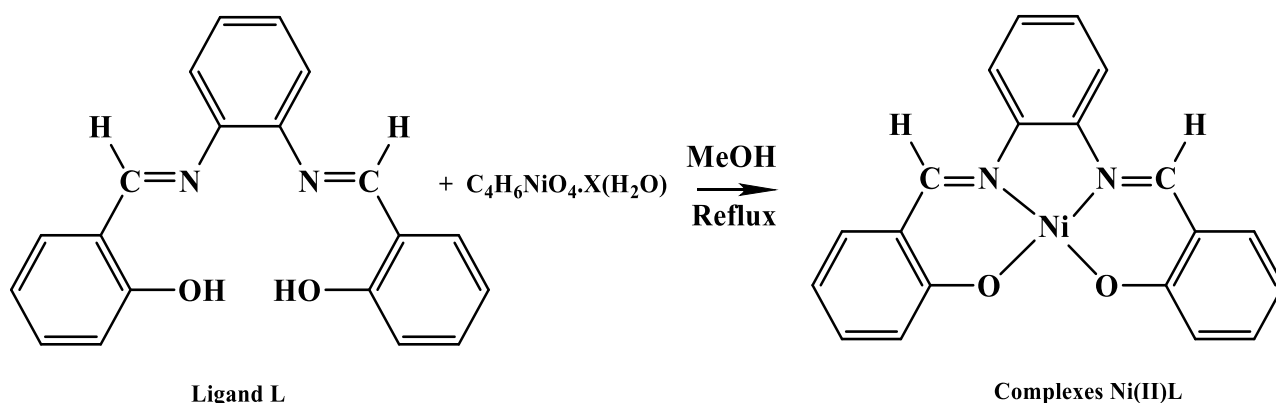
## II.5.2. Synthèse des complexes bases de schiff tétradentates :

### II.5.2.1. Complexe Ni (II) L :

La schéma 04 illustre l'étape réactionnelle principale de la préparation des complexes bases de Schiff tétradentates symétriques :

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant, contenant 0.5 mmole du ligand H<sub>2</sub>L (0.158 g) dans 10 ml de méthanol, sont ajoutés 0.5 mmole de sel métallique hydraté Ni(OAc)<sub>2</sub>.x H<sub>2</sub>O. Le mélange est porté au reflux sous agitation. La réaction est poursuivie pendant 2 heures.

Un précipité est ensuite observé, de couleur nettement différente du ligand. Il est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à méthanol ensuite à l'éther. Leur pureté est aussi contrôlée par CCM (gel de silice) avec le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (9.5/0.5, v/v) comme éluant.



**Schéma 04 :** mécanisme de formation de complexe Ni(II) L

### II.5.2. 2. Complexe Zn(II) L :

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant, contenant 0.5 mmole du ligand H<sub>2</sub>L (0.158 g) dans 10 ml de méthanol, sont ajoutés 0.5 mmole de sel métallique hydraté C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> ZnO<sub>4</sub>.2(H<sub>2</sub>O). Le mélange est porté au reflux sous agitation à température 70 C°. La réaction est poursuivie pendant 2 heures.

Un précipité est ensuite observé, de couleur jaune. Il est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à méthanol ensuite à l'éther. Leur pureté est aussi contrôlée par CCM (gel de silice) avec le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (9.5/0.5, v/v) comme éluant. Comme il est montré par la réaction suivante :

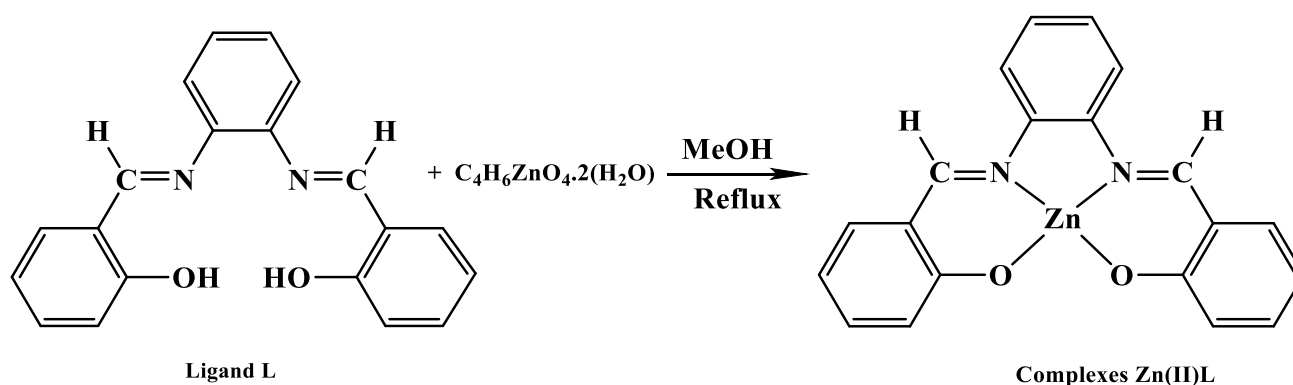


Schéma 05 : mécanisme de formation de complexe Zn (II) L.

## II.6. Caractérisations physiques des différents produits :

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques de nos produits synthétisés.

Tableau 02 : principales caractéristiques de différents produits.

Composé	M.m(g/mol)	m(mg)	R <sub>f</sub> (CCM)	T <sub>f</sub> (C°)	Rendement ρ (%)	Couleur
H <sub>2</sub> L	316	58	0.84	180	91.77	Orange
Ni(II)L	372.71	31	0.86	> 210	83.33	Rouge
Zn(II)L	379.37	22	0.76	> 200	58.04	Jaune

✚ La phase mobile (éluant) : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (9/1).

✚ La phase stationnaire : gel de silice.

