



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEN



FACULTE DES SCIENCES

-Departement De Chimie-

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)

Thèse

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN CHIMIE

Option: Chimie Inorganique et environnement

Par

M^{me} GUENFOUD née BELFILALI Imane

**Synthèse, Caractérisation, Tests Catalytiques et Étude de L'inhibition
de la Corrosion d'un Acier Par des Composés Dérivés de L'histamine en
Milieu Acide Chlorhydrique.**

Soutenu le 09 /09/ 2014 , Devant le jury composé de :

Présidente : M^{elle} MOKHTARI Malika Professeur Université de Tlemcen

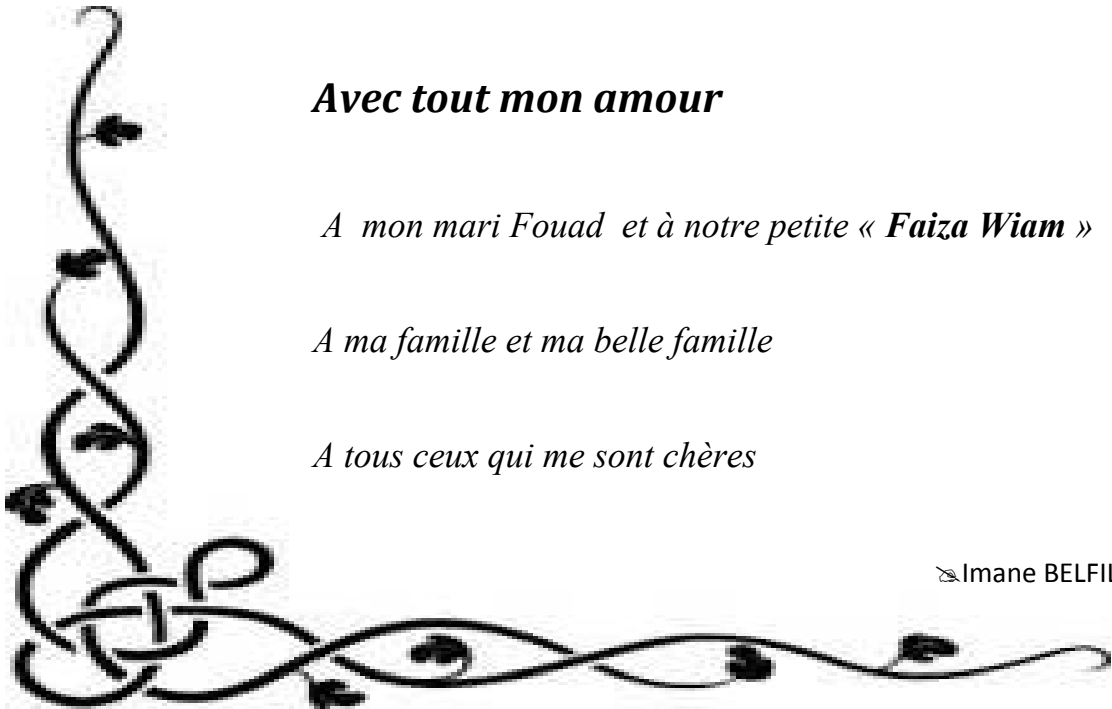
Examineur : M^r HAREK Yahia Professeur Université de Tlemcen

Examineur : M^r BENALI Omar Professeur Université de Saida

Examinatrice : M^{me} BOUHADJERA Keltoum Professeur Université de Sidi Belabess

Rapporteur : M^{me} LOUHIBI Samira Maitre de Conférences Université de Tlemcen

Année Universitaire 2013/2014



Avec tout mon amour

A mon mari Fouad et à notre petite « Faiza Wiam »

A ma famille et ma belle famille

A tous ceux qui me sont chères

✉ Imane BELFILALI

REMERCIEMENTS



*Je commence par remercier **DIEU** d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat.*

*Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire Chimie Inorganique et Environnement « LCIE » de l'université de Tlemcen, sous la direction du Madame **LOUHIBI Samira**, maître de conférences à Faculté des Sciences, l'université de Tlemcen. Je tiens à leur adresser mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe et d'avoir bien voulu diriger ma thèse. Merci pour ces conseils, orientations et ses encouragements.*

*Madame **MOKHTARI Malika**, Professeur à la Faculté des Sciences, Université de Tlemcen m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'elle veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect. J'éprouve un profond respect pour sa direction du laboratoire, leur travail, et leur parcours, ainsi que pour leurs qualités humaines. Merci pour votre gentillesse. Merci pour tout.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **HAREK Yahia**, Professeur à la Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Monsieur **BENALI Omar**, Professeur à l'Université de Saida, m'honore de sa présence dans ce jury. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour qu'il a pris la peine d'examiner ce travail.*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Madame **BOUHADJERA Keltoum**, Professeur à l'université de Sidi Belabess pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.*

*Je ne saurais également oublier de remercier Monsieur **AOUNITI Abdelouahed**, Professeur à la Faculté des Sciences de OUJDA -Maroc, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire pour effectuer les analyses des échantillons traités et de faire quelques applications de nos produits. Qu'il soit assuré de mes sentiments de reconnaissance et de haute considération..*

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Je pense aux membres du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement avec qui j'ai passé des moments agréables.

SOMMAIRE

Liste des Abréviations

Liste des Tableaux

Liste des Figures

INTRODUCTION GENERALE.....	01
----------------------------	----

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1- Introduction.....	04
2- Présentation des histamines.....	04
3- Les complexes métalliques des histamines.....	06
3-1- Complexes d'histamine mononucléaires	06
3-2- Complexes polynucléaires de cuivre(II) avec l'histamine.....	19
3-3- Complexes polynucléaires de cuivre(II) et nickel(II) avec ligands mixtes.....	20
4- Propriétés biologiques.....	21
5- Conclusion	22
Bibliographie.....	23

CHAPITRE 2

Partie 1 : Synthèse & caractérisation des ligands

<u>I- INTRODUCTION</u>	26
.....	26
II- Appareils et méthodes d'analyse.....	26
III- Synthèse des ligands	27
III-1- Synthèse du ligand H_2L^2	30
III-2- Synthèse des ligands HL^3 , H_2L^4 , H_2L^5 , H_3L^6 , H_2L^7 , H_3L^8 , H_3L^9 ET H_2L^{10} ..	30
IV- Caractérisation des ligands.....	32

IV-1- Résultats analytique des ligands	32
IV-2- Résultats spectrales des ligands	34
<u>V- DISCUSSION ET</u>	61
<u>CONCLUSION.....</u>	
Bibliographie.....	63
Partie2 : Synthèse & caractérisation des complexes	
I- Introduction.....	66
<u>II- SYNTHESE DES</u>	67
<u>COMPLEXES.....</u>	
II-1- Synthèse des complexes de cuivre(II) dérivés des ligands imidazoliques.....	67
<u>III- PROPRIETES DES</u>	69
<u>COMPLEXES.....</u>	
III-1- Stabilité.....	69
III-2- Solubilité.....	69
III-3- Conductivité.....	69
<u>IV- CARACTÉRISATION DES</u>	71
<u>COMPLEXES.....</u>	
IV- 1- Généralités.....	71
IV-2- Caractérisation des complexes de cuivre(II) dérivés des ligands histaminiques.....	72
IV-2-1- Complexe du cuivre(II) dérivé de l'histamine.....	72
IV-2-2- Complexe du cuivre(II) dérivé de H ₂ L ²	78
IV-2-3- Complexe du cuivre(II) dérivé de HL ³	79
IV-2-4- Complexe du cuivre(II) dérivé de H ₂ L ⁴	81
IV-2-5- Complexe du cuivre(II) dérivé de H ₂ L ⁵	82
IV-2-6- Complexe du cuivre(II) dérivé de H ₃ L ⁶	84

IV-2-7- Complexe du cuivre(II) dérivé de H ₂ L ⁷	85
IV-2-8- Complexe du cuivre(II) dérivé de H ₃ L ⁸	87
IV-2-9- Complexe du cuivre(II) dérivé de H ₃ L ⁹	88
IV-2-10- Complexe du cuivre(II) dérivé de H ₂ L ¹⁰	90
V- Discussion.....	92
Bibliographie.....	98

CHAPITRE 3 : APPLICATIONS

Partie 1 : Corrosion

I- Introduction	101
II- Aspects électrochimiques de la corrosion	102
II-1- <i>Nature électrochimique de la corrosion</i>	102
II-2- <i>Réaction électrochimiques de la corrosion</i>	103
II-3- <i>Double couche électrique</i>	104
II-4- <i>Facteurs influençant la corrosion</i>	105
II-5- <i>Conditions de la corrosion</i>	106
II-6- <i>Protection contre la corrosion</i>	109
II-7- <i>Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide...</i>	112
II-8- <i>Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice</i>	116
III. Méthodes et conditions expérimentales	117
III-1- <i>Echantillons et solution utilisés</i>	117
III-2- <i>Méthode d'études expérimentales</i>	118
IV- Effet de l'addition des composés histaminiques sur le comportement à la	

corrosion de l'acier doux en milieu acide.....	122
IV-1-Introduction.....	122
IV-2- Etude gravimétrique	122
IV-3- Etude Electrochimique (courbes de polarisation)	126
IV-4- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	134
IV-5- Isotherme d'adsorption	142
V- Discussion et conclusion.....	146
Bibliographie.....	
 Partie2 : Activité catalytique	
I- Introduction.....	153
.....	
II- Chimie bioinorganique du cuivre.....	153
II-1- Rappel sur la tyrosinase.....	155
II-2- La catecholase oxydase.....	156
II-3- Mécanisme d'oxydation.....	157
III- Rappels bibliographiques.....	157
IV- Etude cinétique de l'oxydation de la catechol en o-quinone.....	161
IV-1- Rappels et définitions	161
IV-2- Etude cinétique de l'oxydation du catechol seul	163
IV-3- Etude cinétique d'oxydation du catechol en o-quinone en présence des complexes préparés in situ	163
V- Resultats et discussion	165
V-1- Etude de l'effet de la nature du sel métallique sur la cinétique d'oxydation du catecholé en o-quinone.....	

	165
V-2- <i>Etude de l'effet de la nature du ligand metallique sur la cinetique d'oxydation du catechole en o-quinone</i>	171
V-3- <i>Etude cinetique d'oxydation du catechol en o-quinone en presence des complexes prepares a partir des ligands II –II0</i>	175
VI. Conclusion.....	177
Bibliographie.....	179
 Partie3 : Anti-Oxydation	
I.Introduction.....	182
II. Généralites sur les antioxydants.....	184
II-1- <i>Définition</i>	184
II-2- <i>Antioxydants naturels</i>	184
II-3- <i>Antioxydants synthétiques</i>	185
II-4- <i>Radicaux libres et le mécanisme d'action des antioxydants</i>	185
II-4-1- Radicaux libres	185
II-4-2- Mécanisme d'action des antioxydants	186
III- Resultats et discussion	187
III-1- <i>Activité antioxydante</i>	187
VI- Conclusion	195
Bibliographie.....	197
CONCLUSION GÉNÉRALE	201

ANNEXE

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Propriétés physiques des ligands.	31
Tableau 2	Données analytiques des ligands.	33
Tableau 3	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_2L^2 .	34
Tableau 4	Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_2L^2 .	35
Tableau 5	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_2L^2 .	36
Tableau 6	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_2L^2 .	36
Tableau 7	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand HL^3 .	37
Tableau 8	Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand HL^3 .	38
Tableau 9	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand HL^3 .	39
Tableau 10	Bandes principales du spectre électronique du ligand HL^3 .	39
Tableau 11	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_2L^4 .	40
Tableau 12	Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_2L^4 .	41
Tableau 13	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_2L^4 .	42
Tableau 14	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_2L^4 .	42
Tableau 15	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_2L^5 .	43

Liste des Tableaux

Tableau 16	Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_2L_5 .	44
Tableau 17	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_2L_5 .	45
Tableau 18	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_2L_5 .	45
Tableau 19	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_3L_6 .	46
Tableau 20	Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_3L_6 .	47
Tableau 21	Bandes principales du spectre infrarouge du ligand H_3L_6 .	48
Tableau 22	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_3L_6 .	48
Tableau 23	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_2L_7 .	49
Tableau 24	Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_2L_7 .	50
Tableau 25	Bandes principales du spectre infrarouge du ligand H_2L_7 .	51
Tableau 26	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_2L_7 .	51
Tableau 27	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_3L_8 .	52
Tableau 28	Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_3L_8 .	53
Tableau 29	Bandes principales du spectre infrarouge du ligand H_3L_8 .	54
Tableau 30	Bandes principales du spectre électronique du ligand H_3L_8 .	54
Tableau 31	Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_3L_9 .	55
Tableau 32	Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_3L_9 .	56

Liste des Tableaux

Tableau 33	Bandes principales du spectre infrarouge du ligand H ₃ L ⁹ .	57
Tableau 34	Bandes principales du spectre électronique du ligand H ₃ L ⁹	57
Tableau 35	Données du spectre RMN ¹ H pour le ligand H ₂ L ¹⁰ .	58
Tableau 36	Données du spectre RMN ¹³ C pour le ligand H ₂ L ¹⁰ .	59
Tableau 37	Bandes principales du spectre infrarouge du ligand H ₂ L ¹⁰ .	60
Tableau 38	Bandes principales du spectre électronique du ligand H ₂ L ¹⁰ .	60
Tableau 39	Données analytiques des complexes de cuivre(II) dérivé des ligands histaminiques.	68
Tableau 40	Propriétés physiques des complexes de cuivre(II) dérivé des ligands histaminiques.	70
Tableau 41	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé de l'histamine.	72
Tableau 42	Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour [Cu(H ₂ L ¹)Cl ₂].	74
Tableau 43	Distances et angles interatomiques pour [Cu(H ₂ L ¹)Cl ₂].	75
Tableau 44	Paramètres des liaisons hydrogène intermoléculaires de [Cu(H ₂ L ¹)Cl ₂].	77
Tableau 45	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₂ L ² .	78
Tableau 46	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₂ L ² .	79

Liste des Tableaux

Tableau 47	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL^3 .	80
Tableau 48	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL^3 .	80
Tableau 49	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H_2L^4 .	81
Tableau 50	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^4 .	82
Tableau 51	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H_2L^5 .	83
Tableau 52	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^5 .	83
Tableau 53	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H_3L^6 .	84
Tableau 54	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_3L^6 .	85
Tableau 55	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H_2L^7 .	86
Tableau 56	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^7 .	86
Tableau 57	Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H_3L^8 .	87

Liste des Tableaux

Tableau 58	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₃ L ⁸ .	88
Tableau 59	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H ₃ L ⁹ .	89
Tableau 60	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₃ L ⁹ .	90
Tableau 61	Bandes principales d'absorption IR (cm ⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H ₂ L ¹⁰ .	91
Tableau 62	Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H ₂ L ¹⁰ .	92
Tableau 63	Propositions structurales pour les complexes de Cu(II) dérivés des ligands histaminiques.	95
Tableau 64	Teneur en masse des impuretés présentes dans l'acier doux.	117
Tableau 65	Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de différents composés histaminiques à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 35°C).	123
Tableau 66	Paramètres électrochimiques de différents composés histaminiques à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl (1M).	126
Tableau 67	Les résultats de Spectroscopie d'impédance électrochimique de différents composés histaminiques.	134
Tableau 68	Valeur de la constante (K) et l'énergie d'adsorption calculées pour les inhibiteurs histaminiques à partir de l'isotherme de Langmuir.	143
Tableau 69	Vitesses d'oxydation du catéchol (μmol. L ⁻¹ . min ⁻¹).	165

Liste des Tableaux

Tableau 70	Activité catalytique en présence des complexes de cuivre(II) formés avec les ligands $H_2L^1 - H_2L^{10}$ (isolés / insitu).	176
Tableau 71	L'activité antioxydante des ligands histaminiques à différentes concentrations.	188

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Représentation schématique de la structure de l'histamine	4
Figure 2	Représentation schématique de la biosynthèse de l'histamine	4
Figure 3	Représentation spatiale de la tautomérie de l'histamine.	5
Figure 4	Représentation schématique de la tautomérie de l'histamine.	5
Figure 5	Représentation schématique d'un complexe de cuivre dérivé de l'acide 2,9-dioxo-1,4,7,10-tetraaza-4,7-cyclododecanediactique.	7
Figure 6	Représentation schématique d'un complexe mononucléaire $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$	7
Figure 7	Représentation schématique de la coordination d'histamine avec un cation métallique.	8
Figure 8	Représentation schématique de la structure d'un complexe de platine (II) dérivé de l'histamine	9
Figure 9	Représentation schématique de la structure du complexe $\text{Pt}(\text{II})(\text{Hist})\text{Cl}_2$	9
Figure 10	Représentation schématique des structures des complexes: $[\text{CuLH}]^{3+}$, $[\text{CuL}]^{2+}$, $[\text{CuL}_2\text{H}]^{3+}$.	10
Figure 11	Représentation schématique des structures des complexes: $\text{CuH}(\text{Hist})$, $\text{Cu}(\text{Hist})$, $\text{Cu}(\text{Hist})(\text{OH})$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Hist})$ et $\text{Cu}(\text{OH})(\text{Hist})(\text{H}_2\text{O})_3$.	11
Figure 12	Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de cuivre $[\text{CuL}(\text{SCN})_2]$.	12
Figure 13	Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de cuivre $[\text{Cu}(\text{Hsm})(\text{CNX})\text{NO}_3]\text{H}_2\text{O}$.	13

Figure 14	Représentation schématique de La structure d'un complexe cationique de cuivre(II) à ligands mixte dérivé de l'histamine et la phenanthroline	13
Figure 15	Représentation schématique de la structure cristalline du complexe de cuivre : $[\text{Cu}(\text{HSM})_2(\text{sac})_2]$.	14
Figure 16	Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de cuivre : $[\text{Cu}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$.	15
Figure 17	Représentation schématique des structure des complexes mononucléaires : $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$.	15
Figure 18	Représentation schématique de la structure d'un complexe de palladium : $[\text{Pd}(\text{hm})\text{Cl}_2]$.	16
Figure 19	Représentation schématique de la structure d'un complexe de palladium : $[\text{Pd}(\text{hm})_2\text{Cl}_2]$.	16
Figure 20	Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de cobalt : $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{dte})_2(\text{hist})]\text{ClO}_4$.	17
Figure 21	Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de chrome : $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{hm})]$.	17
Figure 22	Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de rhénium : $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{acac})(\text{OH}_2)]$.	18
Figure 23	Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de manganèse (III) dérivé de l'histamine.	19
Figure 24	Représentation schématique des structures de deux nouveaux ligands histaminiques.	19
Figure 25	Représentation schématique des structures de deux nouveaux complexes de cuivre (II) et de nickel (II) dérivés de l'histamine.	20

Figure 26	Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe polynucléaire de cuivre(II) et nickel(II) : $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$.	20
Figure 27	Représentation schématique de la structure de la bêtahistine.	21
Figure 28	Représentation schématique de la structure de la famille des ligands choisis.	67
Figure 29	Ortep de l'unité cristalline $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$.	73
Figure 30	Structure binucléaire du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$.	76
Figure 31	Vue en perspective du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$. Interactions N-H.....Cl sont parsemées en bleu et interactions H-N.....Cl pointillé en rouge.	76
Figure 32	Projection de la maille suivant [100].	77
Figure 33	Réactions électrochimiques à l'interface métal/solution.	103
Figure 34	Interface métal- solution. La double couche.	105
Figure 35	Solubilité apparente des hydroxydes de fer ferrique et ferreux en fonction du PH.	107
Figure 36	Influence de PH sur la corrosion du fer dans l'eau aérée à la température ambiante.	107
Figure 37	Schéma du montage électrochimique.	120
Figure 38	Courbes de polarisation de HCl (1M) seul et avec addition de différents inhibiteurs à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux à 35°C.	133
Figure 39	Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier doux dans HCl 1M à 35 ° C à différentes concentrations.	141

Figure 40	Isothermes de Langmuir.	145
Figure 41	Modes de coordination dans les trois types de protéines à base de cuivre.	154
Figure 42	Activités de tyrosinase.	155
Figure 43	Principales étapes de la formation des mélanines.	156
Figure 44	Mécanisme proposé de l'activité du catécholase.	157
Figure 45	Représentation schématique des ligands tripodes.	159
Figure 46	Oxydation de la catéchol [10 ⁻¹ mol/l] sans catalyseur.	163
Figure 47	Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec l'histamine	166
Figure 48	Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H ₂ L ² .	166
Figure 49	Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec HL ³ .	167
Figure 50	Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H ₂ L ⁴ .	167
Figure 51	Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H ₂ L ⁵ .	168
Figure 52	Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H ₃ L ⁶ .	168
Figure 53	Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H ₂ L ⁷ .	169
Figure 54	Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H ₃ L ⁸ .	169
Figure 55	Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H ₃ L ⁹ .	170
Figure 56	Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H ₂ L ¹⁰ .	170
Figure 57	Oxydation de catéchol en présence de l'acétate.	172
Figure 58	Oxydation de catéchol en présence des complexes de cuivre(II) formés avec les ligands H ₂ L ¹ – H ₂ L ¹⁰ .	175

Liste des Figures

Figure 59	Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH.	187
Figure 60	Pouvoir antioxydant de l'acide ascorbique (Vitamine C), Lecture de DO après 30 min d'incubation.	190
Figure 61	Pouvoir antioxydant de H ₂ L ² .	190
Figure 62	Pouvoir antioxydant de HL ³ .	191
Figure 63	PouvPouvoir antioxydant de H ₂ L ⁴ .	191
Figure 64	PoPouvoir antioxydant de H ₂ L ⁵ .	192
Figure 65	PoPouvoir antioxydant de H ₃ L ⁶ .	192
Figure 66	Pouvoir antioxydant de H ₂ L ⁷ .	193
Figure 67	Pouvoir antioxydant de H ₃ L ⁸ .	193
Figure 68	Pouvoir antioxydant de H ₃ L ⁹ .	194
Figure 69	Pouvoir antioxydant de H ₂ L ¹⁰ .	194
Figure 70	Pouvoir antioxydant d'histamine.	195

LISTE DES ABREVIATIONS

Calc	: Calculé
CHCl₃	: Chloroforme
Cu(OAc)₂	: Acétate de cuivre(II)
d	: Doublet,
dd	: Doublet dédoublé,
DMF	: Diméthylformamide
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
EtOH	: Ethanol
Exp	: Expérimentale
Fe(ClO₄)₃	: Perchlorate de fer(III)
IR	: Infrarouge
MeOH	: Méthanol
ppm	: Partie par million.
q	: Quadruplet,
Rend	: Rendement
RMN 1H	: Résonance magnétique nucléaire du proton
RX	: Rayons X
s	: Singulet,
t	: Triplet,
UV-vis	: Ultra-violet visible

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique : les molécules organiques (comme ligands) et un ion inorganique comme élément central.

Elle a connue un développement tant dans le domaine de la chimie structurale et analytique que dans celui des applications biologiques.

Les hétérocycles azotés ont une longue histoire dans la recherche biomédicale et dans les applications bioactives. Depuis la fin des années 80, la chimie de coordination des composés azotés connaît un essor important en raison de la diversité des propriétés chimiques et catalytiques des complexes contenant dans leur sphère de coordination une ou plusieurs fonctions azotées.

Un des objectifs de la chimie de coordination, est la synthèse de composés dont les propriétés reproduisent celles des molécules catalytiquement actives.

L'élaboration de complexes modèles qui miment au mieux les propriétés structurales et physicochimiques du site actif des métalloenzymes peuvent apporter des bénéfices considérables à la chimie, puisqu'en s'inspirant de métalloenzymes, de nouveaux catalyseurs (possédant une utilisation plus pratique : meilleure stabilité à long terme, plus large éventail d'application...) ainsi que de nouvelles méthodes de synthèse peuvent être développés.

Les histamines, famille dérivée des imidazoles, présentent une classe importante de composés azotés (amines biogènes) qui ont une grande aptitude à donner des complexes avec les métaux de transition. La diversité des propriétés biologiques et catalytiques de ces complexes, rend cette classe de composés particulièrement attractive.

Notre travail s'inscrit dans la continuité de nos travaux effectués au laboratoire LCIE, qui portaient sur la synthèse des ligands imidazoliques et leurs complexes avec des métaux des transitions ainsi que certaines de leurs propriétés catalytiques.

Suite à ces travaux sur les hétérocycles imidazoliques, nous avons porté notre choix sur l'histamine. En effet, en dehors des propriétés biologiques, très peu de travaux ont été publiés sur les applications des histamines et leurs complexes.

Vu l'importance des activités biologiques de ces molécules, Il nous a paru intéressant de

tester de nouvelles activités qui peuvent apporter un intérêt dans domaine de recherche.

L'objectif du travail entrepris dans cette thèse est la synthèse de nouveaux ligands dérivés de l'histamine et leurs complexes de cuivre (II), pouvant trouver des applications dans le domaine de catalyse, dans l'environnement en tant que produits anticorrosifs ainsi que comme des antioxydants dans le domaine pharmaceutique et la thérapie naturelle.

Le manuscrit de cette thèse est organisé en trois chapitres principaux:

□ Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les dérivés histaminiques et leurs complexes.

□ Le deuxième chapitre regroupe deux parties :

- Une description de la synthèse de nos ligands histaminiques et leurs caractérisations par les méthodes spectroscopiques tels que la masse, la RMN ^1H , RMN ^{13}C et l'infrarouge.
- Une description de la synthèse de nos complexes de Cu(II) isolés et leurs caractérisations par les méthodes spectroscopiques tels que la masse, l'infrarouge ainsi que la résolution structurale pour certains ligands et complexes.

□ Le troisième chapitre regroupe trois parties qui sont consacrés à l'étude des applications de nos produits :

1) En catalyse pour les complexes préparés en in-situ ainsi que pour les complexes isolés.

2) Comme des antioxydants pour les ligands histaminiques.

3) Dans le domaine de l'environnement comme anticorrosifs pour nos ligands.

Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans cette thèse est ensuite dressée.

5- Introduction

L'histamine, nom usuel de la 2-(4 imidazolyl) éthylamine, est une monoamine primaire, largement répandue dans le règne animal et végétal (Fig. 1). Elle a été isolée en 1910 [1].

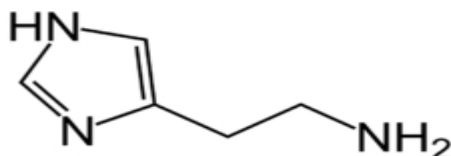


Figure 1 : Représentation schématique de la structure de l'histamine

Dans notre corps, L'histamine est biosynthétisée à partir de la décarboxylation d'un acide aminé : l'**histidine** (Fig. 2), puis est stockée principalement dans des cellules immunitaires, les mastocytes, qui la libèrent lorsqu'ils sont stimulés par la présence d'un corps étranger comme un allergène [2, 3]

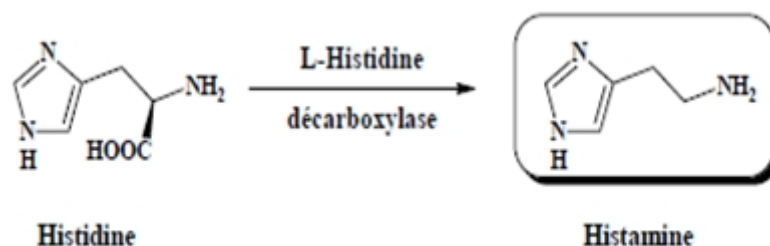


Figure 2 : Représentation schématique de la biosynthèse de l'histamine

6- Présentation des histamines

2.1. Tautomérie

Structurellement, l'histamine est une base libre qui est composée d'un anneau imidazole et une chaîne latérale aminoéthyle. Les deux parties peuvent accepter un proton pour donner, successivement, l'histamine monocation et dication, telle que déduite à partir de la présence de deux valeurs de pK à 5,8 et 9,4 [4].

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

Les deux atomes d'azote présents dans le noyau d'imidazole substitué de façon asymétrique moléculaire induisent à une tautomérie en atomes d'azote.

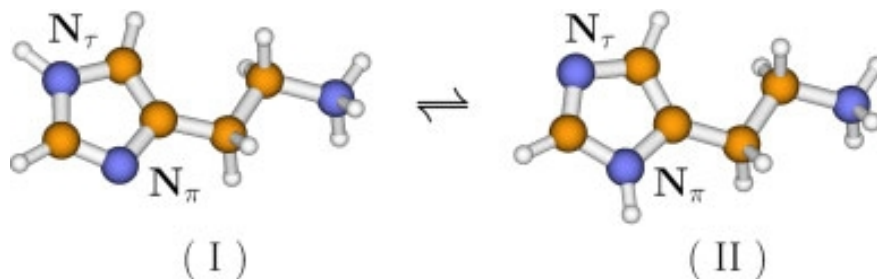


Figure 3 : Représentation spatiale de la tautomérie de l'histamine

Cela signifie que l'atome d'hydrogène peut être lié soit à l'atome d'azote 1 (tautomère I) ou à l'atome l'atome d'azote 2 (tautomère II) et à la fois le monocation et la forme neutre de Hm sont capables de subir une tautomérie [5].

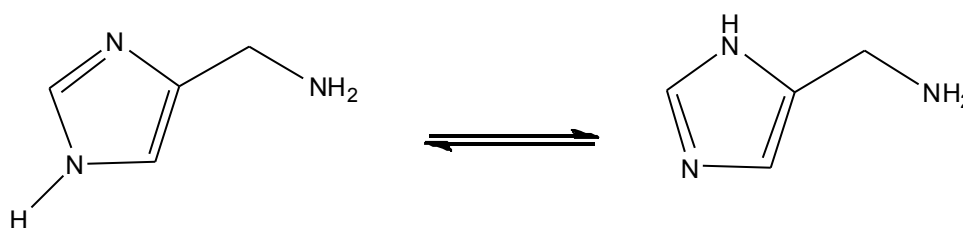


Figure 4 : Représentation schématique de la tautomérie de l'histamine

L'importance biologique de la tautomérie de l'histamine a été démontrée; cette dernière est impliquée dans l'activité Hm lorsque la charge positive de l'azote de la chaîne latérale est neutralisée à la suite de l'interaction avec les récepteurs [6-7].

Les histamines apparaissent comme ligands dans des complexes avec des ions des métaux de transition. La formation des liaisons de coordination met en jeu les atomes d'azote de l'imidazole et de l'azote terminal de la chaîne. L'existence de ces atomes donneurs dans ces molécules, assure la stabilité de leurs complexes.

Ces complexes métalliques ont été également largement étudiés pour déterminer leurs activités pharmacologiques potentielles et catalytiques. Ils se montrent généralement plus

actifs que l'histamine libre [8-11].

7- Les complexes métalliques des histamines

La participation du cycle imidazolique à la formation du complexe a été démontrée pour de nombreuses enzymes et métalloprotéines (telles anhydrase carbonique, carboxypeptidase, la superoxyde dismutase, etc).

D'autre part, le Cuivre(II) est l'un des métaux les plus impliqués dans les processus biologiques à médiation par la protéine et semble être impliqué dans le transport dans le plasma sanguin [12]. Par conséquent, il peut être d'une importance primordiale pour établir le mode de coordination d'un ligand contenant un imidazole pour une meilleure compréhension de la structure et des activités dans un grand nombre d'enzymes.

3-1- Complexes d'histamine mononucléaires

Selon les structures chimiques des molécules auxquelles elles sont liées et les ions métalliques qui participent à la coordination, les groupements histaminiques peuvent donner lieu à des complexes dans lesquelles elles sont soit monodentées, soit bidentées mais rarement tridentées ou tétradentées.

3-1-1- Complexes avec une histamine monodentée

Il existe peu de travaux correspondant à ce mode de coordination. Celui-ci a été décrit dans certains complexes du cadmium, du zinc et du cuivre avec les dérivés d'histamine.

Les complexes des histamines monodentées sont généralement du type $[ML_2 X_2]$ où L est le ligand monodenté et X un halogénure. Ainsi, dans le cas où $M = Cd(II)$, $Zn(II)$, $Cu(II)$ et $X = Cl$, Br ou I , les études ont prouvé que la coordination se fait uniquement par l'atome de l'azote de l'imidazole.

Inoue et coll. [2] ont étudié la coordination de l'histamine avec une molécule macrocyclique en utilisant les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} comme précurseur. Les ligands macrocycliques étudiés sont : l'acide 2,9-dioxo-1,4,7,10-tetraaza-4,7-cyclododecanediactique, et acide 2,9-dioxo-1,4,7,10-tetraaza-4,7-cyclotridecanediactique. Ces complexes sont caractérisés par 1H RMN et UV visible. Le comportement de

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

complexation des deux chélates Cu^{2+} est nettement différent dans les solutions de base à cause de l'effet de la taille relative des deux macrocycles. L'ion métallique central dans l'un des deux complexes est situé plus près de l'anneau macrocyclique par rapport à l'histamine (fig. 5).



Figure 5 : Représentation schématique d'un complexe de cuivre dérivé de l'acide 2,9-dioxo-1,4,7,10-tetraaza-4,7-cyclododecanediactique.

Par la suite, Kastas et coll. [13] ont décrit la préparation du complexe $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ obtenu à partir de l'histamine, la saccharine et le chlorure de cadmium. Le complexe mononucléaire $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$ est caractérisé par la diffraction des RX, IR, et la spectroscopie électronique de résonance paramagnétique (RPE).

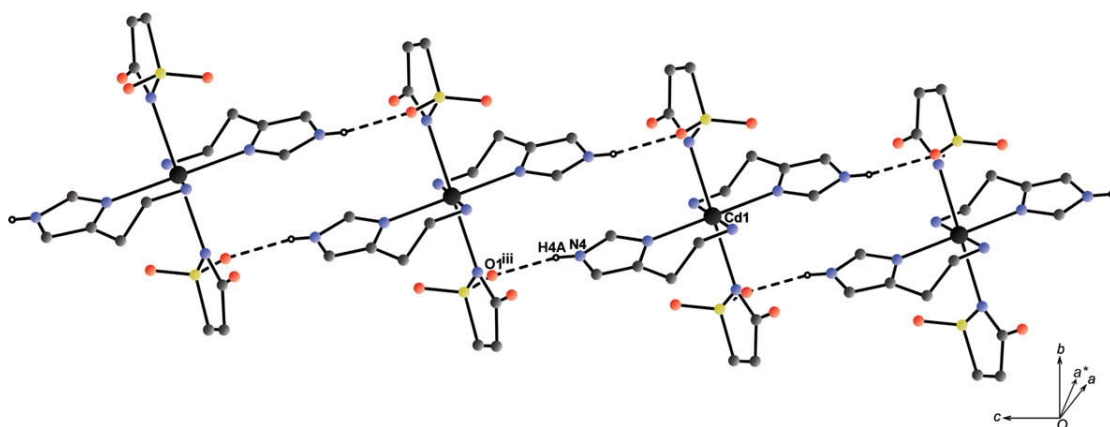


Figure 6 : Représentation schématique d'un complexe mononucléaire $[\text{Cd}(\text{His})_2(\text{Sac})_2]$

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

3-1-2- Complexes avec une histamine bidentée

Généralement l'histamine se comporte au cours de la complexation comme un ligand bidenté se coordonnant au cation métallique par les atomes d'azote (imidazole) et d'azote (amine). Ce mode de complexation apparaît lorsque l'histamine est non-substituée ou lorsque les substituants ne contiennent pas d'atomes donneurs. C'est le cas, par exemple du complexe $[\text{Cu}(\text{Hist})\text{Cl}_2]$ comme représenté sur la figure 7 [3, 6].

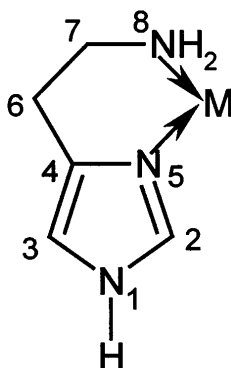


Figure 7 : Représentation schématique de la coordination d'histamine avec un cation métallique

➤ Complexes de nickel

Piotr et coll. [3] ont étudié la coordination de l'histamine avec le nickel par l'analyse spectroscopique infrarouge : les complexes synthétisés sont de type $[\text{Ni}(\text{hm})\text{Cl}_2]$ et $[\text{Ni}(\text{hm})_3]\text{X}_2$ (ou $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4$). Ils ont bien discuté la bande de vibrations métal-ligand (fig. 7).

➤ Complexes de platine

Piotr Garnuszek et coll. [6] ont préparé et caractérisé deux nouveaux complexes de platine (II) avec l'histamine (Hist) et iodohistamine (IHist) par l'analyse élémentaire, la spectrométrie de masse et des techniques chromatographiques. La structure octaédrique du complexe $[\text{PtCl}_2\text{Hist}]$ a été déterminée par la technique de diffraction des rayons X.

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

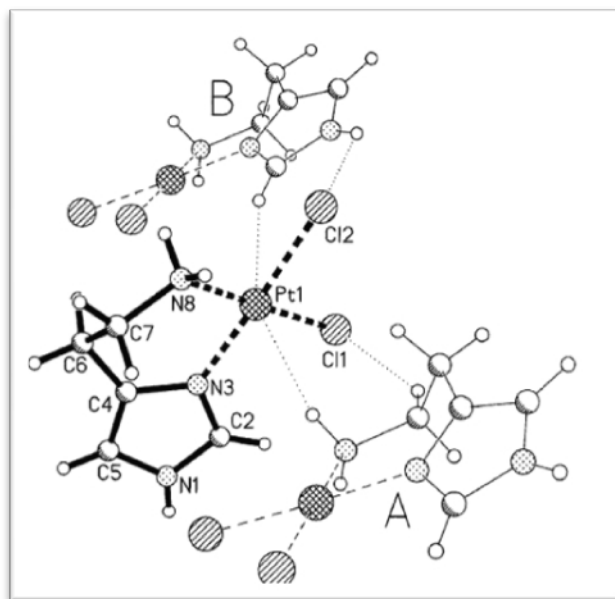


Figure 8 : Représentation schématique de la structure d'un complexe de platine (II) dérivé de l'histamine

Dans un but pharmaceutique, Wojciech et coll. [14] ont préparé et caractérisé le complexe $[Pt(II)(Hist)Cl_2]$ par la diffraction des rayons x, par RMN, par IR et par calcul théorique (DFT). Dans ce travail, une comparaison entre les résultats des rayons X et les paramètres théoriques a été effectuée pour expliquer la géométrie du complexe (**fig. 9**).

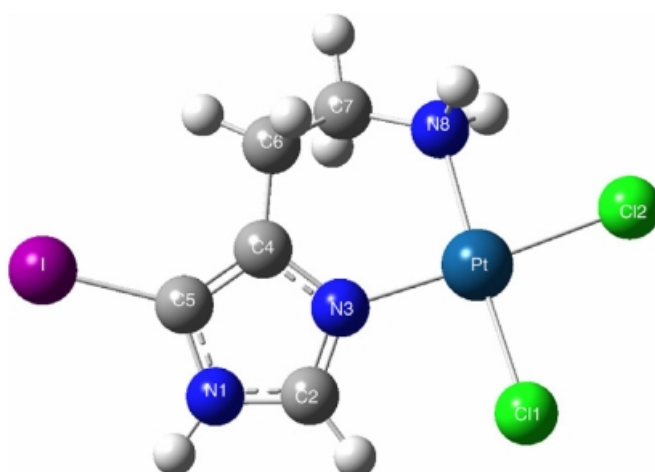


Figure 9 : Représentation schématique de la structure du complexe $[Pt(II)(Hist)Cl_2]$.