✚ Le rapport frontal **R<sub>f</sub>** est une caractéristique de la tâche qui indique son emplacement par rapport au front du solvant dans un éluant donné ; il est donné par la formule suivante :

$$R_f = d_{\text{soluté}} / d_{\text{éluant}}$$

✚ Les rendements molaires sont calculés selon l'expression suivante :

$$\rho = (n_f / n_i) \times 100$$

## II.7. Caractérisations spectrales des complexes :

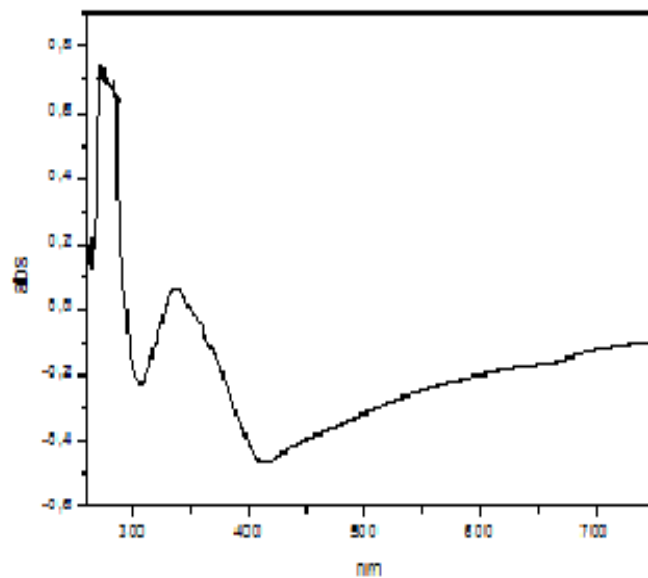
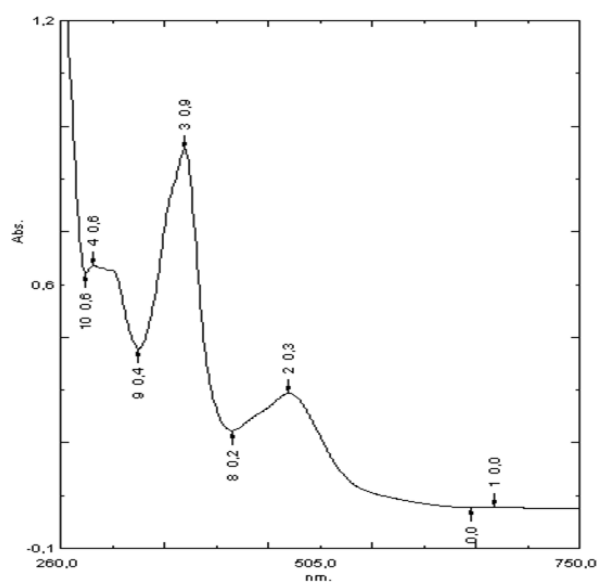
L'UV/VIS et IR sont utilisées pour caractériser nos complexes et ligand.

### II.7.1. UV/VIS :

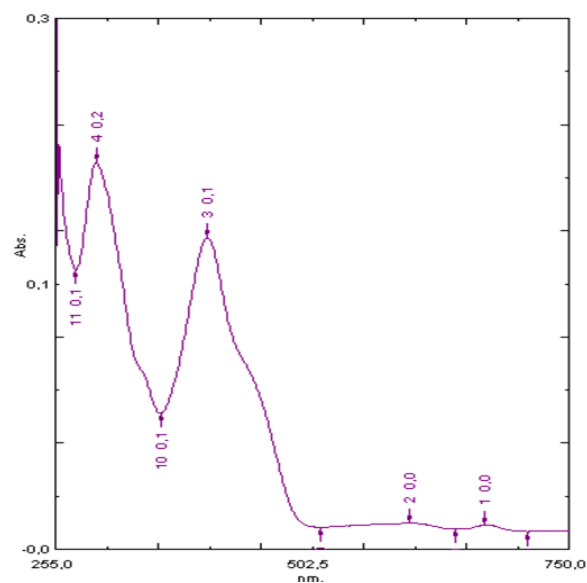
Un déplacement bathochrome est observé pour les complexes rapport à leur ligand dans le solvant DMF. Les bandes, se situant au voisinage de 280 nm pour les complexes Ni(II) L et Zn(II) L, sont attribuables aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des chromophores azométhine. Les bandes apparaissant entre 370 et 400 nm, moins intenses que les premières, ces bandes sont dues aux transitions  $\pi(\text{imine}) \rightarrow \text{métal}$ . D'autres bandes, sous forme d'épaulements, sont observées dans les spectres des complexes aux environs de 480 à 590 nm. Elles sont dues aux transitions  $d \rightarrow \pi$ . Ces remarques corroborent de manière significative à la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand pour tous les complexes. Cette coordination induit une importante délocalisation électronique par conjugaison à travers les différents systèmes d'hybridation  $sp^2$  constituant la molécule du complexe.

**Tableau 03 :** Principales bandes d'absorption dans L'UV/VIS.

Solvant	DMF		
Composé	H <sub>2</sub> L	Zn(II)L	Ni(II)L
$\lambda_{\text{max 1}}$	277	305	285
$\lambda_{\text{max 2}}$	336	400	375
$\lambda_{\text{max 3}}$	-	598	478

Spectre 01 : UV/Vis de Ligand H<sub>2</sub>L

Ni(II)L



Zn(II)L

Spectre 02 : UV/Vis des complexes Zn(II), Ni(II)

### II.7.2.IR :

Les principales bandes de vibration des différents molécules synthétisés sont présentées dans le tableau 05 ci-après. Une bande d'absorption est systématiquement observée dans l'intervalle 3300-3800 cm<sup>-1</sup> soit pour le ligand ou pour les complexes. Dans le cas de ligand, cette bande est attribuée