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

➤ Complexes de cuivre

❖ Complexes de cuivre avec l'histamine seule

Terézia Szabo et coll. [15] ont étudié la complexation de l'histamine avec l'ion cuivre (II) en solution aqueuse par spectroscopie RPE. Cette dernière a révélé la formation de quatre complexes: $[\text{CuLH}]^{3+}$, $[\text{CuL}]^{2+}$, $[\text{CuL}_2\text{H}]^{3+}$ et $[\text{CuL}_2]^{2+}$ de géométrie octaédrique. Le rapport concentrations des différentes espèces ont été optimisés.

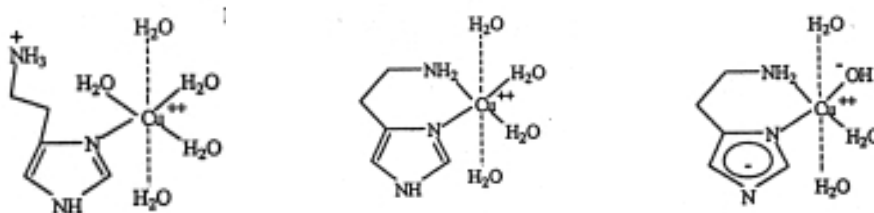


Figure 10 : Représentation schématique des structures des complexes: $[\text{CuLH}]^{3+}$, $[\text{CuL}]^{2+}$, $[\text{CuL}_2\text{H}]^{3+}$.

Dans ce contexte d'idées, La coordination de l'histamine avec le cuivre(II) a été effectuée par Damian Mikulski et coll. [16] par les méthodes potentiométriques et par des calculs théoriques. Les structures des complexes proposés, $\text{CuH}(\text{Hist})$, $\text{Cu}(\text{Hist})$, $\text{Cu}(\text{Hist})(\text{OH})$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Hist})$ et $\text{Cu}(\text{OH})(\text{Hist})(\text{H}_2\text{O})_3$, ont montré une coordination monodentate de l'histamine par l'atome d'azote du pyrazole.

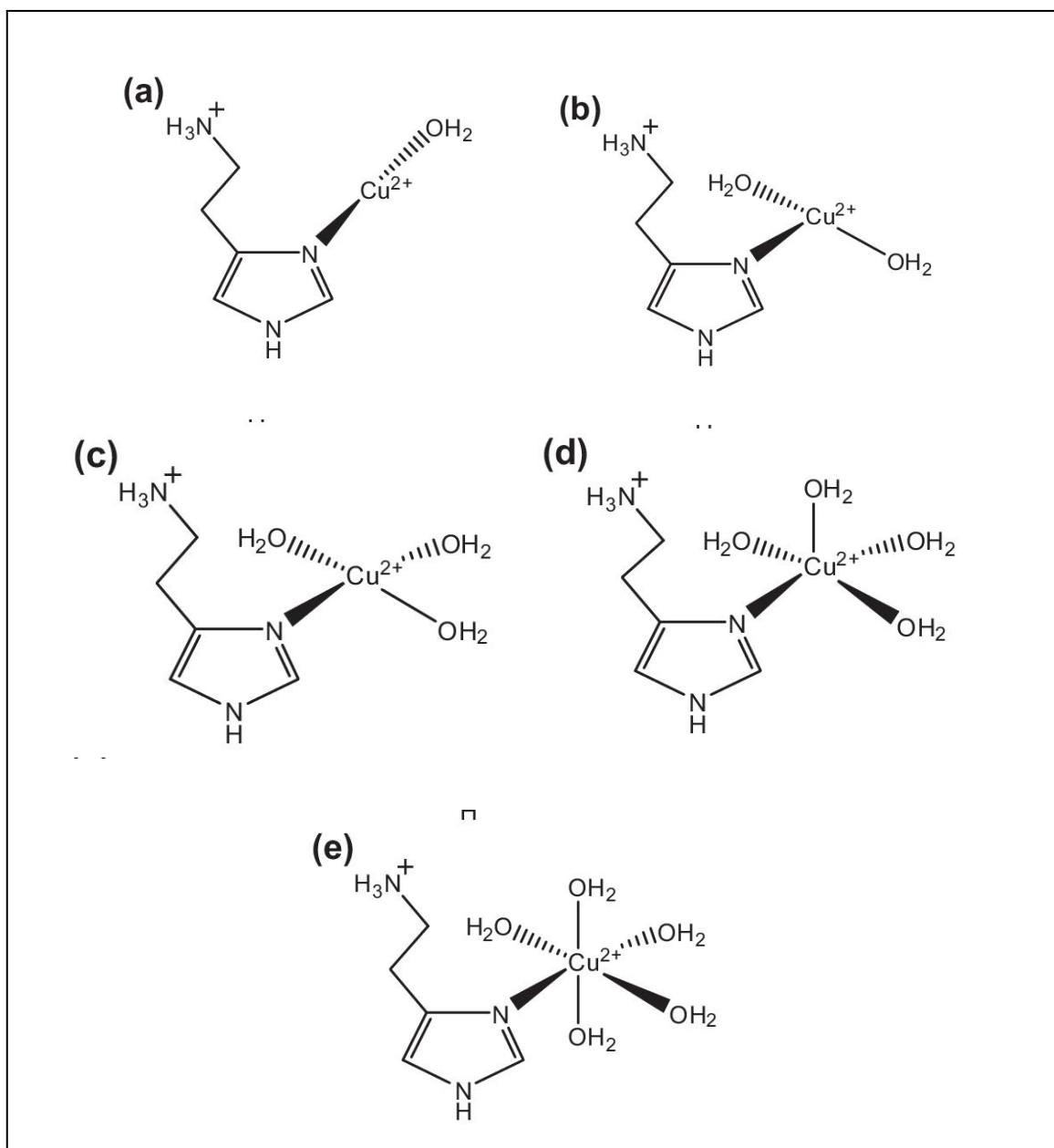


Figure 11 : Représentation schématique des structures des complexes:

a) CuH(Hist), **b)** Cu(Hist), **c)** Cu(Hist)(OH), **d)** Cu(H₂O)₄(Hist) et **e)** Cu(OH)(Hist)(H₂O)₃.

Drew et coll. [17] ont mis en évidence la structure moléculaire du complexe [CuL(NCS)₂] (**fig. 12**) préparée à partir d'une condensation de 2-(2-aminoéthyl)pyridine et 1-méthyl-2-imidazolecarboxaldéhyde. Le motif de base du complexe [CuL(SCN)₂] est pyramidale à base carré ou le groupement SCN se trouve à la position axiale. Des calculs théoriques (DFT) réalisés sur cette structure, ont expliqué l'existence des liaisons hydrogène intermoléculaires entre l'atome N du thiocyanate et l'hydrogène du ligand L avec une force de 27,1 kJ mol⁻¹.

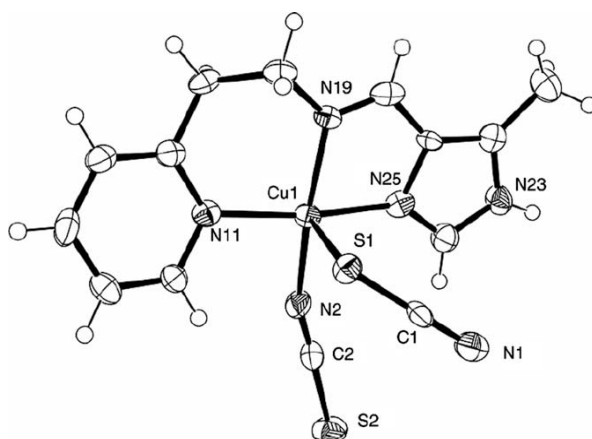


Figure 12 : Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de cuivre
 $[\text{CuL}(\text{SCN})_2]$

❖ Complexes de cuivre avec ligands mixtes

Afin d'améliorer les actions antibactériennes, thérapeutiques et catalytiques des nouveaux complexes histaminiques contenant des ligands mixtes ont été synthétisés par différentes méthodes. Par ailleurs, la complexation des ligands mixtes à base d'histamine avec le cuivre aboutit à des composés ayant des propriétés catalytiques comparables à celles trouvées dans les systèmes naturels.

Egla Yareth et coll. [18] ont synthétisé un nouveau complexe de cuivre dérivé d'un ligand mixte : $[\text{Cu}(\text{Hsm})(\text{CNX})\text{NO}_3]\text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{CNX} : \text{Cinoxacinate et (hsm) : histamine}]$. La diffraction des rayons X de ce complexe montre que sa géométrie est pyramidale à base carrée. Cette structure est également caractérisée par des méthodes spectroscopiques (IR, UV / VIS), par analyse élémentaire et par les mesures de la conductivité molaire.

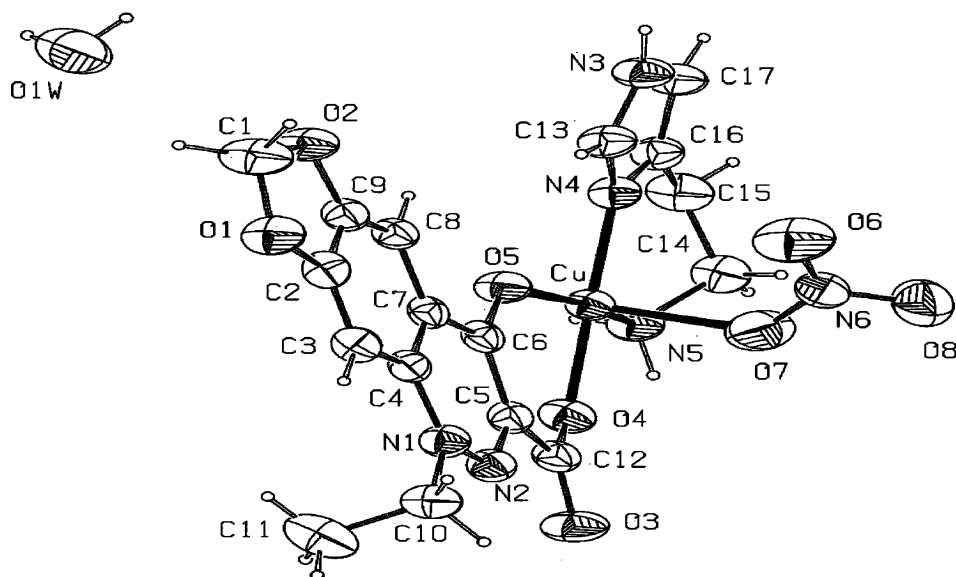


Figure 13 : Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de cuivre $[Cu(Hsm)(CNX)NO_3] \cdot H_2O$

La structure cristalline d'un complexe cationique de cuivre(II) à ligands mixte, histamine et phenanthroline, étudiée par Eglar et coll. [19], a montré une géométrie trigonale pyramidale.

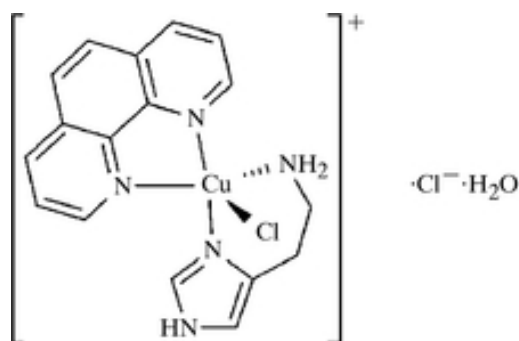


Figure 14 : Représentation schématique de la structure d'un complexe cationique de cuivre(II) à ligands mixte dérivé de l'histamine et la phenanthroline

Iclal Bulut et coll. [20] ont déterminé la structure cristalline du complexe

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

[Cu(HSM)₂(sac)₂] (**fig. 15**) synthétisée avec l'histamine (HSM) et le saccharose (sac) par diffraction des rayons X. L'environnement magnétique de ce complexe a été identifié par la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE). Ce dernier cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace P 21 / c avec a = 7,4282 (4), b = 22,5034 (16), c = 8,3300 (5) Å. Le complexe est également caractérisé par des méthodes spectroscopiques (IR, UV / VIS) et thermique (ATG, et TDA).

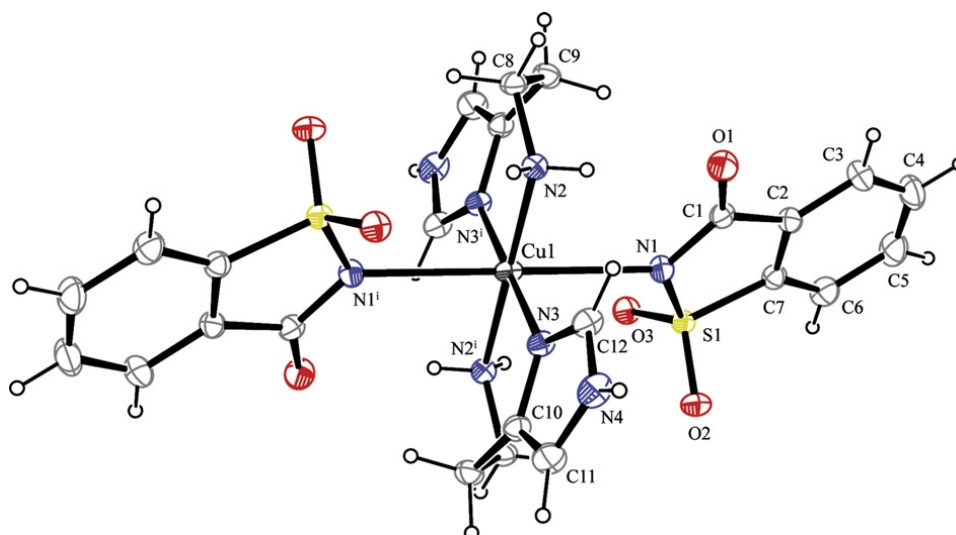


Figure 15 : Représentation schématique de la structure cristalline du complexe de cuivre :
[Cu(HSM)₂(sac)₂]

Gökhan et coll. [21] ont étudié les complexes de métaux de transition de l'histamine (His) préparés avec de l'oxalate (Ox) [Cu(His)(Ox)(H₂O)] (**fig. 16**), [Zn(His)(Ox)(H₂O)] (ou [Zn(His)(Ox)](H₂O)), [Cd(His)(Ox)(H₂O)₂] et [Co(His)(Ox)(H₂O)] (**fig. 17**) expérimentalement (diffraction des rayons X, IR) et par calcul théorique (DFT). Les propriétés magnétiques de ces complexes sont examinées par résonance paramagnétique électronique (RPE).

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

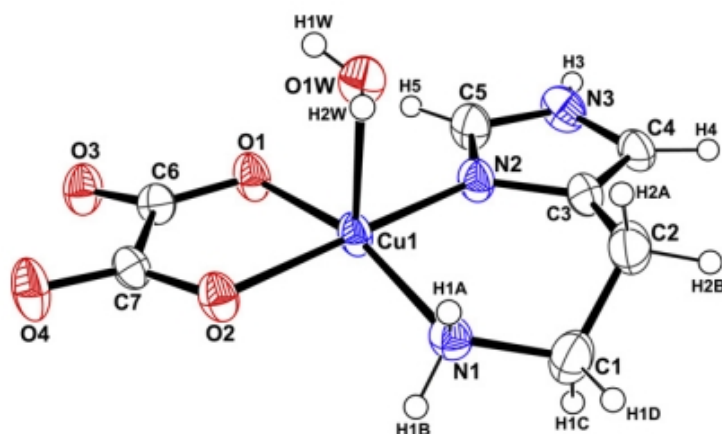


Figure 16 : Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de cuivre :

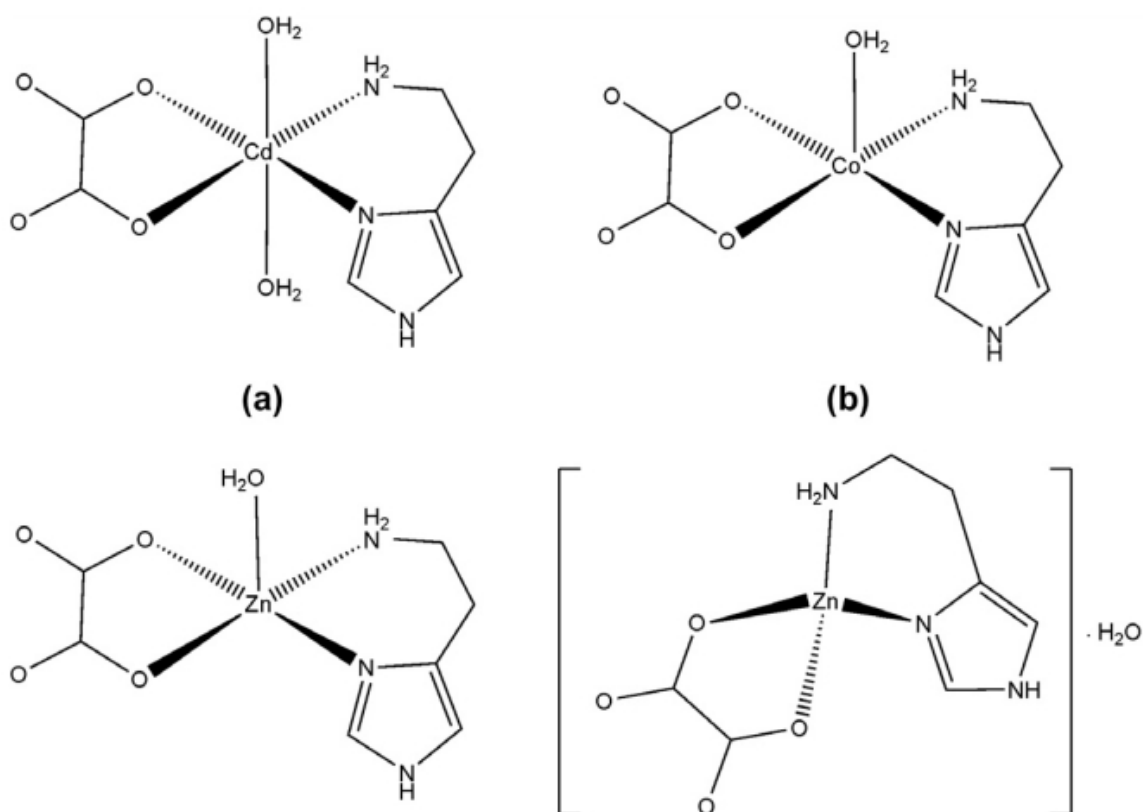
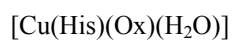


Figure 17 : Représentation schématique des structures des complexes mononucléaires :

a) $[\text{Zn}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$, b) $[\text{Cd}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$, c) $[\text{Co}(\text{His})(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})]$.

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

➤ Complexes de palladium

Piotr et coll. [22] ont isolé deux complexes solides de formules $[\text{Pd}(\text{hm})\text{Cl}_2]$ (**fig. 18**) et $[\text{Pd}(\text{hm})_2\text{Cl}_2]$ (**fig. 19**). La structure de ces produits a été expliquée sur la base de la bande d'absorption métal-ligand par l'analyse spectroscopique infrarouge.

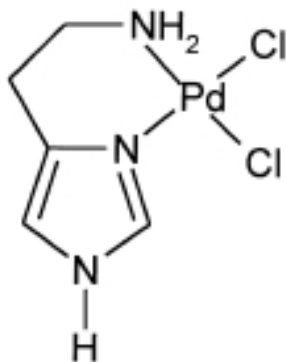


Figure 18 Représentation schématique de la structure d'un complexe de palladium : $[\text{Pd}(\text{hm})\text{Cl}_2]$.

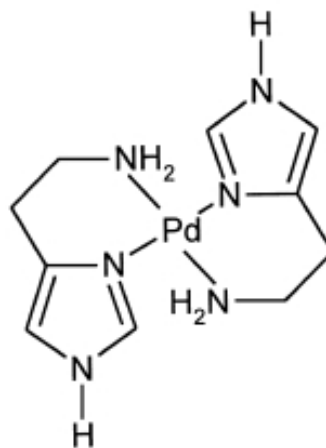


Figure 19 : Représentation schématique de la structure d'un complexe de palladium : $[\text{Pd}(\text{hm})_2\text{Cl}_2]$.

Complexes de cobalt

Dans le cadre des recherches des médicaments pour les tumeurs chroniques ; C. Hodgson et coll. [23] ont développé un nouveau complexe histaminique $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{dtc})_2(\text{hist})]\text{ClO}_4$. La caractérisation de ce composé été réalisé par la diffraction des RX et par étude spectroscopique tel que : ¹H RMN, ¹³C RMN, UV-visible et infrarouge.

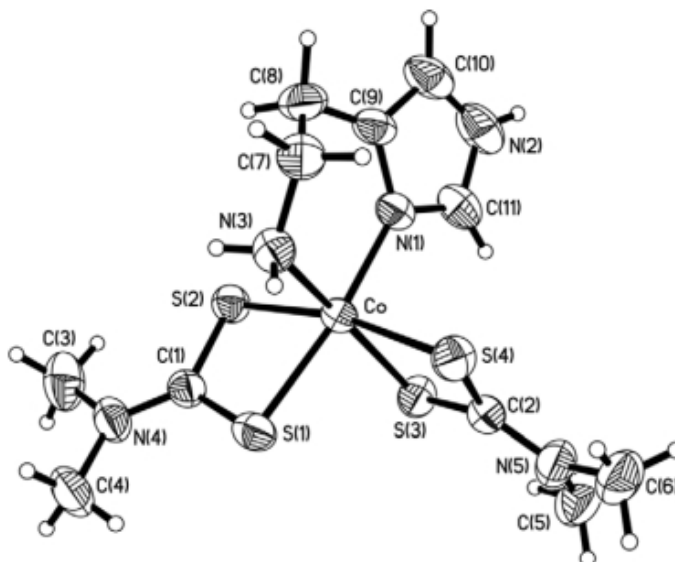


Figure 20 : Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de cobalt : $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{dtc})_2(\text{hist})]\text{ClO}_4$.

➤ Complexes de chrome

N. Sakagami et coll. [24] ont déterminé la structure cristalline du complexe $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{hm})]$ (complexe de cuivre(II) avec l'histamine et l'oxalate), par la technique de diffraction des RX des monocristaux, ou la coordination de l'histamine avec le chrome est bidentate. Le chélate à six chaînons donne une conformation d'enveloppe. (**fig. 21**).

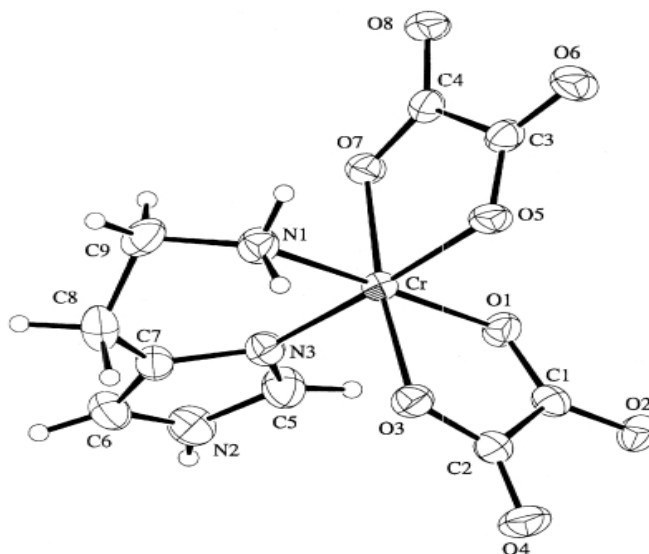


Figure 21 : Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

crome : $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{hm})]$

➤ Complexes de Rhénium

Benny et coll. [25] ont réalisé une étude cristallographique et spectrophotométrique d'un complexe préparé à partir du complexe de rhénium $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{acac})(\text{OH}_2)]$ et le 1-méthylimidazole. Deux espèces mononucléaires en équilibre ont été formées à partir d'une coordination hexacoordinée.

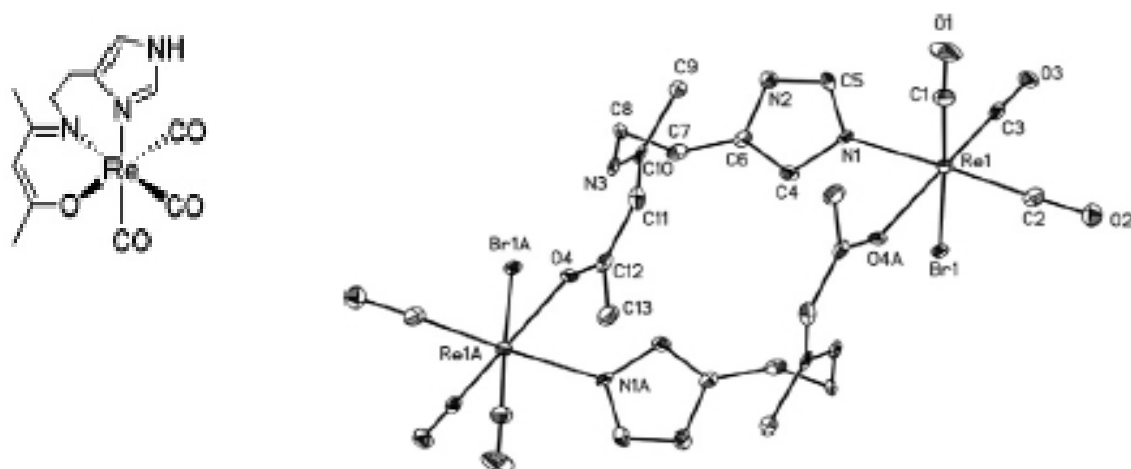


Figure 22 : Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de rhénium : $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{acac})(\text{OH}_2)]$

3-1-3- Complexes avec un ligand tridenté

A partir de 2006, Cisnetti et coll. [26] ont travaillé sur une série de complexes de manganèse(III) mimétiques sur la base des ligands tridentés. La série entière a montré une activité SOD très importante (selon les résultats des expériences de radiolyse pulsée). Le complexe le plus oxydable, qui a été bien isolé à l'état manganèse (III), a été obtenu à partir de l'histamine.

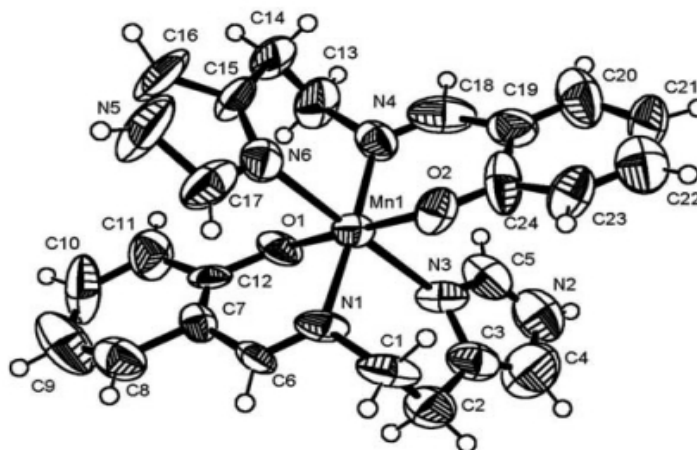


Figure 23 : Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe de manganèse (III) dérivé de l'histamine

3-2- Complexes polynucléaires de cuivre(II) avec l'histamine

Dans le but mimer l'environnement protéique ; Attila et coll. [27] ont synthétisé deux nouveaux ligands mixtes, Gly-Gly-Gly-histamine (GGGHa) et son Derivé N-terminale protégée par Boc, Boc-Gly-Gly-Gly-histamine (BGGGHa) (**Fig. 24**). Les deux dérivés de l'histamine ont été conçus pour éliminer toute perturbation possible de l'effet de la fonction C-terminale carboxylate. Ils ont présenté étude structurale détaillée des complexes de cuivre (II) et de nickel (II) dérivés de ces deux ligands (**Fig. 25**).

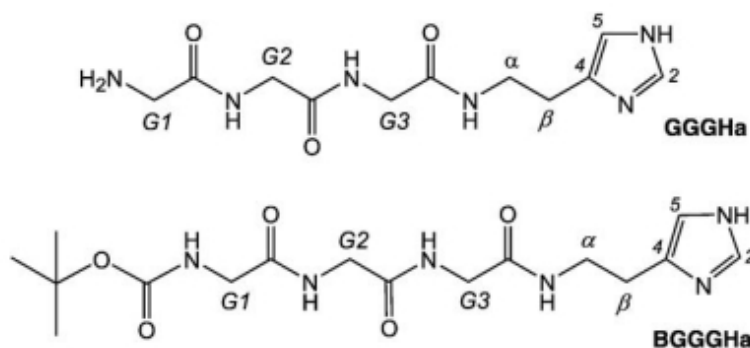


Figure 24 : Représentation schématique des structures de deux nouveaux ligands histaminiques

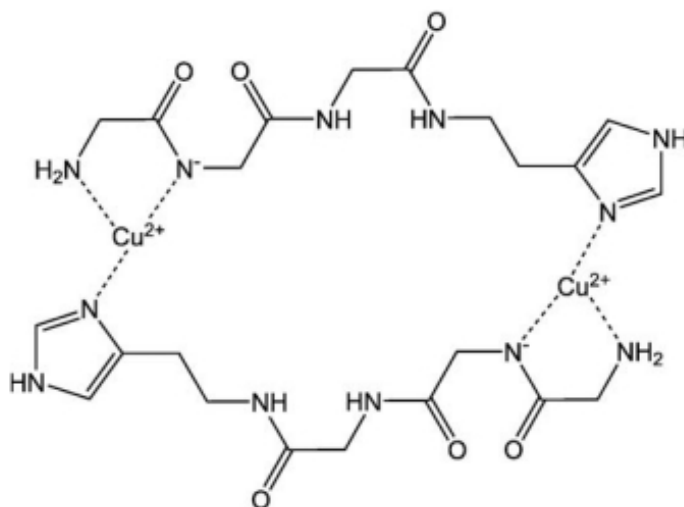


Figure 25 : Représentation schématique de la structure d'un nouveau complexe de cuivre (II) dérivés de l'histamine

3-3- Complexes polynucléaires de cuivre(II) et nickel(II) avec ligands mixtes

Kastas et coll. [28] ont synthétisé le complexe polynucléaire de cuivre(II) et nickel(II) $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$. La caractérisation est réalisée à partir de la diffraction des rayons X, IR, UV-Visible, mesures magnétiques et par calculs théoriques. La structure trans de l'histamine dans ce complexe, implique un large spectre d'applications biologiques ou thérapeutiques.

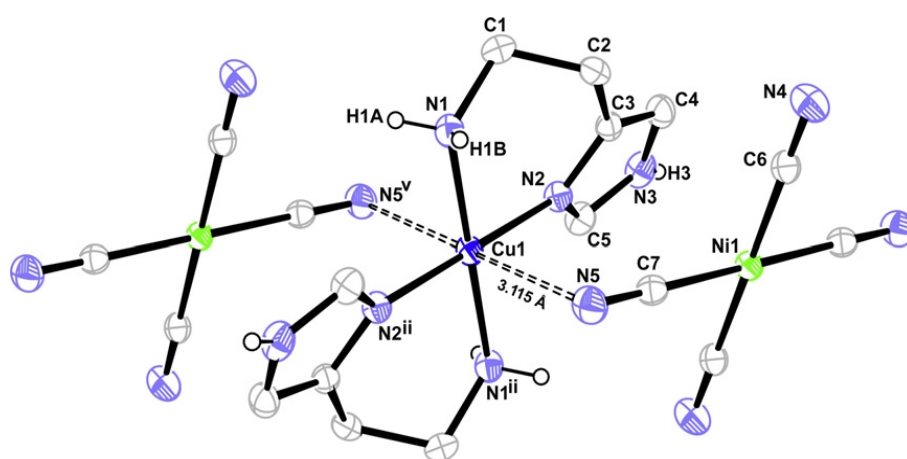


Figure 26 : Représentation schématique de la structure cristalline d'un complexe polynucléaire de cuivre(II) et nickel(II) : $[\text{Cu}(\text{His})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$

8- Propriétés biologiques

Les imidazoles et leurs complexes métalliques présentent de nombreuses potentialités en biologie et/ou en thérapeutique [29, 30]. Cependant, la littérature ne fait état que de peu d'articles décrivant les diverses propriétés biologiques des histamines.

La **bétahistine** (Fig. 27), substance utilisée en thérapeutique, a une action mimétique de l'histamine.

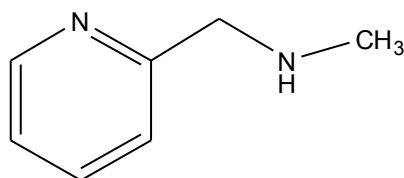


Figure 27 : Représentation schématique de la structure de la kétahistine

Son indication principale c'est pour le traitement du syndrome de Ménière. Ce sont des troubles de l'équilibre liés à une mauvaise irrigation de l'oreille interne. Apparition d'acouphènes = sifflements ou bourdonnements au niveau de l'oreille.

L'histamine est un neuromédiateur largement impliqué dans la stimulation de la sécrétion acide gastrique [8]. Elle se comporte également comme un neurotransmetteur [9], et est impliquée dans la régulation de la microcirculation, ainsi que dans la modulation des réponses immunitaires et inflammatoires [31, 32].

La formation de complexes avec des métaux de transition tel que le cuivre(II) peut jouer un rôle important dans l'activité de l'histamine et son anti-Activité, en changeant les effets pharmacologiques de cette molécule. En effet, Il a été suggéré que les complexes de cuivre de l'histamine et les salicylates possèdent les propriétés de médicaments anti-inflammatoires potentiels [31].

Ces complexes métalliques ont été également largement étudiés pour déterminer leurs activités pharmacologiques potentielles et catalytiques. Ils se montrent généralement plus

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

actifs que l'histamine libre [8-11].

5- Conclusion

L'analyse des travaux réalisés sur quelques histamines et leurs complexes nous a montré que le comportement de ces groupements fonctionnels vis-à-vis de la complexation de cations métalliques est très varié. Il dépend de la nature du sel métallique et de celle du ligand selon sa configuration, sa taille, sa forme tautomère et la nature de la partie liée au groupement (hétérocycle, cycle aromatique et autres motifs).

Enfin, les différents modes de complexation des histamines, mononucléaire monodenté, mononucléaire bidenté, mononucléaire tridenté et polynucléaire existants, montrent le pouvoir complexant de ces ligands du à la présence de sites potentiels donneurs, facilitant leur coordination avec les métaux.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés de mettre en évidence de nouveaux ligands dérivés de l'histamine caractérisés avec une étude analytique, spectroscopique et structurale puis de tester leur capacité comme des catalyseurs, anticorrosifs ainsi que des antioxydants.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. Kowalik-Jankowska, E. Jankowska, Z. Szewczuk, F. Kasprzykowski. *Journal of Inorganic Biochemistry* 104 (2010) 831-842.
- [2] M.B Inoue, L.Machi, M.Inoue, Q.Fernando. *Inorganica Chimica Acta* 261 (1997) 59–65.
- [3] P. Drozdowski, E. Kordon. *Spectrochimica Acta Part A* 56 (2000) 2459–2464.
- [4] A. Collado, I. Tunon, E. Silla, F. Ramirez. *J. Phys. Chem. A* 52 (2000) 2452-2457.
- [5] W. Starosta and J. Leciejewicz, *Acta Cryst.* E62 (2006) m 2648.
- [6] P. Garnuszek, J. K. Maurin, J. Witowska-Jarosz, B. Ptasiwicz-Ba. *Inorganica Chimica Acta* 338 (2002) 119_126.
- [7] A. Wojtczak, Z. Kosturkiewicz, A. Surdykowski, *Acta Cryst.* C46 (1990) 578-581.
- [8] P. D. Benny , G. A. Fugate, T. Ganguly, B. Twamley, D. Bucar, L. R. MacGillivray. *Inorganica Chimica Acta* 365 (2011) 356–362.
- [9] G. Kastan, H. Pasaoglu, B. Karabulut. *Polyhedron* 30 (2011) 2599–2605.
- [10] J. McCord, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 6049.
- [11] S. Durot, F. Lambert, J.-P. Renault, C. Polcar, *Eur. J. Inorg. Chem.* 145 (2005) 2789.
- [12] W. Xiu-Li, C. Bao-Kuan, L. Guo-Cheng, L. Hong-Yan, H.Hai- Liang, *Journal of Organometallic Chemistry* 695 (2010) 827.
- [13] G. Kastan , H. Pasaoglu, B. Karabuluta, I. Bulut. *Chemical Physics Letters* 488 (2010) 162–167
- [14] W. P. Oziminski, P.Garnuszek, Z. Bednarek, J. Dobrowolski. *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 1902–1914
- [15] T. Szabo-Planka, A. Rockenbauer, L. Korecz, D. Nagy. *Polyhedron* 19 (2000) 1123–1113.

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

- [16] D. Mikulski, K. Basinski, A. Gasowska, R. Bregier-Jarzebowska, M. Molski, L. Lomozik. *Polyhedron* 31 (2012) 285–293.
- [17] M. G.B. Drewa, D. Das, S. Deb, D. Datta. *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 1501–1505.
- [18] E. Bivian-Castro, F. Cervantes-Lee, G. Mendoza-Díaz. *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 349–353.
- [19] E. Bivian-Castro, F. Cervantes-Lee, G. Mendoza-Díaz. *Acta Cryst.* 319 (2004) 249-253.
- [20] I. Bulut, I. Uçar, B. Karabulut, A. Bulut. *Journal of Molecular Structure* 834–836 (2007) 276–283
- [21] G. Fortunato, T. J. Aartsma, G. W. Canters. *Biosensors and Bioelectronics* 31(2012) 419-425.
- [22] P. Drozdowski, E. Kordon. *Vibrational Spectroscopy* 24 (2000) 243–248.
- [23] M. C. Hodgson, P.J. Brothers, G. R. Clark, D. C. Ware. *Journal of Inorganic Biochemistry* 102 (2008) 789–797.
- [24] N. Sakagami, E. Kita , P. Kita , J. Wisniewska , S. Kaizaki. *Polyhedron* 18 (1999) 2001–2007.
- [25] P. D. Benny, G. A. Fugate, T. Ganguly, B. Twamley, D. Bucar, L.R. MacGillivray. *Inorganica Chimica Acta* 365 (2011) 356-362.
- [26] F. Cisnetti, G. Pelosi, C. Polcar. *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 557–562.
- [27] A. Prathima, Y. S. Rao, S. A. Reddy, Y.P.Reddy, A. V. Reddy, *Spectrochim. Acta A* 77 (2010) 248-252.
- [28] G. Kastas, H.Pasaoglu, B. Karabulut. *Polyhedron* 30 (2011) 2599-2065.
- [29] M. Sorenson, R. Garigipati, D.E. Griswold, J.C. Lee, *Bioorg. Med. Chem.Lett.* 11 (2001) 2867.
- [30] F. Jadidi-Niaragh, A. Mirshafiey, *Neuropharmacology* 59 (2010) 180-189.
- [31] C. Ponvert, L. Galoppin. *Rev. franf. Allergol.* 37 (1997) 881-888.
- [32] P. Garnuszek, J. K. Maurin, J Witowska-Jarosz, B. Ptasiewicz-Ba. *Inorganica Chimica Acta.* 338 (2002) 119-126.

Synthèse Bibliographique sur les Histamines et leurs complexes

III- INTRODUCTION

La taille et la configuration du ligand jouent un rôle important dans le mécanisme de la coordination au même titre que le métal. Il est donc nécessaire de procéder à une étude structurale de chaque ligand afin de déterminer son état.

Le but de ce chapitre est de présenter la synthèse et la caractérisation structurale de nos ligands histaminiques.