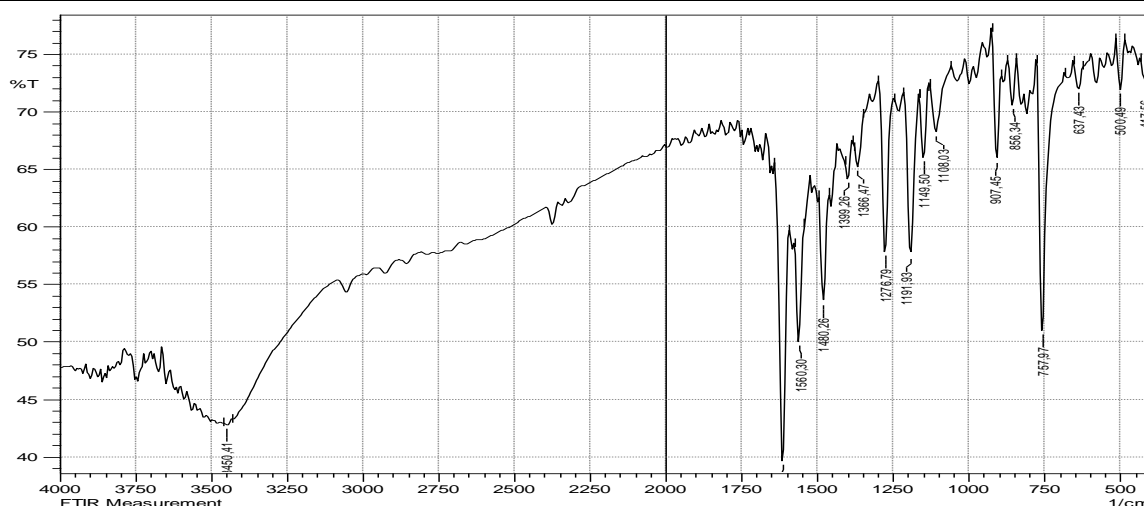
aux groupements hydroxyles (O-H). Elle représente les liaisons d'hydrogène inter et intra moléculaires. Par contre, dans les complexes, cette bande exprime la présence d'eau ou d'alcool (méthanol). L'IR confirme la persistance de la bande d'absorption de la fonction azométhine (C=N) au voisinage de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, il faut noter qu'après métallation des ligands, cette bande d'absorption subit un léger déplacement bathochromique de l'ordre de  $20\text{ cm}^{-1}$ . Ce résultat confirme la coordination du métal aux azotes des deux groupements azométhine.

En même temps, la vibration de valence C-O des deux groupements salicylidènes subit l'effet inverse par rapport aux C=N des ligands car un léger déplacement hypsochromique est observé. Ceci s'explique par l'électronégativité de l'atome d'oxygène exerçant un effet électroattracteur sur le centre métallique conduisant à une augmentation de la densité électronique sur la liaison C-O qui entraîne l'augmentation de la valeur de la constante de force de liaison. Ce phénomène renforce donc la coordination du métal de transition avec les oxygènes des deux phénolates.

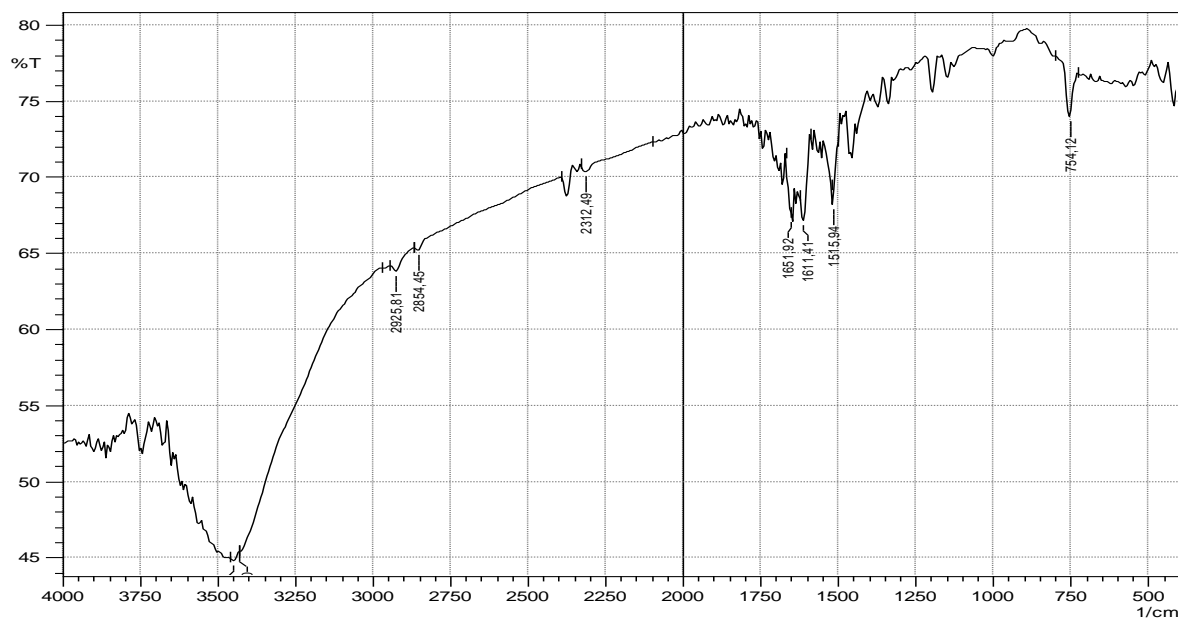
Le tableau suivant résume les vibrations essentielles de  $\text{H}_2\text{L}$ ,  $\text{Ni(II) L}$  et  $\text{Zn(II) L}$ .