IV-APPAREILS ET METHODES D'ANALYSE

II-1- Les formules chimiques des complexes solides isolés sont proposées en se basant sur les résultats trouvés par les méthodes standards d'analyse.

II-1-1- Le pourcentage du métal a été déterminé sur l'appareil d'absorption atomique: spectrophotomètre Perkin Elmer 300 au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen.

II-1-3- Le pourcentage du solvant (H₂O) a été déterminé par gravimétrie [1], en utilisant la méthode de perte de masse à 120°C.

II-2- Analyses spectrales

II-2-1- Les spectres infrarouges (IR) des ligands et des complexes ont été enregistrés dans le domaine (400–4000) cm⁻¹ pour les ligands et (200–4000) cm⁻¹ pour les complexes, sous forme de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre « Agilent technologies Cary 640 FTIR » au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) et au laboratoire (Spéctrochimie et pharmacologie structurale) de l'université de Tlemcen.

II-2-2- Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) des ligands ont été réalisés sur l'appareil spectromètre de type « AVANCE 300MHz de BRUKER » dans le DMSO au centre national de la recherche scientifique et technique (CNRST) à Rabat-Maroc.

Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et sont exprimés en ppm.

II-2-3- Les spectres électroniques des ligands et ses complexes ont été enregistrés sur un

Synthèse & Caractérisation des Ligands

spectrophotomètre Perkin–Elmer (Lambda 800) au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen.

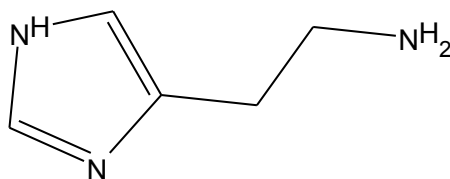
II-2-4- Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre Nermag R-10-10H équipé d'une source d'ionisation FAB au centre national de la recherche scientifique et technique (CNRST) à Rabat-Maroc.

II-3- CONDUCTIVITÉ MOLAIRE

Les conductivités molaires sont mesurées en utilisant le pont de conductivité Tacussel modèle CDM 230 au laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique (LECA) à l'université de Tlemcen.

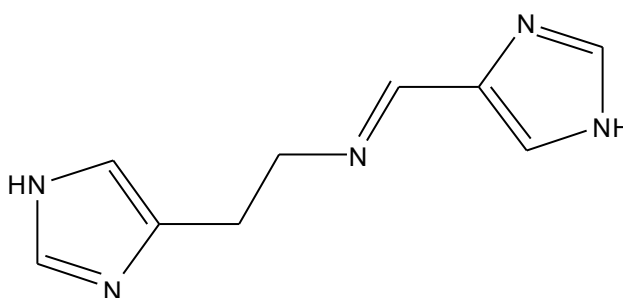
III- SYNTHÈSE DES LIGANDS

Les ligands préparés et isolés dans notre travail ont les structures suivantes :



L'histamine

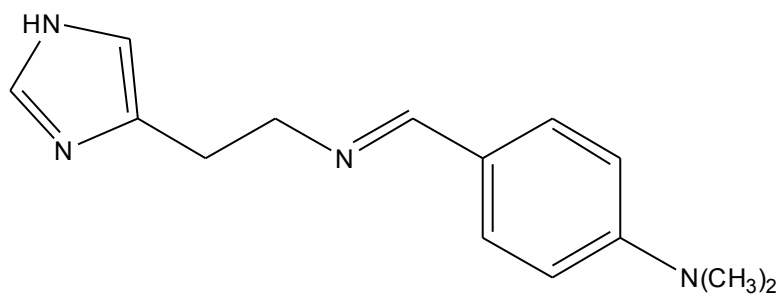
H₂L¹



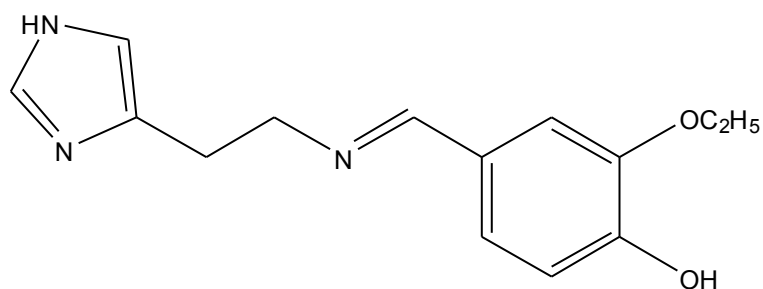
(*E*)-*N*-((1*H*-imidazol-4-yl)méthylène)-2-(1*H*-imidazol-4-yl)éthanamine

H₂L²

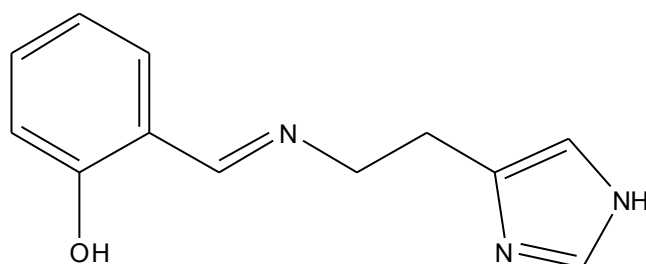
Synthèse & Caractérisation des Ligands



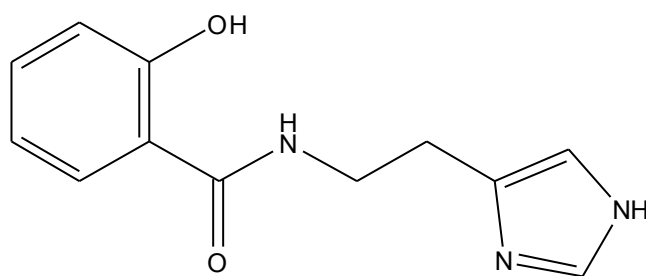
(*E*)-4-((2-(1*H*-imidazol-4-yl)ethylimino)methyl)-*N,N*-dimethylaniline **HL³**



(*E*)-4-((2-(1*H*-imidazol-4-yl)ethylimino)methyl)-2-ethoxyphenol **H₂L⁴**

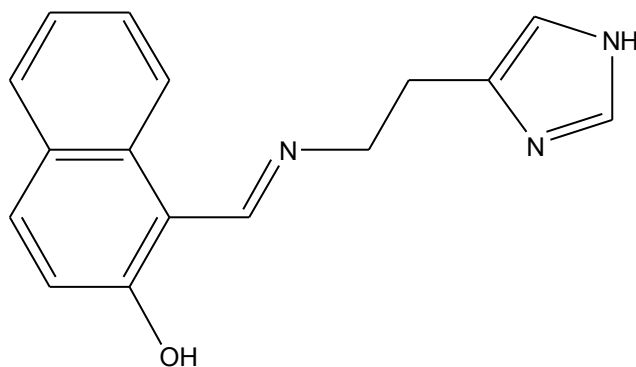


(*E*)-2-((2-(1*H*-imidazol-4-yl)ethylimino)methyl)phenol **H₂L⁵**



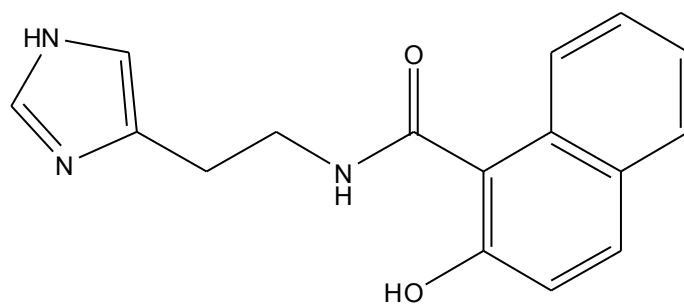
N-(2-(1*H*-imidazol-4-yl)ethyl)-2-hydroxybenzamide **H₃L⁶**

Synthèse & Caractérisation des Ligands



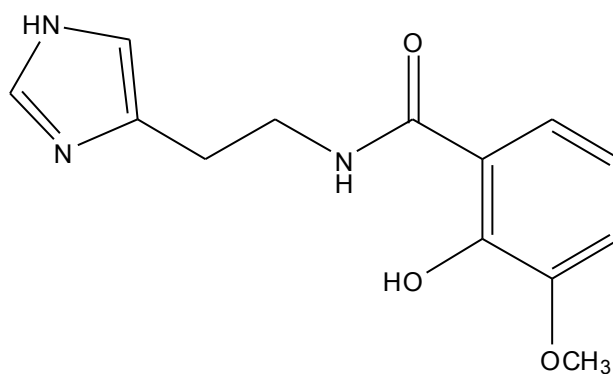
(E)-1-((2-(1*H*-imidazol-4-yl)ethylimino)methyl)naphthalen-2-ol

H₂L⁷



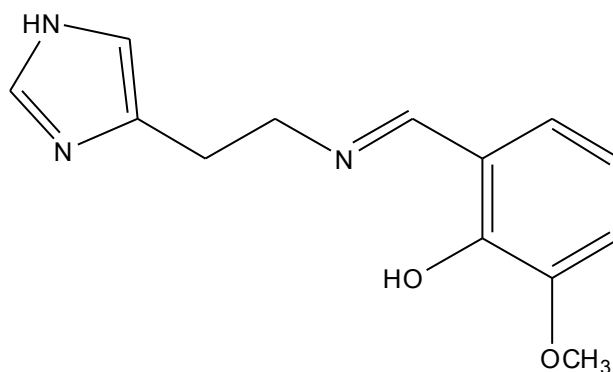
N-(2-(1*H*-imidazol-4-yl)ethyl)-2-hydroxy-1-naphthamide

H₃L⁸



N-(2-(1*H*-imidazol-4-yl)ethyl)-2-hydroxy-3-methoxybenzamide

H₃L⁹



(*E*)-2-((2-(1*H*-imidazol-4-yl)ethylimino)methyl)-6-methoxyphenol **H₂L¹⁰**

III-1- Synthèse du ligand H₂L²

Le ligand H₂L² est obtenu par condensation équimolaire de 0,184g (10⁻³ mole) de l'histamine dihydrochloride avec 0,09g (10⁻³ mole) de 4(5) imidazolecarboxaldehyde dans le méthanol. Le mélange est porté au reflux sous agitation pendant 4h.

Nous avons obtenu une poudre cristalline marron.

Rend : 82%.

III-2- Synthèse des ligands HL³, H₂L⁴, H₂L⁵, H₃L⁶, H₂L⁷, H₃L⁸, H₃L⁹ et H₂L¹⁰

Les ligands HL³, H₂L⁴, H₂L⁵, H₃L⁶, H₂L⁷, H₃L⁸, H₃L⁹ et H₂L¹⁰ sont obtenus de façon analogue à celle utilisée pour H₂L², à partir de 0,184g (10⁻³ mole) de l'histamine dihydrochloride avec 0,149 g (10⁻³ mole) de 4-diméthylaminobenzaldehyde pour H₂L³, avec 0,165 g (10⁻³ mole) de 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde pour H₂L⁴, avec 0,122 g (10⁻³ mole) de la salicylaldehyde pour H₂L⁵, avec 0,214 g (10⁻³ mole) de phenylsalicylate pour H₃L⁶, avec 0,172 g (10⁻³ mole) de 2-hydroxy-1-naphthaldehyde pour H₂L⁷, avec 0,202 g (10⁻³ mole) de methylhydroxy-2-naphthoate pour H₃L⁸, avec 0,180 g (10⁻³ mole) de methyl3-methoxy-salicylate pour H₃L⁹, et avec 0,152 g (10⁻³ mole) de 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde pour H₂L¹⁰.

Les rendements sont de 91% (HL³), 79% (H₂L⁴), 67% (H₂L⁵), 89% (H₃L⁶), 75% (H₂L⁷), 90% (H₃L⁸), 90% (H₃L⁹) et 88% (H₂L¹⁰).

Tableau 1 : Propriétés physiques des ligands.

Ligand	Formule	Couleur	T _f °C	Solubilité							
				H ₂ O	MeOH	EtOH	CCl ₄	Acétone	Hexane	DMSO	DMF
H ₂ L ²	C ₉ H ₁₁ N ₅	Marron	160	S	S	S	S	S	S	S	S
HL ³	C ₁₄ H ₁₈ N ₄	Jaune	80	S	S	S	S	S	S	S	S
H ₂ L ⁴	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂	Blanc cassé	180	S	S	S	S	S	S	S	S
H ₂ L ⁵	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	Marron	169	S	S	S	S	S	S	S	S
H ₃ L ⁶	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂	Jaune claire	86	S	S	S	S	S	S	S	S
H ₂ L ⁷	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O	Blanc cassé	180	S	S	S	S	S	S	S	S
H ₃ L ⁸	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₂	Jaune claire	80	S	S	S	S	S	S	S	S
H ₃ L ⁹	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₃	Jaune claire	140	S	S	S	S	S	S	S	S
H ₂ L ¹⁰	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂	Jaune	140	S	S	S	S	S	S	S	S

- S : Soluble

IV- CARACTERISATION DES LIGANDS

Les ligands préparés dans notre présent travail ont été isolés à l'état solide. Leurs caractérisations ont été faites à partir des résultats d'analyses élémentaires et d'études spectrales (des spectres électroniques, les spectres infrarouges et les spectres de résonances magnétiques nucléaires et spectres de masse).

IV-1- Résultats analytique des ligands

Le tableau (2) rassemble les résultats analytiques des ligands H_2L^2 , HL^3 , H_2L^4 , H_2L^5 , H_3L^6 , H_2L^7 , H_3L^8 , H_3L^9 et H_2L^{10}

Synthèse & Caractérisation des Ligands

Tableau 2: Données analytiques des ligands.

Ligand	Formule	% Calc % (Exp)				Ligand	Formule	% Calc % (Exp)	
		C	H	N	O			C	H
H ₂ L ²	C ₉ H ₁₁ N ₅	57,13 (56,22)	5,86 (5,42)	37,01 (37,63)	-	H ₂ L ⁷	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O	72,43 (73,03)	5,70 (5,62)
HL ³	C ₁₄ H ₂₀ N ₄	68,82 (67,62)	8,25 (8,22)	22,93 (22,73)	-	H ₃ L ⁸	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₂	68,31 (67,78)	5,37 (5,62)
H ₂ L ⁴	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂	64,85 (63,97)	6,61 (6,72)	16,21 (15,90)	12,34 (12,01)	H ₃ L ⁹	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃	63,40 (64,00)	5,73 (5,65)
H ₂ L ⁵	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O	66,96 (66,90)	6,09 (6,02)	19,52 (19,40)	7,43 (7,28)	H ₂ L ¹⁰	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂	63,66 (63,78)	6,16 (6,12)
H ₃ L ⁶	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂	62,33 (62,14)	5,67 (5,07)	18,17 (17,56)	13,84 (13,30)				

IV-2- Résultats spectrales des ligands :

IV-2-1- H_2L^2

Ce ligand a été isolé sous forme d'une poudre cristalline marron, de point de fusion 160°C. Il est stable à l'air, soluble dans tous les solvants (**Tableau 1**).

IV-2-1-1- Analyse du spectre RMN 1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_2L^2 (**tableau 3**).

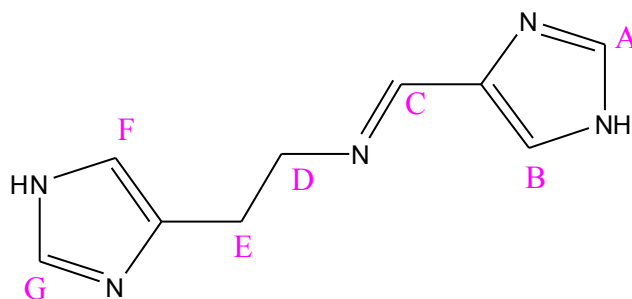


Tableau 3: Données du spectre RMN 1H pour le ligand H_2L^2 .

Spectre RMN 1H (déplacement chimique)	
$\delta H_A = 7,92$ ppm (d)	$\delta H_E = 3,40$ ppm (t)
$\delta H_B = 7,49$ ppm (d)	$\delta H_F = 7,98$ ppm (d)
$\delta H_C = 8,20$ ppm (s)	$\delta H_G = 8,84$ ppm (s)
$\delta H_D = 2,91$ ppm (t)	$\delta H_{NH} = 10,14$ ppm (dd)

IV-2-1-2- Analyse du spectre RMN ^{13}C

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_2L^2 (**tableau 4**).

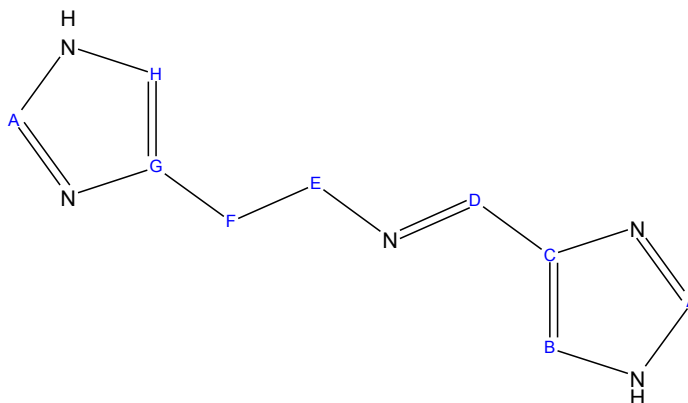


Tableau 4: Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_2L^2 .

Spectre RMN ^{13}C (déplacement chimique)	
$\delta\text{C}_A = 139,31$	$\delta\text{C}_E = 50,80$
$\delta\text{C}_B = 129,44$	$\delta\text{C}_F = 37,72$
$\delta\text{C}_C = 129,82$	$\delta\text{C}_G = 135,35$
$\delta\text{C}_D = 161,17$	$\delta\text{C}_H = 117,22$

IV-2-1-3- Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H_2L^2 , à l'état solide dans le KBr présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (5).

Tableau 5 : Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_2L^2 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(NH)$ imidazole	3154,98 cm^{-1}	[2-5]
• $\nu(C=N)$ imine	1661,80 cm^{-1}	[6]
• $\nu(C=N)$ imidazole	1595,73 cm^{-1}	[2, 6, 7]
• $\nu(C=C)$ imidazole	1542,35 cm^{-1}	[6, 8, 9]
• $\nu(CH)$ aliphatique	2923,82 cm^{-1}	[2, 10, 11]
• $\delta(CH)$ imidazole	611,05 cm^{-1}	[2,12]

IV-2-1-4- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du ligand H_2L^2 , à l'état liquide, présente un ensemble des bandes qui sont présentés dans le tableau (6).

Tableau 6: Bandes principales du spectre électronique du ligand H_2L^2 .

λ (nm)	Transition	Référence
320	$\pi \rightarrow \pi^*$	[13, 14]
400	$n \rightarrow \pi^*$	[13, 14]

IV-2-1-5- Spectre de masse

$m/z = 190,24$ (100%).

IV-2-2- HL³

Ce ligand a été isolé sous forme d'une poudre cristalline jaune, de point de fusion 80°C. Il est stable à l'air, soluble dans tous les solvants (**Tableau 1**).

IV-2-2-1- Analyse du spectre RMN ¹H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand HL³ (**tableau 7**).

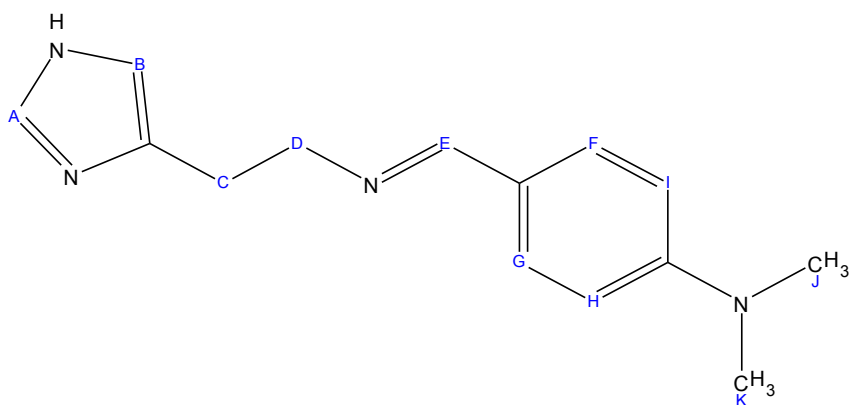


Tableau 7: Données du spectre RMN ¹H pour le ligand HL³.