**Tableau 04 :** Principales bandes d'absorption dans l'IR.

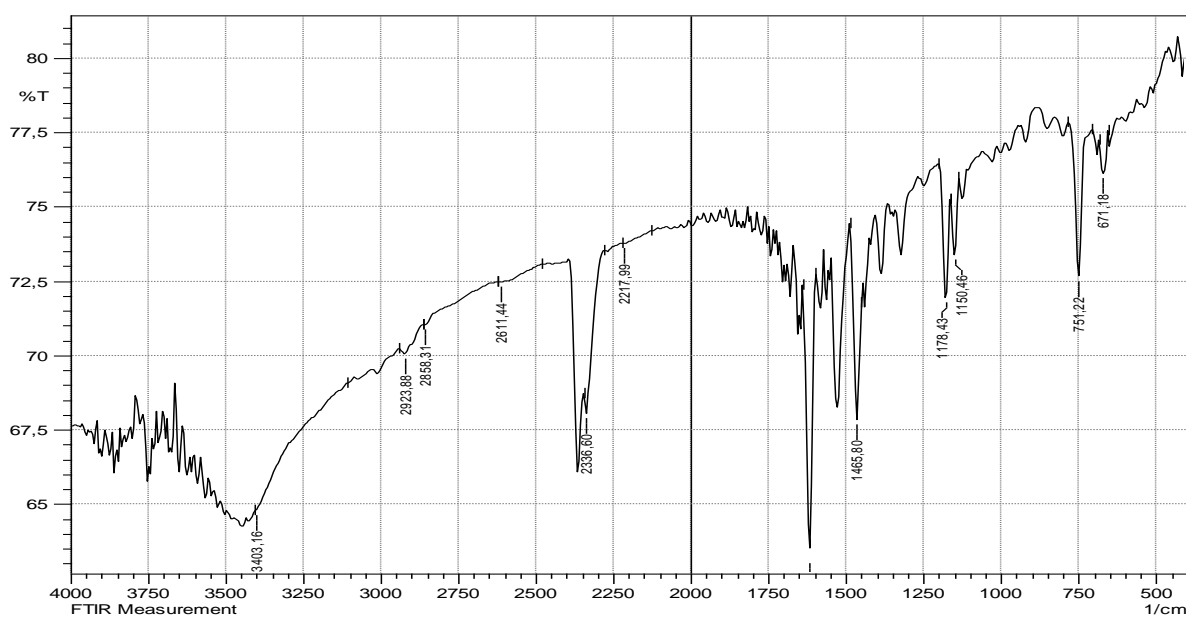
Composé	$\text{H}_2\text{L}$	$\text{Zn(II) L}$	$\text{Ni(II) L}$
$\delta\text{ C=N (cm}^{-1}\text{)}$	1607	1592	1552
$\delta\text{ C-O (cm}^{-1}\text{)}$	1191	1296	1281



**Spectre 03: L'IR de ligand  $\text{H}_2\text{L}$ .**



Spectre 04 : L'IR de complexe Ni(II)L



Spectre 05: L'IR de complexe Zn(II)L.

## II.8. Application biologique :

### II.8.1. L'activité antibactérienne et antifongique :

L'étude de l'activité antibactérienne et antifongique des différents complexes, a été effectuée au niveau de laboratoire de biochimie Université de M'sila. Les souches utilisées dans les tests font parties de trois groupes de microorganismes qui sont les champignons, les levures et les bactéries. Ces dernières proviennent de l'American Type Culture Collection :

**Les bactéries :** Bacillus cereus ATCC 10876, Staphylococcus aureus, Escherichia coli et Pseudomonas aeruginosa.

**Les champignons :** Aspergillus flavus.

**Levure :** Candida albicans.

La méthode utilisée c'est la diffusion sur milieu gélose.

**a. Matériels :**

- Disques stériles papier wattman.
- Milieu gélose.
- Souches à tester.
- Pipette pasteur.
- Boîtes de pétries.
- Pince métallique.
- Etuve.
- L'eau physiologique.
- Micropipette.

**b. Mode opératoire :** [1]

**b.1. Préparation des disques :**

On utilise le papier de wattman coupé en disque de 6 mm, ces derniers avoir un contour régulier pour donner une zone d'inhibition facile à mesurer.

Les disques une fois préparés, sont placés dans des tubes d'asseyes.

**b.2. Préparation de la souche du milieu :**

- Faire fondre le milieu Muller-Hinton (MH) dans un bain marie à 95 C°.
- Verser respectivement la souche de milieu en surfusion dans des boîtes de pétri de 3mm épaisseur.
- Laisser refroidir et solidifier sur la paillasse.

**b.3. Préparation de l'inoculum :**

- A partir d'une culture pure de (18 à 24 h sur milieu d'isolement d'une des bactéries à étudier et 48h pour les champignons, nous avons raclé à l'aide d'une anse de platine quelques colonies bien isolées et parfaitement identiques, qu'on dépose dans 5 à 6 ml d'eau physiologique de 0.9 %.

- Agiter au vortex.
- La suspension bien homogénéisée et réglée à une opacité de densité optique qui doit être comprise entre 0.22 et 0.32 pour toutes les bactéries étudiées puis lecture à une longueur d'onde de 620 nm. Les valeurs comprises dans les intervalles cités ci-dessous correspondent à une

concentration optimale de  $10^7$ - $10^8$  germes/ ml. Si une valeur trouvée à la première lecture n'est pas comprise dans l'intervalle, on ajuste soit en ajoutant de l'eau physiologique, si elle est supérieure à la valeur maximale ou en ajoutant des colonies, si elle est inférieure à la valeur minimale.

- L'inoculum doit être utilisé dans les 15 min qui suivent sa préparation.

#### b.4. Dépôt des disques :

- A l'aide d'une pince stérile, prélever à chaque fois un disque stérile. Ce dernier est imbibé avec 3 à 4  $\mu$ l de le produit L, Zn (II) et Ni (II).

- Déposer les sur la surface de la gélose après leur séchage.

- Laisser diffuser les boîtes sur la paillasse pendant 30 min.

- Incuber à 37 C° pendant 24 h pour les bactéries.