Spectre RMN ¹ H (déplacement chimique)		
$\delta H_A = 8,03$ ppm (d)	$\delta H_E = 8,65$ ppm (s)	$\delta H_I = 6,85$ ppm (d)
$\delta H_B = 7,59$ ppm (d)	$\delta H_F = 7,50$ ppm (d)	$\delta H_H = 6,85$ ppm (d)
$\delta H_C = 3,01$ ppm (t)	$\delta H_G = 7,50$ ppm (d)	$\delta H_J = 3,05$ ppm (s)
$\delta H_D = 3,58$ ppm (t)	$\delta H_{NH} = 10,15$ ppm	$\delta H_K = 3,05$ ppm (s)

IV-2-2-2- Analyse du spectre RMN ^{13}C

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand HL³ (**tableau 8**).

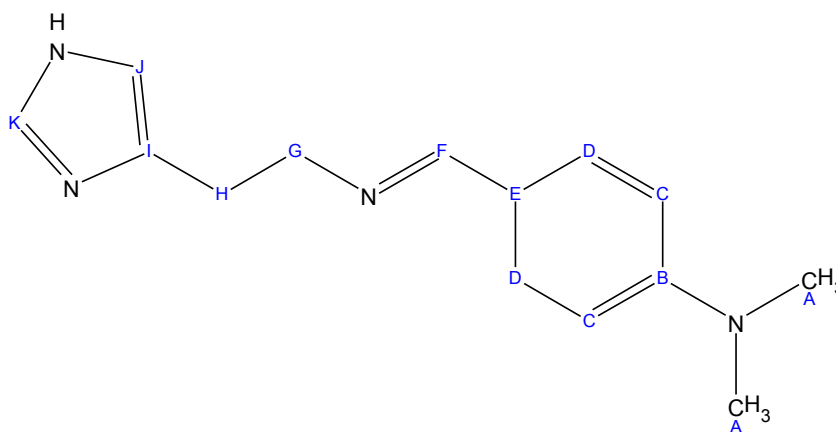


Tableau 8: Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand HL³.

Spectre RMN ^{13}C (déplacement chimique)		
$\delta\text{C}_A = 40,05$	$\delta\text{C}_E = 154,71$	$\delta\text{C}_I = 131,98$
$\delta\text{C}_B = 156,26$	$\delta\text{C}_F = 166,80$	$\delta\text{C}_J = 117,12$
$\delta\text{C}_C = 111,55$	$\delta\text{C}_G = 49,68$	$\delta\text{C}_K = 135,52$
$\delta\text{C}_D = 125,03$	$\delta\text{C}_H = 37,72$	

IV-2-2-3- Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand HL³, à l'état solide dans le KBr présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (9).

Tableau 9 : Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du ligand HL³

Spectre infrarouge		
• ν(NH) imidazole	3175,45 cm ⁻¹	[2-5]
• ν(C=N) imine	1651,41	[6]
• ν(C-N) (N-CH ₃)	1195,91	[9]
• ν(C=N) imidazole	1602,59 cm ⁻¹	[2, 6, 7]
• ν(C=C) imidazole	1549,35 cm ⁻¹	[6, 8, 19]
• ν(C=C) aromatique	1478,52 cm ⁻¹	[6]
• ν(CH) aliphatique	2922,70 cm ⁻¹	[10, 11]
• δ(CH) imidazole	634,78 cm ⁻¹	[2,12]
• δ(CH) aromatique	814,93 cm ⁻¹	[12]

IV-2-2-4- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du ligand HL³, à l'état liquide, présente un ensemble des bandes qui sont présentées dans le tableau (10).

Tableau 10 : Bandes principales du spectre électronique du ligand HL³.

λ (nm)	Transition	Référence
350	$\pi \rightarrow \pi^*$	[13, 14]

Synthèse & Caractérisation des Ligands

400	$n \rightarrow \pi^*$	[13, 14]
-----	-----------------------	----------

IV-2-2-5- Spectre de masse

$m/z = 243,27$ (100%).

IV-2-3- H_2L^4

Ce ligand a été isolé sous forme d'un solide blanc cassé, de point de fusion 180°C . Il est stable à l'air, soluble dans tous les solvants (**Tableau 1**).

IV-2-3-1- Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_2L^4 (**tableau 11**).

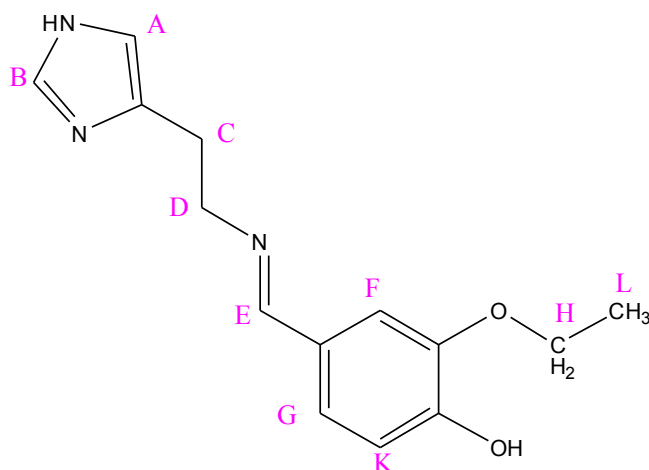


Tableau 11: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_2L^4 .

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta H_A = 7,55$ ppm (s)	$\delta H_G = 7,40$ ppm (d)
$\delta H_B = 8,73$ ppm (s)	$\delta H_K = 7,35$ ppm (d)
$\delta H_C = 3,1$ ppm (t)	$\delta H_H = 4,05$ ppm (q)
$\delta H_D = 3,23$ ppm (t)	$\delta H_L = 1,32$ ppm (t)

Synthèse & Caractérisation des Ligands

$$\delta H_E = 8,65 \text{ ppm (s)}$$

$$\delta H_F = 7,02 \text{ ppm (s)}$$

$$\delta H_{NH} = 14,20 \text{ ppm (bande large faible à cause des liaisons hydrogènes)}$$

IV-2-3-2- Analyse du spectre RMN ^{13}C

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_2L^4 (**tableau 12**).

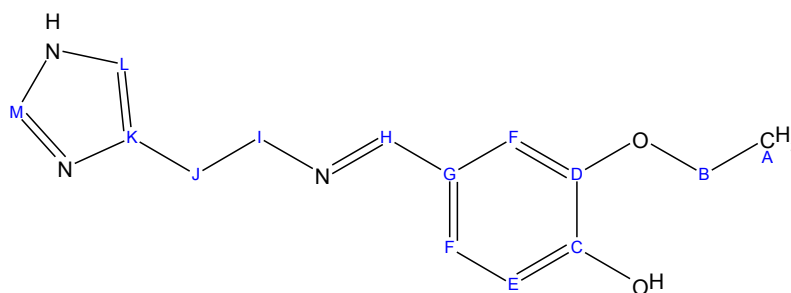


Tableau 12: Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_2L^4 .

Spectre RMN ^{13}C (déplacement chimique)		
$\delta C_A = 15,05$	$\delta C_E = 115,92$	$\delta C_I = 61,00$
$\delta C_B = 64,26$	$\delta C_F = 112,32$	$\delta C_J = 37,67$
$\delta C_C = 147,74$	$\delta C_G = 134,33$	$\delta C_K = 129,32$
$\delta C_D = 148,74$	$\delta C_H = 153,77$	$\delta C_L = 117,27$
$\delta C_M = 136,33$		

IV-2-3-3- Analyse du spectre infrarouge

Synthèse & Caractérisation des Ligands

Le spectre infrarouge du ligand H₂L₄, à l'état solide dans le KBr présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (13).

Tableau 13 : Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du ligand H₂L₄

Spectre infrarouge		
• ν(NH) imidazole	3101,67 cm ⁻¹	[2-5]
• ν(C=N) imine	1674,52 cm ⁻¹	[6]
• ν(C=N) imidazole	1624,08 cm ⁻¹	[2, 6, 7]
• ν(C=C) imidazole	1580,71 cm ⁻¹	[6, 8, 19]
• ν(C=C) aromatique	1474,90 cm ⁻¹	[6]
• ν(CH) aliphatique	2975,65 cm ⁻¹	[10, 11]
• ν(OH) phényle	3362,17cm ⁻¹	[16]
• ν(C-O) (OC ₂ H ₅)	1399,36 cm ⁻¹	[15]
• δ(OH) phényle	1169,87 cm ⁻¹	[16]
• δ(CH) imidazole	618,14 cm ⁻¹	[2,12]
• δ(CH) aromatique	840,81 cm ⁻¹	[12]

IV-2-3-4- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du ligand H₂L₄, à l'état liquide, présente un ensemble des bandes qui sont présentées dans le tableau (14).

Tableau 14: Bande principale du spectre électronique du ligand H₂L₄.

λ (nm)	Transition	Référence
315	$\pi \rightarrow \pi^*$	[13, 14]
400	$n \rightarrow \pi^*$	[13, 14]

IV-2-3-5- Spectre de masse

$m/z = 260,24$ (100%).

IV-2-4- H₂L⁵

Ce ligand a été isolé sous forme des cristaux marron, de point de fusion 169°C. Il est stable à l'air, soluble dans tous les solvants (**Tableau 1**).

IV-2-4-1- Analyse du spectre RMN ¹H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H₂L⁵ (**tableau 15**).

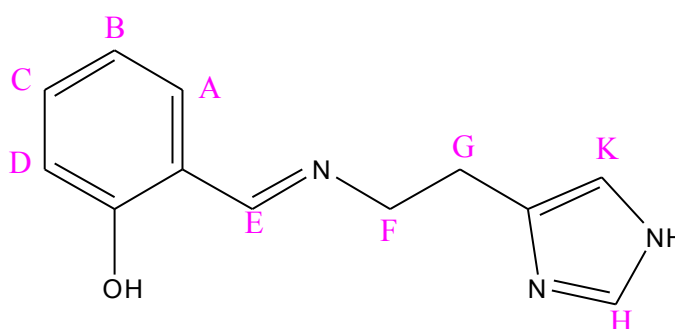


Tableau 15: Données du spectre RMN ¹H pour le ligand H₂L⁵.

Spectre RMN ¹ H (déplacement chimique)	
$\delta H_A = 7,66$ ppm (d)	$\delta H_G = 2,91$ ppm (t)

Synthèse & Caractérisation des Ligands

$\delta H_B = 7,08$ ppm (d)	$\delta H_K = 7,56$ ppm (s)
$\delta H_C = 7,60$ ppm (d)	$\delta H_H = 9,05$ ppm (s)
$\delta H_D = 7,01$ ppm (d)	$\delta H_F = 4,10$ ppm (t)
$\delta H_E = 8,54$ ppm (s)	$\delta H_{NH} = 14,30$ ppm

IV-2-4-2- Analyse du spectre RMN ^{13}C

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_2L^5 (**tableau 16**).

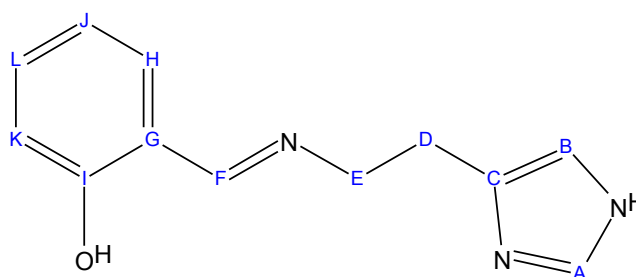


Tableau 16: Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_2L^5 .

Spectre RMN ^{13}C (déplacement chimique)		
$\delta C_A = 136,2$	$\delta C_E = 61,05$	$\delta C_I = 161,00$
$\delta C_B = 117,24$	$\delta C_F = 157,5$	$\delta C_J = 121,4$
$\delta C_C = 132,74$	$\delta C_G = 124,33$	$\delta C_K = 117,4$
$\delta C_D = 37,65$	$\delta C_H = 132,17$	$\delta C_L = 132,5$

IV-2-4-3- Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H_2L^5 , à l'état solide dans le KBr présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (17).

Tableau 17 : Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_2L^5

Spectre infrarouge		
• $\nu(NH)$ imidazole	3100,71 cm^{-1}	[2-5]
• $\nu(C=N)$ imine	1662,11 cm^{-1}	[6]
• $\nu(C=N)$ imidazole	1612,69 cm^{-1}	[2, 6, 7]
• $\nu(C=C)$ imidazole	1591,15 cm^{-1}	[6, 8]
• $\nu(C=C)$ aromatique	1519,24 cm^{-1}	[6]
• $\nu(CH)$ aliphatique	2975,81 cm^{-1}	[10, 12]
• $\nu(CH)$ aromatique	3065,40 cm^{-1}	[10, 11]
• $\nu(OH)$ phényle	3466,66 cm^{-1}	[16]
• $\delta(OH)$ phényle	1169,32 cm^{-1}	[10]
• $\delta(CH)$ imidazole	626,38 cm^{-1}	[2,12]
• $\delta(CH)$ aromatique	852,95 cm^{-1}	[12]

IV-2-4-4- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du ligand H_2L^5 , à l'état liquide, présente une large bande située à 345 nm (**tableau 18**).

Tableau 18: Bandes principales du spectre électronique du ligand H_2L^5 .

λ (nm)	Transition	Référence
345	$\pi \rightarrow \pi^*$	[13, 14]

IV-2-4-5- Spectre de masse

$m/z = 215,09$ (100%).

IV-2-5- H_3L^6

Ce ligand a été isolé sous forme des cristaux jaunes claires, de point de fusion 86°C . Il est stable à l'air, soluble dans tous les solvants (**Tableau 1**).

IV-2-5-1- Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_3L^6 (**tableau 19**).

Tableau 19: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_3L^6 .

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)

Synthèse & Caractérisation des Ligands

$\delta H_A = 6,95$ ppm (d)	$\delta H_G = 7,66$ ppm (d)
$\delta H_B = 7,60$ ppm (dd)	$\delta H_K = 8,73$ ppm (d)
$\delta H_C = 7,25$ ppm (dd)	$\delta H_{NH} = 8,03$ ppm (s)
$\delta H_D = 7,86$ ppm (d)	$\delta H_{NH(imidazolique)} = 14,50$ ppm
$\delta H_E = 3,45$ ppm (q)	$\delta H_F = 2,85$ ppm (t)

IV-2-5-2- Analyse du spectre RMN ^{13}C

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_3L^6 .

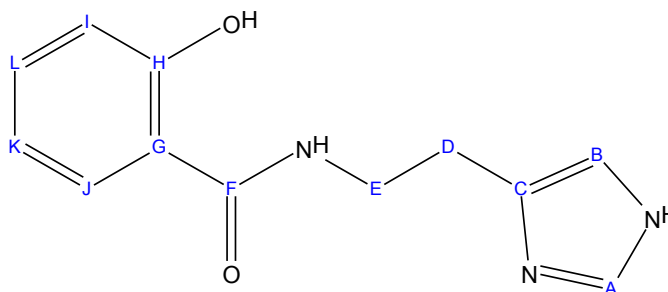


Tableau 20: Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_3L^6 .

Spectre RMN ^{13}C (déplacement chimique)		
$\delta C_A = 136,43$	$\delta C_E = 40,04$	$\delta C_I = 119,04$
$\delta C_B = 117,24$	$\delta C_F = 167,26$	$\delta C_J = 129,42$
$\delta C_C = 131,22$	$\delta C_G = 118,08$	$\delta C_K = 122,40$

$$\delta_{C_D} = 22,75$$

$$\delta_{C_H} = 160,61$$

$$\delta_{C_L} = 132,5$$

IV-2-5-3- Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H_3L^6 , à l'état solide dans le KBr présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (21).

Tableau 21: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand H_3L^6

Spectre infrarouge		
• $\nu(NH)$ imidazole	$3100,40 \text{ cm}^{-1}$	[2-5]
• $\nu(C=N)$ imidazole	$1616,24 \text{ cm}^{-1}$	[6]
• $\nu(C=C)$ imidazole	$1482,93 \text{ cm}^{-1}$	[6, 8, 19]
• $\nu(C=C)$ aromatique	$1407,41 \text{ cm}^{-1}$	[6, 19]
• $\nu(C=O)$ amide	$1682,67 \text{ cm}^{-1}$	[17, 18]
• $\nu(CH)$ aliphatique	$2993,00 \text{ cm}^{-1}$	[10, 11]

• $\nu(\text{OH})$ phényle	3400,00 cm^{-1}	[16]
• $\delta(\text{CH})$ imidazole	842,05 cm^{-1}	[2, 12]
• $\delta(\text{CH})$ aromatique	617,97 cm^{-1}	[12]
$\delta(\text{NH})$ amide	1583,17 cm^{-1}	[12]

IV-2-5-4- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du ligand H_3L^6 , à l'état liquide, présente une large bande située entre 280nm et 340 nm (**tableau 22**).

Tableau 22: Bandes principales du spectre électronique du ligand H_3L^6 .

λ (nm)	Transition	Référence
345	$\pi \rightarrow \pi^*$	[13, 14]

IV-2-5-5- Spectre de masse

$m/z = 232,22$ (100%).

IV-2-6- H_2L^7

Ce ligand a été isolé sous forme d'un solide blanc cassé, de point de fusion 180°C. Il est stable à l'air, soluble dans tous les solvants (**Tableau 1**).

IV-2-6-1- Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_2L^7 (**tableau 23**).

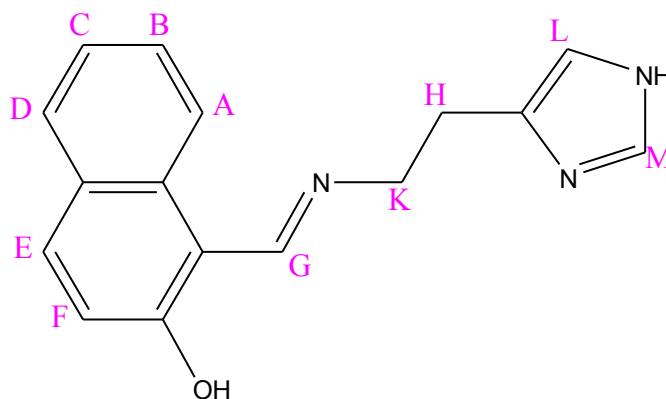


Tableau 23: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_2L^7 .

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta\text{H}_A = 8,10 \text{ ppm (d)}$	$\delta\text{H}_G = 8,35 \text{ ppm (s)}$
$\delta\text{H}_B = 7,62 \text{ ppm (dd)}$	$\delta\text{H}_K = 3,40 \text{ ppm (t)}$
$\delta\text{H}_C = 7,45 \text{ ppm (dd)}$	$\delta\text{H}_H = 2,90 \text{ ppm (t)}$
$\delta\text{H}_D = 7,91 \text{ ppm (d)}$	$\delta\text{H}_L = 7,56 \text{ ppm (d)}$
$\delta\text{H}_E = 8,94 \text{ ppm (d)}$	$\delta\text{H}_M = 8,34 \text{ ppm (d)}$
$\delta\text{H}_F = 7,32 \text{ ppm (d)}$	$\delta\text{H}_{\text{NH}} = 14,5 \text{ ppm}$

IV-2-6-2- Analyse du spectre RMN ^{13}C

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_2L^7 (**tableau 24**).