- Incuber à 25 C° pendant 4 jours pour les champignons et levures.

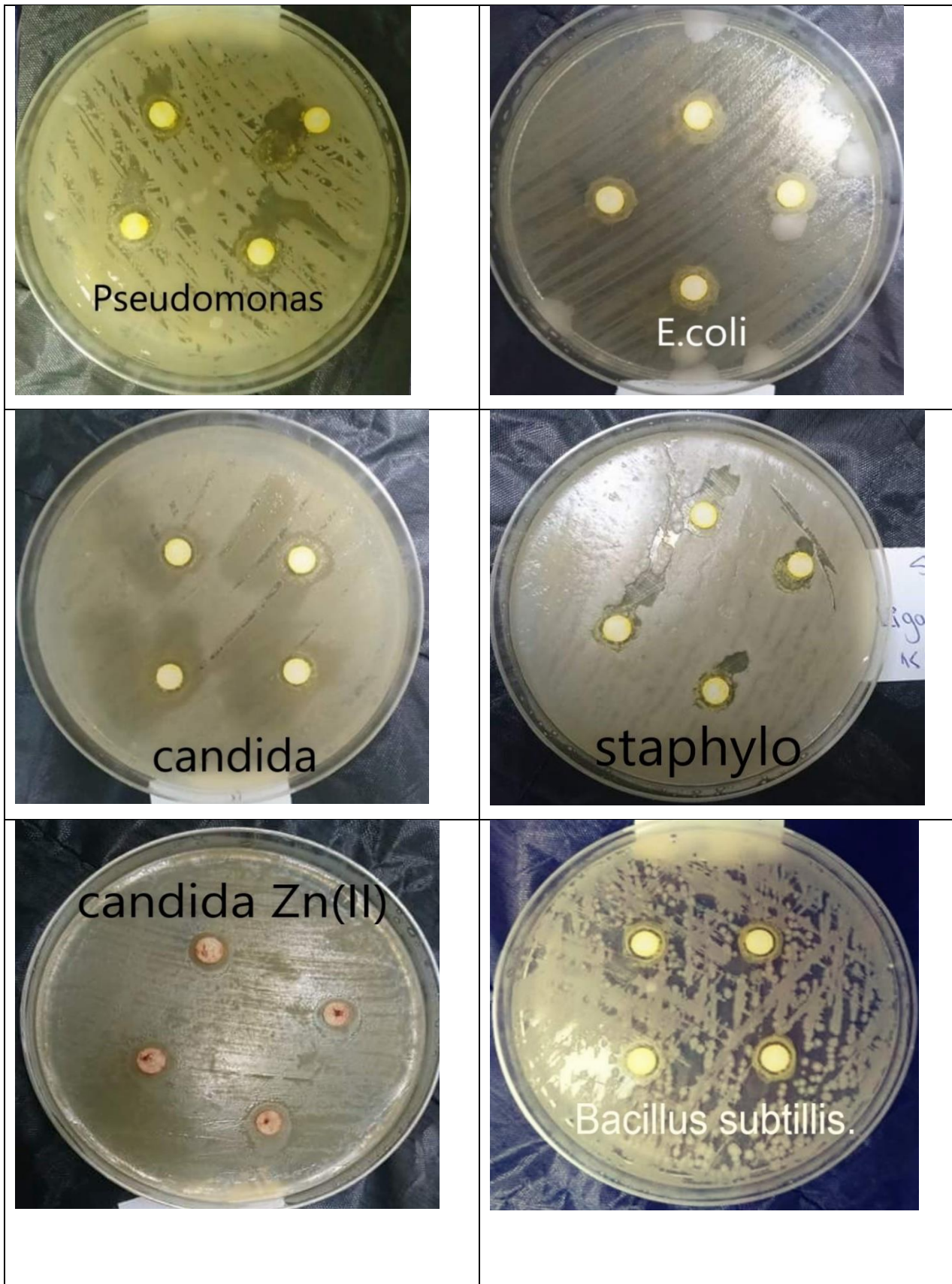
#### b.5. Lecture :

On mesure avec précision les diamètres des zones d'inhibition avec un pied à coulisse ou une règle, pour chacun des boîtes des pétri.

**Tableau 05 :** Résultats de diamètres d'inhibition des ligands bases de Schiff et leurs complexes dans le DMSO

Souches testées	Diamètre de la zone d'inhibition		
	H <sub>2</sub> L	Ni(II) L	Zn(II) L
Escherichia coli	+ 7mm	- 6 mm	- 6 mm
Bacillus subtilis	+ 11mm	- 6mm	- 6mm
Staphylococcus aureus	+ 24mm	- 6mm	- 6mm
Pseudomonas aeruginosa	+ 14mm	- 6mm	- 6mm
Candida albicans	+ 54 mm	- 6mm	+ 6.8mm
Aspergillus flavus	- 6mm	- 6mm	- 6mm

(-) pas d'inhibition et 6 mm c'est le diamètre de le disque



**Figure 21** : Les zones d'inhibition de produits synthétisés

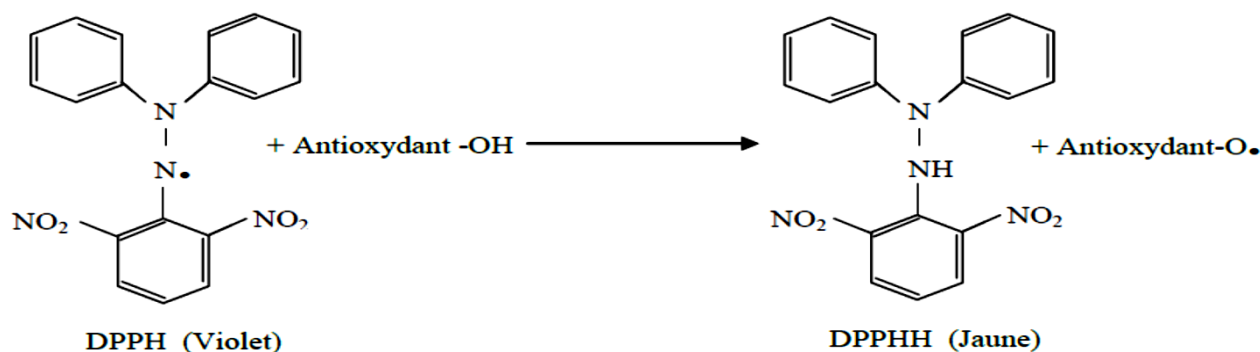
### b.6. Discussion des résultats :

L'activités antibactérienne et antifongique de ligand base de Schiff et leurs complexes sont testés avec 04 souches bactériennes : Escherichia coli, Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus et Pseudomonas aeruginosa, aussi sur une souche levure : Candida albicans et une souche de champignon : Aspergillus flavus. Par une méthode de diffusion sur gélose.

D'après les résultats obtenus, on voit clairement que le ligand H<sub>2</sub>L présente une activité antibactérienne avec toutes les souches testées par rapport aux leurs complexes (Tableau. 5) . Par contre les deux complexes ne présente aucune activité vis à vis des souches testes sauf le complexe Ni(II) L il y a une apparition d'une zone d'inhibition de diamètre 6.8 mm avec Candida albicans.

### II.8.2. L'activité antioxydante :

L'évaluation de l'activité antioxydante de ligand base de Schiff H<sub>2</sub>L et leurs complexes Zn(II) L, Ni(II) L et de l'antioxydant standard (vitamine C) vis-à-vis du radical DPPH a été évaluée à l'aide d'un Spectrophotomètre en suivant la réduction de ce radical qui s'accompagne par son passage de la couleur violette (DPPH•) à la couleur jaune (DPPH-H) mesurable à 517 nm .Cette capacité de réduction est déterminée par une diminution de l'absorbance induite par des substances antiradicalaires .



**Figure 22 :** Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH.

### a. Matériels :

- Spectromètres de UV-Visible.
- Tubes à essais.
- Micropipette (1000.50 µl).
- Fioles.
- Bécher.

- Cuvette de spectrophotomètre en quartz.
- Balance de précision.

### b. Mode opératoire :

Pour chaque antioxydant ( $H_2L$ ,  $Zn(II)L$  et  $Ni(II)L$ ), différentes concentrations ont été testés (exprimés en nombre de moles d'antioxydant / mole DPPH).

Des solution antioxydantes de différentes concentrations sont préparées dans le DMF puis chaque (0,1 ml) de la solution a été ajouté à 3,9 ml d'une solution de methanol DPPH d'un concentration  $6 \times 10^{-5}$  mole / L, la diminution de l'absorbance a été déterminé à 515 nm à 0min. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard, l'acide ascorbique dont l'absorbance a été mesuré dans les mêmes conditions que les échantillons et pour chaque concentration le test est répété 3fois. [2]

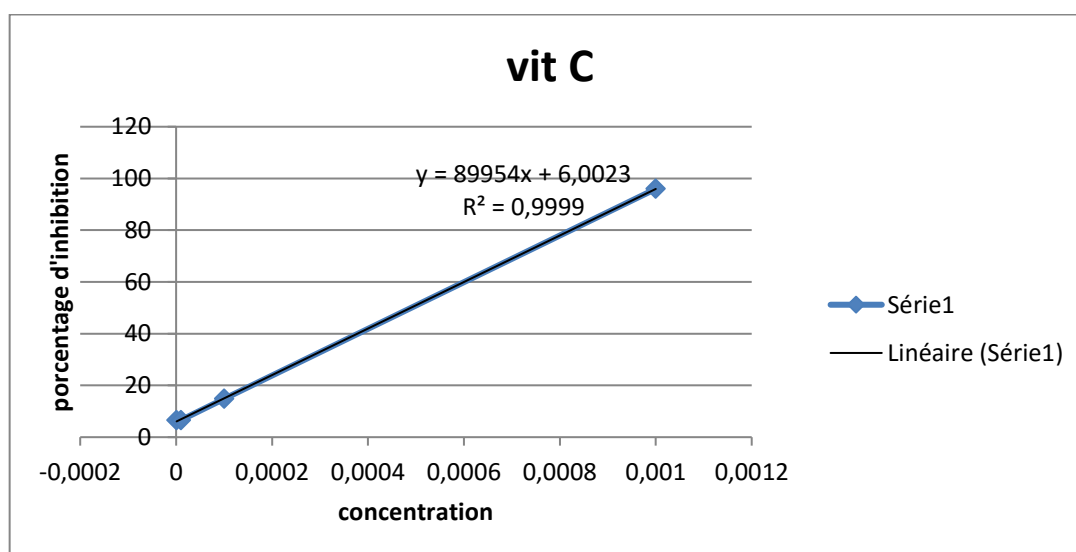
### c. Discussion des résultats

Les résultats ont été exprimés en pourcentage d'inhibition (I%) qui est calculée selon l'équation suivante :