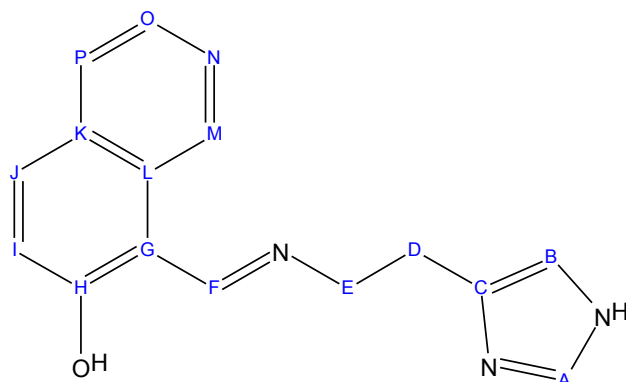


Tableau 24: Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_2L^7 .

Spectre RMN ^{13}C		
$\delta\text{C}_A = 138,72$	$\delta\text{C}_E = 61,04$	$\delta\text{C}_I = 119,86$
$\delta\text{C}_B = 117,26$	$\delta\text{C}_F = 164,53$	$\delta\text{C}_J = 130,43$
$\delta\text{C}_C = 132,13$	$\delta\text{C}_G = 116,93$	$\delta\text{C}_K = 129,25$
$\delta\text{C}_D = 37,73$	$\delta\text{C}_H = 171,05$	$\delta\text{C}_L = 133,00$
$\delta\text{C}_M = 117,26$	$\delta\text{C}_N = 128,03$	$\delta\text{C}_O = 123,56$
$\delta\text{C}_P = 129,36$		

IV-2-6-3- Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H_2L^7 , à l'état solide dans le KBr présente un ensemble

des bandes qui sont indiquées dans le tableau (25).

Tableau 25: Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du ligand H₂L⁷

Spectre infrarouge		
• ν(NH) imidazole	3100,45 cm ⁻¹	[2-5]
• ν(C=N) imine	1640,12	[6]
• ν(C=N) imidazole	1623,11 cm ⁻¹	[2, 6, 7]
• ν(C=C) imidazole	1426,43 cm ⁻¹	[6, 8, 19]
• ν(C=C) aromatique	1466,15 cm ⁻¹	[6]
• ν(CH) aliphatique	2954,23 cm ⁻¹	[10, 11]
• ν(OH) phényle	3398,04cm ⁻¹	[16]
• δ(CH) imidazole	617,82 cm ⁻¹	[2, 12]
• δ(CH) aromatique	801,54 cm ⁻¹	[12]

IV-2-6-4- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du ligand H₂L⁷, à l'état liquide, présente un ensemble des bandes qui sont situées entre 340 nm et 350 nm (**tableau 26**).

Tableau 26: Bandes principales du spectre électronique du ligand H₂L⁷.

λ (nm)	Transition	Référence
345	π→π*	[13, 14]
350	π→π*	[13, 14]

IV-2-6-5- Spectre de masse

m/z = 265,66 (100%).

IV-2-7- H₃L⁸

Synthèse & Caractérisation des Ligands

Ce ligand a été isolé sous forme des cristaux jaunes claires, de point de fusion 80°C. Il est stable à l'air, soluble dans tous les solvants (**Tableau 1**).

IV-2-7-1- Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_3L^8 (**tableau 27**).

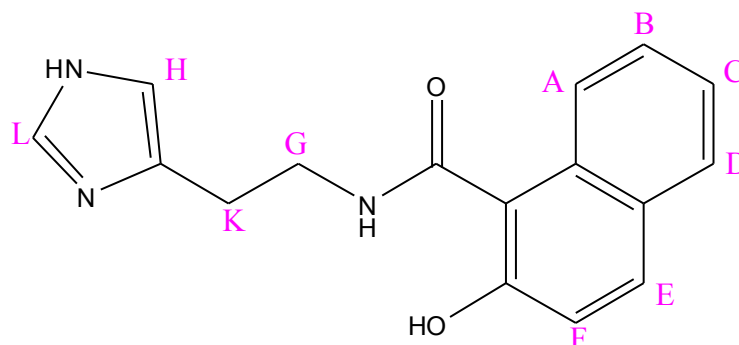


Tableau 27: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand H_3L^8 .

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta\text{H}_A = 9,21$ ppm (d)	$\delta\text{H}_G = 3,60$ ppm (t)
$\delta\text{H}_B = 7,69$ ppm (dd)	$\delta\text{H}_K = 3,01$ ppm (t)
$\delta\text{H}_C = 7,58$ ppm (dd)	$\delta\text{H}_H = 7,65$ ppm (d)
$\delta\text{H}_D = 8,55$ ppm (d)	$\delta\text{H}_L = 8,80$ ppm (d)
$\delta\text{H}_E = 8,30$ ppm (d)	$\delta\text{H}_{\text{NH}} = 11,80$ ppm
$\delta\text{H}_F = 7,40$ ppm (d)	

IV-2-7-2- Analyse du spectre RMN ^{13}C

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_3L^8 (**tableau 28**).

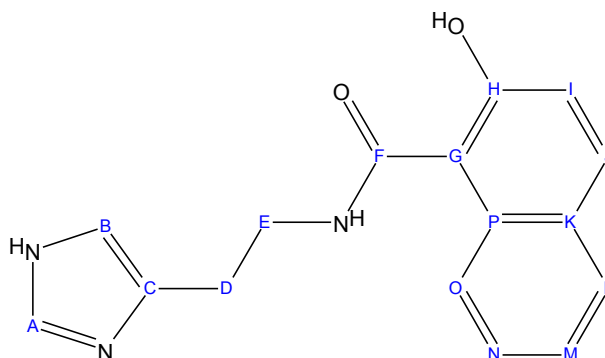


Tableau 28: Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_3L^8 .

Spectre RMN ^{13}C (déplacement chimique)		
$\delta\text{C}_A = 137,15$	$\delta\text{C}_E = 40,82$	$\delta\text{C}_I = 119,34$
$\delta\text{C}_B = 117,25$	$\delta\text{C}_F = 159,98$	$\delta\text{C}_J = 137,15$
$\delta\text{C}_C = 132,03$	$\delta\text{C}_G = 116,96$	$\delta\text{C}_K = 128,13$
$\delta\text{C}_D = 37,74$	$\delta\text{C}_H = 162,05$	$\delta\text{C}_L = 130,16$
$\delta\text{C}_M = 124,51$	$\delta\text{C}_N = 134,23$	$\delta\text{C}_O = 118,00$
$\delta\text{C}_P = 131,00$		

IV-2-7-3- Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H₃L⁸, à l'état solide dans le KBr présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (29).

Tableau 29: Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du ligand H₃L⁸

Spectre infrarouge		
• ν(NH) imidazole	3052,48 cm ⁻¹	[2-5]
• ν(C=N) imidazole	1635,71 cm ⁻¹	[2, 6, 7]
• ν(C=C) imidazole	1599,15 cm ⁻¹	[6, 8]
• ν(C=C) aromatique	1461,79 cm ⁻¹	[6]
• ν(C=O) amide	1662,52 cm ⁻¹	[17, 18]
• ν(CH) aliphatique	2954, 34 cm ⁻¹	[10, 11]
• δ(NH) amide	1578,23 cm ⁻¹	[12]
• δ(OH) phényle	1168, 77 cm ⁻¹	[15]
• δ(CH) imidazole	620,74 cm ⁻¹	[2,12]
• δ(CH) aromatique	800,25 cm ⁻¹	[12]

IV-2-7-4- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du ligand H₃L⁸, à l'état liquide, présente une large bande située à 320 nm (**tableau 30**).

Tableau 30: Bandes principales du spectre électronique du ligand H₃L⁸.

λ (nm)	Transition	Référence
320	π→π*	[13, 14]

IV-2-7-5- Spectre de masse

$m/z = 281,12$ (100%).

IV-2-8- H₃L⁹

Ce ligand a été isolé sous forme une poudre cristalline jaune claire, de point de fusion 140°C. Il est stable à l'air, soluble dans tous les solvants (**Tableau 1**).

IV-2-8-1- Analyse du spectre RMN ¹H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H₃L⁹ (**tableau 31**).

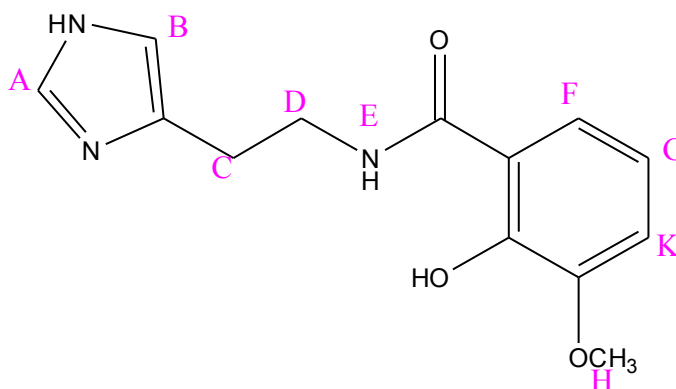


Tableau 31: Données du spectre RMN ¹H pour le ligand H₃L⁹.

Spectre RMN ¹ H (déplacement chimique)	
$\delta H_A = 8,90$ ppm (d)	$\delta H_G = 7,32$ ppm (d)
$\delta H_B = 7,46$ ppm (d)	$\delta H_K = 7,07$ ppm (d)
$\delta H_C = 2,85$ ppm (t)	$\delta H_H = 3,83$ ppm (s)
$\delta H_D = 3,61$ ppm (t)	$\delta H_F = 7,41$ ppm (s)
$\delta H_E = 8,40$ ppm (t)	$\delta H_{NH} = 14,5$ ppm

IV-2-8-2- Analyse du spectre RMN ¹³C

Synthèse & Caractérisation des Ligands

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_3L^9 (tableau 32).

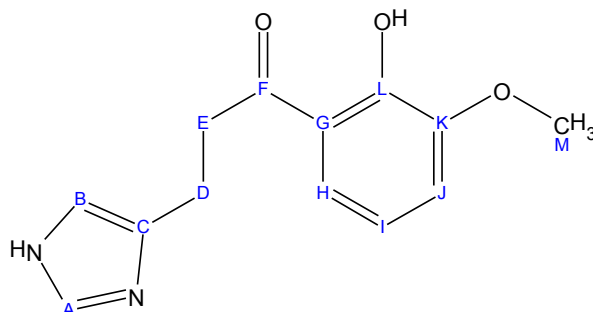


Tableau 32: Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_3L^9 .

Spectre RMN ^{13}C		
$\delta\text{C}_A = 136,25$	$\delta\text{C}_E = 40,88$	$\delta\text{C}_I = 121,26$
$\delta\text{C}_B = 117,66$	$\delta\text{C}_F = 160,98$	$\delta\text{C}_J = 117,22$
$\delta\text{C}_C = 132,25$	$\delta\text{C}_G = 113,53$	$\delta\text{C}_K = 150,98$
$\delta\text{C}_D = 37,70$	$\delta\text{C}_H = 119,27$	$\delta\text{C}_L = 148,74$
$\delta\text{C}_M = 56,44$		

IV-2-8-3- Analyse du spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand H_3L^9 , à l'état solide dans le KBr présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (33).

Tableau 33: Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du ligand H₃L⁹

Spectre infrarouge		
• ν(NH) imidazole	3100,09 cm ⁻¹	[2-5]
• ν(C=N) imidazole	1624,29 cm ⁻¹	[2, 6-7]
• ν(C=C) imidazole	1472,77 cm ⁻¹	[6, 8]
• ν(C=C) aromatique	1408,42 cm ⁻¹	[6]
• ν(C=O) amide	1699,22 cm ⁻¹	[17-18]
• ν(CH) aliphatique	3017,43 cm ⁻¹	[10-11]
• ν(OH) phényle	3400,33 cm ⁻¹	[16]
• ν(C-O) (OCH ₃)	1292,75 cm ⁻¹	[15]
• δ(NH) amide	1586,40 cm ⁻¹	[12]
• δ(CH) imidazole	618,18 cm ⁻¹	[2, 12]
• δ(CH) aromatique	842,72 cm ⁻¹	[12]

IV-2-8-4- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du ligand H₃L⁹, à l'état liquide, présente une large bande située à 330 nm (**tableau 34**).

Tableau 34: Bandes principales du spectre électronique du ligand H₃L⁹.

Synthèse & Caractérisation des Ligands

λ (nm)	Transition	Référence
330	$\pi \rightarrow \pi^*$	[13, 14]

IV-2-1-5- Spectre de masse

$m/z = 261,11$ (100%).

IV-2-9- H_2L^{10}

Ce ligand a été isolé sous forme une poudre cristalline jaune, de point de fusion $88^\circ C$. Il est stable à l'air, soluble dans tous les solvants (**Tableau 1**).

IV-2-9-1- Analyse du spectre RMN 1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_2L^{10} (**tableau 35**).

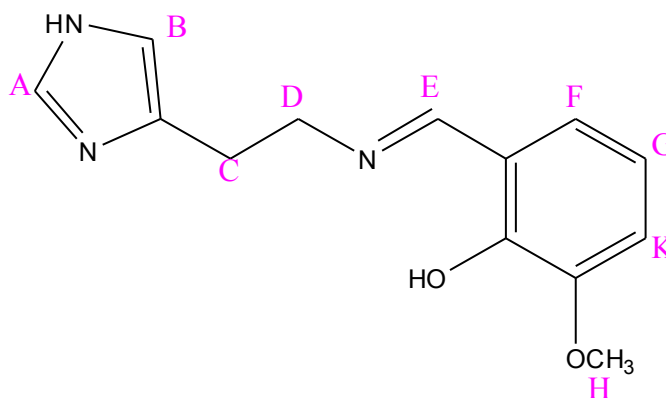


Tableau 35: Données du spectre RMN 1H pour le ligand H_2L^{10} .

Spectre RMN 1H (déplacement chimique)	
$\delta H_A = 9,05$ ppm (d)	$\delta H_G = 6,87$ ppm (dd)
$\delta H_B = 7,50$ ppm (d)	$\delta H_K = 7,28$ ppm (d)
$\delta H_C = 2,90$ ppm (t)	$\delta H_H = 3,83$ ppm (s)

Synthèse & Caractérisation des Ligands

$$\delta_{\text{H}_D} = 3,80 \text{ ppm (t)}$$

$$\delta_{\text{H}_F} = 7,50 \text{ ppm (d)}$$

$$\delta_{\text{H}_E} = 8,49 \text{ ppm (s)}$$

$$\delta_{\text{H}_{\text{NH}}} = 10,23 \text{ ppm}$$

IV-2-9-2- Analyse du spectre RMN ^{13}C

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand H_2L^{10} (tableau 36).

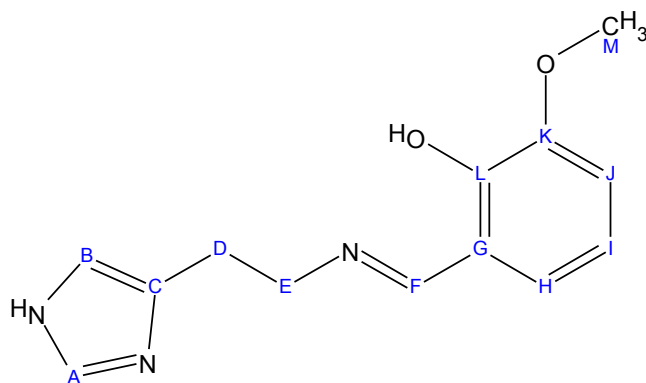


Tableau 36: Données du spectre RMN ^{13}C pour le ligand H_2L^{10} .

Spectre RMN ^{13}C		
$\delta_{\text{C}_A} = 137,16$	$\delta_{\text{C}_E} = 53,12$	$\delta_{\text{C}_I} = 119,34$
$\delta_{\text{C}_B} = 119,43$	$\delta_{\text{C}_F} = 159,93$	$\delta_{\text{C}_J} = 105,94$
$\delta_{\text{C}_C} = 130,18$	$\delta_{\text{C}_G} = 126,70$	$\delta_{\text{C}_K} = 150,93$
$\delta_{\text{C}_D} = 37,38$	$\delta_{\text{C}_H} = 124,53$	$\delta_{\text{C}_L} = 159,90$
$\delta_{\text{C}_M} = 53,12$		

IV-2-9-3- Analyse du spectre infrarouge

Synthèse & Caractérisation des Ligands

Le spectre infrarouge du ligand H₂L¹⁰, à l'état solide dans le KBr présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau (37).

Tableau 37: Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du ligand H₂L¹⁰

Spectre infrarouge		
• ν(NH) imidazole	3101,33 cm ⁻¹	[2-5]
• ν(C=N) imidazole	1614,64 cm ⁻¹	[6, 8]
• ν(C=N) imine	1625,43 cm ⁻¹	[6]
• ν(C=C) imidazole	1523,57 cm ⁻¹	[6, 8]
• ν(C=C) aromatique	1473,54 cm ⁻¹	[6]
• ν(CH) aliphatique	2985,51 cm ⁻¹	[10, 11]
• ν(OH) phényle	3400,28 cm ⁻¹	[16]
• ν(C-O) (OCH ₃)	1292,13 cm ⁻¹	[15]
• δ(CH) imidazole	804,59 cm ⁻¹	[2,12]
• δ(CH) aromatique	622,93 cm ⁻¹	[12]

IV-2-9-4- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du ligand H₂L¹⁰, à l'état liquide, présente un ensemble des bandes qui sont situées entre 200nm et 345 nm (tableau 38).

Tableau 38: Bandes principales du spectre électronique du ligand H₂L₁₀.

La bande	La transition	Référence
• 226 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[13, 14]
• 282 nm	$\pi \rightarrow \pi^*$	[13, 14]
• 341 nm	$n \rightarrow \pi^*$	[13, 14]

IV-2-9-5- Spectre de masse

m/z = 246,17 (100%).

VI- DISCUSSION ET CONCLUSION

Les données de l'analyse élémentaire de chaque ligand sont en accord avec les formules théoriques de chaque composé.

Les spectres IR pour tous les ligands histaminiques présentent une large bande d'absorption à $\approx 3300\text{cm}^{-1}$, elle est attribuée à $\nu\text{N-H}$ imidazole [2-5].

La disparition de la bande d'absorption νNH_2 à 3165 cm^{-1} relative à la fonction terminale de l'histamine ainsi que l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à (3355-3375) cm^{-1} sur le spectre des nouveaux ligands H₂L²- H₂L¹⁰, confirme la formation des ces ligands.

L'indentification du cycle imidazolique est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques d'une vibration d'élongation $\nu\text{C=C}$ à $\approx 1470\text{cm}^{-1}$ et $\nu\text{C=N}$ à 1610 cm^{-1} [2, 6-7]. Les absorptions correspondant aux vibrations des liaisons C-H du cycle imidazolique sont situées à (618-654) cm^{-1} . Elles sont fines et intenses et apparaissent dans ce domaine pour ce cycle monobstitué [2, 12, 19].

La formation de la fonction imine (C=N) pour les Ligands (H₂L², HL³, H₂L⁴, H₂L⁵, H₂L⁷ et H₂L¹⁰) est mise en évidence par l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique de cette fonction à $\approx 1660\text{cm}^{-1}$ [6] qui était absente dans le spectre d'histamine.

La formation des fonctions amide (C=O) et OH (phénolique) pour les ligands (H₃L⁶, H₃L⁸ et H₃L⁹) est mise en évidence par l'apparition des bandes d'absorption de déformation caractéristiques de ces fonctions respectivement à $\approx 1680\text{cm}^{-1}$ [17-18] et (1142-1185 cm^{-1}), qui

Synthèse & Caractérisation des Ligands

étaient absentes dans l'histamine.

Le spectre IR des ligands montre la présence de deux massifs larges à (1750–2050) cm^{-1} et à (2200–2700) cm^{-1} qui peut être attribuée à l'existence d'une liaison hydrogène inter et/ ou intramoléculaire entre la fonction phénole, l'oxygène amide, l'azote amide et l'hydrogène phénolique, amide ou imidazolique [2].