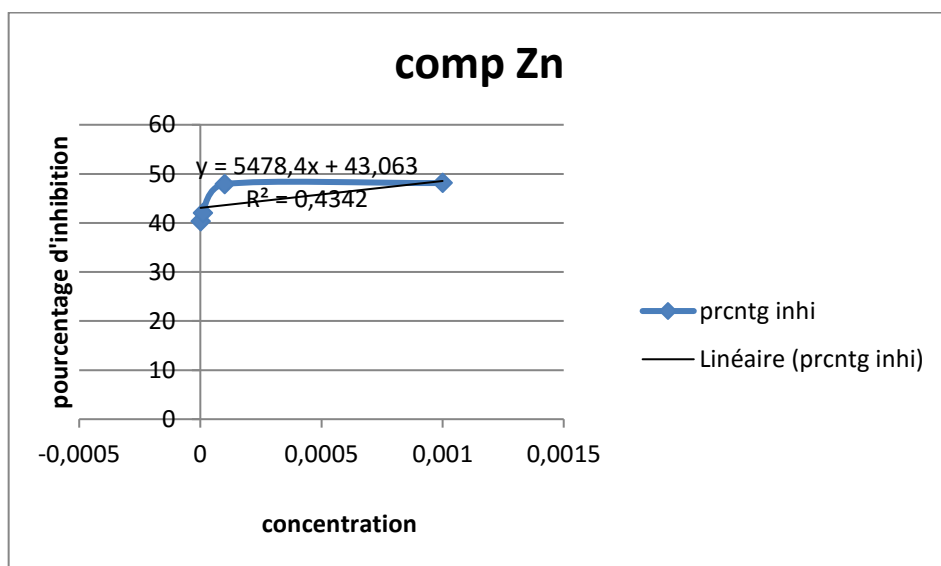
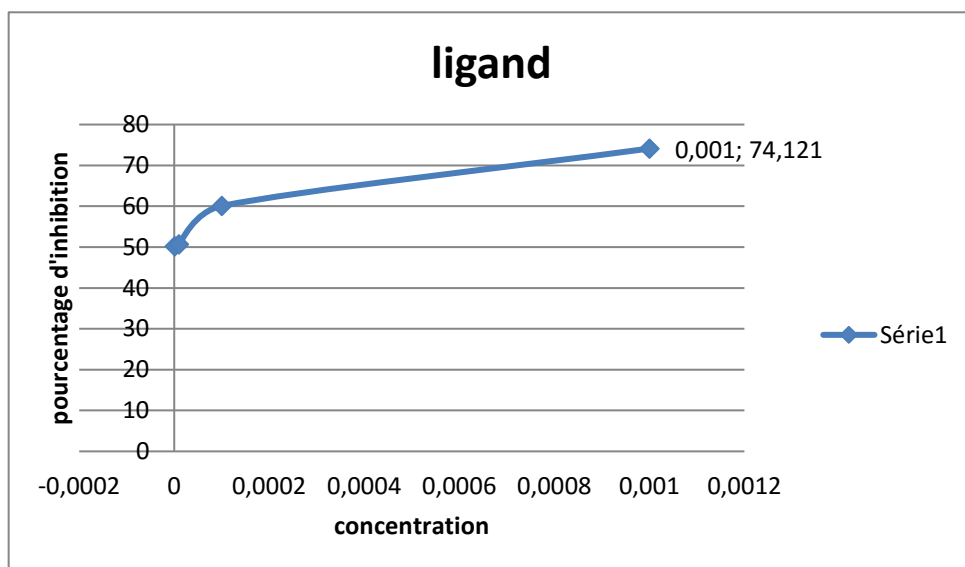
$$I\% = [(Abs\ contrôle - Abs\ test) / Abs\ contrôle] \times 100$$

- I% : pourcentage d'inhibition de l'activité anti radicalaire.
- Abs test : absorbance de l'échantillon.
- Abs contrôle négatif (solution du DPPH sans extrait).

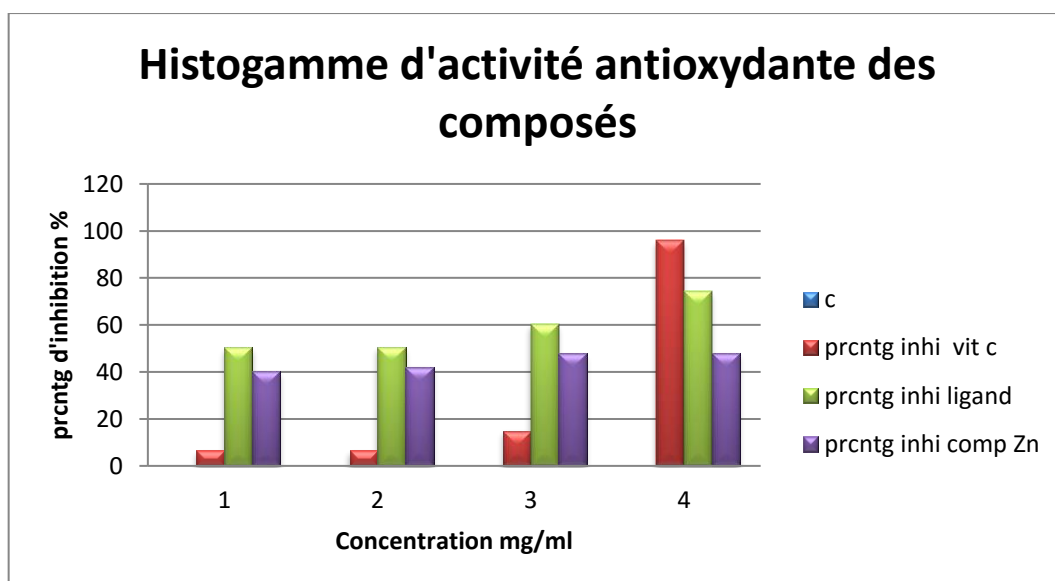
Les valeurs de l'EC50 ont été déterminées graphiquement par la régression linéaire.



**Figure 23** : Droite d'étalonnage de l'Acide Ascorbique (Moyenne  $\pm$  SD de trois essais)



**Figure 24** : des courbes d'étalonnage de ligand L et complexe Zn(II).



$$1=10^{-6}, 2=10^{-5}, 3=10^{-4}, 5=10^{-3}$$

**Figure 25** : Concentrations responsables à 50% d'inhibition du radical DPPH• (CI50).

Le test de DPPH est un des tests les plus utilisés pour déterminer l'activité antiradicalaire. Les résultats de l'activité antioxydante a révélé que le ligand H<sub>2</sub>L et le complexe ZN(II)L possèdent une activité anti-radicalaire (AAR) (Figure 25) mais moins que l'acide ascorbique, quand la concentration des polyphénols augmentent dans le milieu réactionnel, le pourcentage d'inhibition augmente proportionnellement jusqu'à arriver à un plateau qui correspond à l'inhibition presque totale du DPPH• présent dans ce milieu. L'effet scavenger des extraits vis-à-vis du radical DPPH• est exprimé par la concentration inhibitrice à 50 % (CI50) qui correspond à la concentration des polyphénols nécessaire pour inhiber ou réduire 50% de la concentration initiale du DPPH•. Une CI50 faible représentent l'activité anti-radicalaire la plus élevée (Molyneux, 2004 ; Manallah A., 2012). Tous les CI50 sont calculés à partir de la partie linéaire des courbes de pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration des différents composés à tester .

Ces résultats permettent de classer les composés par rapport au standard selon leur pouvoir antioxydant par ordre décroissant (VC > Zn(II)L > H<sub>2</sub>L).

### **Références Bibliographiques :**

**[1]** Bendjabeur salah, Evaluation du pouvoir antioxydant et antimicrobien des extraits végétaux (cas de la grenade punica granatum L) en vue de leur utilisation alimentaire, Ecole nationale supérieure agronomique El-harrache -alger, **2012**, p. 60-63.

**[2]** W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier and C. Berset\*. *Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity Lebensm. -Wiss. u.-Technol*, **1995** , 28.25-30.

# *Conclusion*

## Conclusion

L'obtention des inhibiteurs est actuellement un domaine d'une importance considérable.

C'est donc dans cet ordre d'idée que nous nous sommes axés pour contribuer à ce travail avec les complexes bases de Schiff.

Dans ce contexte, nous avons synthétisés trois composés, un ligand et deux complexes bases de Schiff symétriques contenant à la fois les fonctions imine et amine.

Dans un premier temps nous avons synthétiser un ligand et leurs complexes de Ni et de Zn tétradentates NNOO par voie chimique à partir du salcylaldéhyde et le 1,2-phénylene diamine comme pont.

Le ligand ainsi que les complexes ont été caractérisés et identifiés par les méthodes spectroscopiques UV/VIS et IR usuelles pour conformer leurs structures.

Dans un deuxième temps, une étude biologique (activité antibactérienne, antifongique et antioxydante) a été menée par différentes souches bactériennes.

Les résultats spectrales IR, les déplacements des vibrations de valence et des vibrations d'élongation explique la stabilité des complexes à cause de leur planéité ce qui en accord avec l'UV-VIS.

Le ligand  $H_2L$  présente une activité antibactérienne avec toutes les souches bactériennes par rapport aux leurs complexes. Mais les deux complexes ne présente aucune activité vis à vis des souches testes sauf le complexe Zn (II) L il y a une apparition d'une zone d'inhibition d'avec *Candida albicans*.

Les résultats de l'activité antioxydante a révélé que le ligand  $H_2L$  et le complexe Zn(II)L possèdent une activité anti-radicalaire (AAR) mais moins que l'acide ascorbique.

Ces résultats permettent de classer les composés par rapport au standard selon leur pouvoir antioxydant par ordre décroissant ( $VC > Zn(II)L > H_2L$ ).

## ملخص:

ثلاث مركبات تم تحضيرها قاعدة شيف من 1.2-فينيلين-ديامين في وسط كحولي ومعقداتها  $Ni(II)L$  و  $Zn(II)L$ ، تشخيص هذا السند ومعقداته تمت بواسطة طيف فوق البنفسجية وتحت

الحمراء التي استحوذت على استقرار كبير لهذه المعقدات.

قمنا أيضا بدراسة فعاليتهم البيولوجية كالنشاط ضد البكتيريا بتجربتهم على أربع فصائل بكتيرية وضد الفطريات قمنا بالتأكد منها ضد نوعين وكذلك حاولنا تقييم الفعالية المضادة للأكسدة بطريقة DPPH اقتناص الجذر الحر.

الكلمات المفتاحية : سند قاعدة شيف، المعقدات، الوظائف ضد البكتيريا والفطريات، الوظيفة المضادة للأكسدة

---

## Résumé :

Trois composés sont synthétisés, un ligand base de Schiff à partir de 1,2- phénylene diamine et salicylaldéhyde dans un milieu alcoolique (MeOH) et leurs complexes tétradentates (NNOO)  $Ni(II)L$  et  $Zn(II)L$ . La structure de ces trois composés a été déterminée par les méthodes spectroscopies UV- visible et l'IR, ce qui acquiert une grande stabilité aux complexes synthétisés et ceci à cause de la planéité de ces derniers. L'application biologique pour les trois composés tel que l'activité antibactérienne sont testés avec quatre types de bactéries et l'activité antifongique avec un type de champignon et aussi nous avons tenté d'évaluer l'activité antioxydante de ligand et leurs complexes bases de Schiff par le méthode de piégeage de radical libre DPPH<sup>•</sup>.

**Mots clés :** ligand base de Schiff, complexes, activités antibactériennes, antifongiques et aussi antioxydants.

---

## Abstract :

Three compounds are synthesized, a Schiff base ligand from 1,2-phenylene diamine and salicylaldehyde in an alcoholic medium (MeOH) and their tetridentate complexes (NNOO)  $Ni(II)L$  and  $Zn(II)L$ . The structure of this compounds was determined by the UV-visible spectroscopy and the IR methods, which acquired a great stability to the synthetic complexes and this because of the flatness of these last ones. The biological application for the three compounds such as antibacterial activity are tested with four types of bacteria and antifungal activity with one type of champion and also we have tried to evaluate the antioxidant activity of ligand and their complex Schiff bases By the free radical trapping method DPPH<sup>•</sup>.

**Key words:** Schiff base ligand, complexes, antibacterial, antifungal and antioxidant activities.

---