Le spectre RMN ^1H des ligands montre des signaux caractéristiques du cycle imidazolique à (7,40-7,60 ppm) pour le proton C=CH et à (8,34-8 ppm) pour le proton de N=CH.

Le spectre RMN ^1H des ligands H_2L^2 - H_2L^5 , H_2L^7 et H_2L^{10} , montre un signal spécifique pour le proton imine N=CH à 8,39-8,65ppm tandis que celui des ligands H_3L^6 , H_3L^8 et H_3L^9 fait apparaître un signal de N- H amide à 8,03 ppm.

L'absence du signal du proton phénolique sur les spectres des ligands H_2L^2 - H_2L^5 , H_2L^7 et H_2L^{10} ainsi que la valeur du déplacement du proton imidazolique à 14ppm au lieu de 13ppm, confirme l'existence des liaisons hydrogènes interprétés dans les spectres infrarouge.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.I. Vogel, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, (London), (1961).
- [2] M. R. Grimmet, Science of synthesis 12 (2002) 325.
- [3] D. Zois, C. Vartzouma, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, L. Casella, E. Monzani, M. Louloud, journal of Molecular catalysis A: Chemical 261(2007) 306.
- [4] T. Kunitake and S. Horie, Bulletin of the society of japan 48 (1975) 1304.
- [5] H.Hsu-Shan, C.Tsung-Chih, C.Ruei-Huei, H. Kuo-Feng, J. Huang,Jing-Ru, C.Chun-Liang, L. Chia-Chung, L.Yang, L.Jing-Jer, Bioorganic & Medicinal Chemistry 17 (2009) 7418.
- [6] L. Zhao-Yang, Z. Zhi-Min, D.Jing-Wei, H. Hui-Zhen, L.Xiao-Xu, Y.Shan-Tang, L. Ying-Liang, Journal of Molecular Structure 963 (2010) 50.
- [7] P.K.S. Chowdhury, U. Mukhopadhyray, D. Ray, Indian Journal of Chemistry 38 (1999) 1159.
- [8] A. T. Colak, F. Colak, D. Akduman, O. Z. Yesilel, O. Buyukgungo, Solid State Sciences 11 (2009) 1908.

- [9] U. Uçucu, N. G. Karaburun, I. Isikdag, *Farmaco* 56 (2001) 285.
- [10] P. Drozdewska, B. Pawlaka, T. Głowiak, *Journal of Molecular Structure* 654 (2003) 111.
- [11] J. M. Lazaro Martinez, M. F. Leal Denis, V. C. Dall'Orto, G.Y. Buldain, *European Polymer Journal* 44 (2008) 392.
- [12] M. C. Rodriguez-Argüelles, S. Mosquera Vazquez, J. Sanmartin-Matalobos, A. M. Garcia-Deibe, C. Pelizzi, F. Zani, *Polyhedron* 29 (2010) 864.
- [13] Y. Yun-Nan, P. Wen-long, S. Hua-Can, *Dyes and Pigments* 86 (2010) 249.
- [14] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, *Structure des molécules* 3 (1983) 830.
- [15] J.R. Dyer, *Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques* (Dunod), **152**, (1970).
- [16] R. Carballo, A. Castiñeiras, B. Covelo, E. Garcia-Martinez, J. Niclos, E.M. Vazquez-Lopez, *Polyhedron* 23 (2004) 1505.
- [17] S. Quintal, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. J. Calhorda, *Journal of Organometallic Chemistry* 695 (2010) 558.
- [18] G. Kastas, H. Pasaoglu, B. Karabulut, I. Bulut. *Chemical Physics Letters* 488 (2010) 162–167.
- [19] G. Kastas, H. Pasaoglu, B. Karabulut. *Journal of Molecular Structure* 1000 (2011) 39–48.

II- INTRODUCTION

Le cuivre, ainsi que d'autres éléments de la première série de transition telle que le fer et le zinc, participe à de nombreux processus biochimiques. Ces métaux sont présents dans les métalloenzymes qui impliquent la coordination d'un ion métallique comme site actif et dans lequel le métal joue alors le rôle de catalyseur.

Les principaux facteurs qui influent sur la complexation sont :

➤ *Nature du ligand*

La nature du ligand joue un rôle primordial dans la formation du complexe et dans sa géométrie. Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands monodentés qui forment une liaison avec le centre métallique et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique.

D'autre part, la dureté ou la mollesse des ligands constitue une propriété importante qui doit être prise en considération lors de la formation d'un complexe. Généralement, les ligands durs forment des complexes stables avec les cations durs et les ligands mous forment des complexes stables avec les cations mous. Dans ce cas, la stabilité des complexes formés augmente souvent avec la basicité de Brønsted des ligands.

➤ *Nature du métal*

Les propriétés des complexes dépendent aussi du métal, de son nombre d'oxydation et de son nombre de coordination avec les ligands. Deux types de cation sont à distinguer dans ce contexte : les cations durs et les cations mous. Les cations durs sont peu polarisables, c'est l'exemple des métaux alcalins et alcalino-terreux. Plus le cation est petit et chargé, plus il est dur, alors que les cations mous sont polarisables et en général de configuration électronique nd^{10} ; c'est l'exemple de Cd^{2+} et Hg^{2+} . Plus le cation est grand, plus il est mou et moins le cation est chargé, plus il est mou (exemple Pb^{2+} est plus mou que Ni^{2+}).

Les métaux de transition ainsi que les cations avec la configuration électronique nd^{10} ($(n+1) s^2$) se situent entre « mou » et « dur ».

➤ *Stabilité des complexes*

Un complexe est dit stable si l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation du complexe. La stabilité des complexes est due essentiellement à la nature des chélates formés.

II- SYNTHÈSE DES COMPLEXES

La famille de ligands choisis se présente sous la forme suivante :

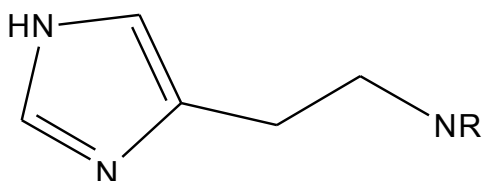


Figure 28 : Représentation schématique de la structure de la famille des ligands choisis.

Le mode de complexation et la structure dépendent essentiellement du type de ligand utilisé, de l'ordre d'ajout des réactifs ainsi que du pH de la solution.

LA MÉTHODE LA PLUS GÉNÉRALE DE PRÉPARATION DES COMPLEXES MÉTALLIQUES DÉRIVANT DES LIGANDS IMIDAZOLIQUES, EST DE METTRE EN CONTACT LES QUANTITÉS STœCHIOMÉTRIQUES DE SELS MÉTALLIQUES ET DES LIGANDS DANS LE MÉTHANOL OU L'ÉTHANOL [1]. LA RÉACTION EST RÉALISÉE SOUS AGITATION À TEMPÉRATURE AMBIANTE OU À CHAUFFAGE MODÉRÉ.

II-1- Synthèse des complexes de cuivre(II) dérivés des ligands imidazoliques

Les réactions de complexation de nos ligands sont réalisées dans le méthanol. Après précipitation, les complexes sont isolés par filtration sous vide, lavés avec un peu de méthanol, puis séchés sous pression réduite en présence de gel de silice.

➤ *Mode opératoire*

Les complexes de cuivre (II) sont obtenus par condensation équimolaire d'une solution méthanolique (10^{-3} moles) de nos ligands (H_2L^1 , H_2L^2 , HL^3 , H_2L^4 , H_2L^5 , H_3L^6 , H_2L^7 , H_3L^8 , H_3L^9 et H_2L^{10}) avec une solution méthanolique (10^{-3} mol) d'acétate de cuivre(II). Le mélange réactionnel est maintenu en agitation sous reflux pendant 4h. Les complexes solides obtenus sont isolés par filtration, lavés plusieurs fois avec le méthanol puis séchés sous vide sur gel de silice.

Synthèse & Caractérisation des Complexes

Le tableau 39 rassemble les données analytiques des complexes de cuivre(II) dérivé des ligands histaminiques.

Complexe	% Calc % (Exp)					Δ° $\mu\text{s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$
	C	H	N	O	Cu	
[Cu(H ₂ L ¹)Cl ₂]	24.55 (24.32)	3.30 (3.01)	17.18 (16.02)	- (-)	25.98 (26.65)	57
[Cu(H ₂ L ²)Cl ₂ (H ₂ O)]	31.64 (32,22)	3.83 (3,41)	20.50 (19,89)	4.68 (4,82)	18.60 (19.29)	41,25
[Cu(HL ³)Cl ₂ (H ₂ O)]	42.59 (42,77)	5.11 (5,58)	14.19 (15,23)	4.05 (4,35)	16.10 (17,25)	40,3
[Cu(H ₂ L ⁴)Cl(H ₂ O) ₂]	42.75 (43.38)	5.13 (5.55)	10.68 (11.96)	16.27 (15.19)	16.16 (16.92)	33,9
[Cu(H ₂ L ⁵)Cl(H ₂ O)]	43.51 (43.88)	4.26 (4,47)	12.69 (13,54)	9.66 (8,75)	19.18 (20,11)	35,1
[Cu(H ₃ L ⁶)Cl(H ₂ O)]	41.63 42,03	3.78 3,98	12.14 13,54	13.86 12,45	18.35 17,14	38,6
[Cu(H ₂ L ⁷)Cl(H ₂ O)]	50.40 (49,89)	4.23 (4,58)	11.02 (12,23)	8.39 (8,99)	16.66 (17,78)	34,5
[Cu(H ₃ L ⁸)Cl(H ₂ O)]	48.49 (49 ,45)	3.81 (3,99)	10.60 (11,52)	12.11 (12,78)	16.03 (16,75)	34,4
[Cu(H ₃ L ⁹)Cl(H ₂ O)]	41.50 (42,87)	4.02 (4,65)	11.17 (11,98)	17.01 (16,25)	16.89 (17,05)	24,5
[Cu(H ₂ L ¹⁰)Cl(H ₂ O)]	43.22 (44,12)	4.46 (4,85)	11.63 (11,78)	13.29 (13,26)	17.59 (18,22)	38,8

III- PROPRIÉTÉS DES COMPLEXES

III-1- Stabilité

Les complexes synthétisés sont stables et ne demandent pas de condition particulière de conservation. Ces complexes sont conservés à l'abri de l'air, sous vide dans un dessiccateur.

III-2- Solubilité

Les résultats de la solubilité des complexes sont indiqués dans les tableaux (40).

Ils sont tous solubles ou partiellement solubles à température ambiante dans tous les solvants.

III-3- Conductivité

Les mesures de la conductivité réalisées dans DMSO à 25 °C ont montré que certains complexes obtenus ne sont pas ioniques, ce qui nous permet de conclure que les ions chlorures font partie des complexes. Les résultats de ces mesures sont indiqués dans les tableaux (39).

Synthèse & Caractérisation des Complexes

Tableau 40: Propriétés physiques des complexes de Cuivre(II) dérivés des ligands histaminiques.

complexe	Couleur	F°C	H ₂ O	MeOH	EtOH	CCl ₄	Acétone	Hexane	DMSO	DMF
[Cu(H ₂ L ¹)Cl ₂]	Bleu vert	224	S	S	S	S	S	S	S	S
[Cu(H ₂ L ²)Cl ₂ (H ₂ O)]	Vert	198	PS	S	S	S	PS	PS	S	S
[Cu(HL ³)Cl ₂ (H ₂ O)]	Vert	162	S	S	S	PS	PS	PS	S	S
[Cu(H ₂ L ⁴)Cl(H ₂ O) ₂]	Vert	186	PS	S	S	PS	PS	PS	S	PS
[Cu(H ₂ L ⁵)Cl(H ₂ O)]	Vert	230	S	S	S	PS	PS	PS	S	S
[Cu(H ₃ L ⁶)Cl(H ₂ O)]	Bleu	208	PS	S	S	PS	PS	PS	S	PS
[Cu(H ₂ L ⁷)Cl(H ₂ O)]	Bleu vert	224	PS	S	S	PS	PS	PS	S	S
[Cu(H ₃ L ⁸)Cl(H ₂ O)]	Bleu vert	170	PS	S	S	PS	PS	PS	S	S
[Cu(H ₃ L ⁹)Cl(H ₂ O)]	Bleu	262	PS	S	S	PS	PS	PS	PS	PS
[Cu(H ₂ L ¹⁰)Cl(H ₂ O)]	Bleu	250	PS	S	S	PS	PS	PS	S	S

- S : Soluble
- PS : Partiellement Soluble

IV- CARACTERISATION DES COMPLEXES

IV- 1- Généralités

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'investigation fructueuse qui donne des informations sur la structure des complexes, à la différence des spectres UV-visible contiennent peu de bandes, et par suite fournissent moins d'informations. En comparant les spectres IR des ligands à ceux des complexes métalliques, on peut déterminer avec une certaine certitude, le mode de coordination et les sites actifs qui prennent part à la coordination.

L'engagement d'une molécule organique comme ligand dans un complexe métallique s'accompagne de modifications de son spectre infrarouge. Ces modifications sont représentées par :

- Des déplacements de bandes ;
- L'apparition de nouvelles bandes ;
- La disparition de quelques bandes ;
- La multiplication de certaines bandes.

L'étude des spectres infrarouges dans le domaine infrarouge lointain ($40 - 600 \text{ cm}^{-1}$) nous renseigne sur un certain nombre de liaisons. Dans notre cas, il s'agit de :

- La liaison métal – azote ;
- La liaison métal – oxygène.

En spectroscopie RMN.¹H, les positions des signaux nous permettent de connaître la nature des protons.

L'existence de complexes électrolytes ou non peut être déterminée grâce aux mesures de conductance molaire, tandis que leur géométrie peut être clarifiée à partir des bandes UV-visible ainsi que par les valeurs du moment magnétique effectif.

Les spectres électroniques sont généralement obtenus lorsqu'il y a une transition électronique au sein des orbitales atomiques nd des ions et/ou des atomes de transition. Ces spectres sont pratiquement identiques pour un complexe à l'état solide ou en solution à

condition que le solvant ne réagisse pas avec le complexe. Ce nombre de bandes et leur position dépendent :

- Du nombre de ligands autour de l'ion métallique ;
- De la nature des ligands ;
- De la géométrie du complexe.

IV-2- Caractérisation des complexes de cuivre(II) dérivés des ligands histaminiques

IV-2-1- Complexe du cuivre(II) dérivé de l'histamine

Le complexe de cuivre(II) dérivé de l'histamine a été isolé sous forme des cristaux bleu vert de point de fusion : 224°C. Ce complexe est soluble ou partiellement soluble dans tous les solvants.

IV-2-1-1- Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé de l'histamine, à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes (**Tableau 41**).

Tableau 41: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de l'histamine.

Spectre infrarouge		
• $\delta(\text{CH})$ imidazole	638,40 cm^{-1}	[2, 4]
• $\nu(\text{Cu-N})$	319,52 cm^{-1}	[12,13]
• $\nu(\text{Cu-Cl})$	287, 67 cm^{-1}	[3, 14]
• $\nu(\text{CH})$ aliphatique	2950,82 cm^{-1}	[6, 7, 8]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1581,85 cm^{-1}	[5, 15, 16]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1628,85 cm^{-1}	[5, 15, 16]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3260,15 cm^{-1}	[6]

IV-2-1-2- Spectre de masse

$m/z = 244,59$ (100%).

IV-2-1-3- Etude structurale du complexe $[Cu(H_2L^1)Cl_2]$

La structure du complexe de Cu(II) dérivé de l'histamine est représentée sur la figure 29, et les données de cristal sont indiquées au tableau (42).

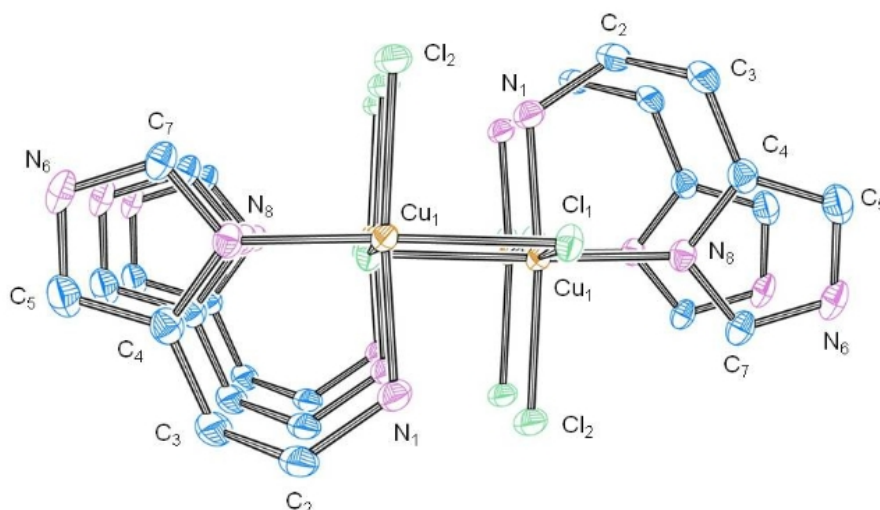


Figure 29: Ortep de l'unité cristalline $[Cu(H_2L^1)Cl_2]$.

Tableau 42: Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$
Formule brute	$\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_2\text{CuN}_3$
Masse molaire ; $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	245,59
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a; Å	5,84250 (10)
b; Å	8,5745 (3)
c; Å	9,0370 (3)
α , deg	80,1680 (10)
β , deg	88,8050 (10)
γ , deg	80,7760 (10)
V, Å ³	440,30 (2)
Z	1.852
Densité calculée ; $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4, 1.483
Dimensions du cristal ; mm	0,23 x 0,16 x 0,06
Coefficient d'absorption ($\text{MoK}\alpha$) ; mm^{-1}	3,024
Conditions d'enregistrement des intensités diffractées	
Radiation	$\text{MoK}\alpha$
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	$-7 \leq h \leq 7$
	$-11 \leq k \leq 11$
	$-11 \leq l \leq 11$
Limites d'enregistrement en θ ; deg	3,53 / 27,47

Tableau 43: Distances et angles interatomiques pour $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$.

<u>Distances interatomiques (Å)</u>	
Cu1-N1	2,0125 (19)
Cu1-N8	1,9821 (18)
Cu1-Cl1	2,3354 (6)
Cu1-Cl2	2,2853 (6)
<u>Angles interatomiques (°)</u>	
Cl2-Cu1-N8-C4	166,13 (18)
Cl1-Cu1-N1-C2	169,51 (17)

IV-2-1-3-1 Description de la structure cristalline du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$

L'unité symétrique du complexe de cuivre comprend la molécule $\text{Cu}(\text{Hist})\text{Cl}_2$. le schéma structural de base est mononucléaire formé par un ligand pour un ion de Cuivre (II), le ligand répartis deux de ses sites potentiels, autour de l'ion Cuivre (II), un azote imidazolique et un azote d'amine terminal . La prise en compte du degré d'oxydation de l'ion $\text{Cu}(\text{II})$ implique sa coordination avec deux atomes de chlore. La coordination entre deux unités assymétriques s'effectue par l'intermédiaire des ponts chloro, ce qui induit une augmentation de la valeur de la conductance molaire.

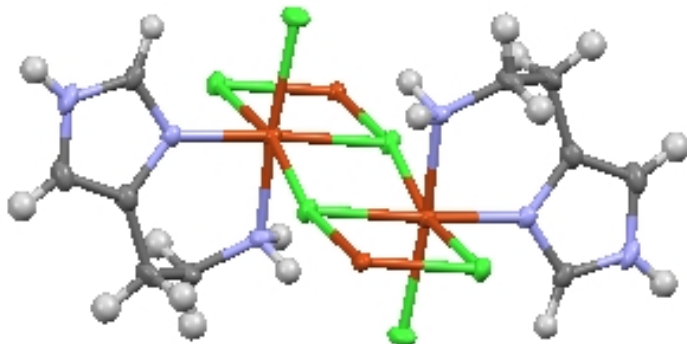


Figure30 : Structure binucléaire

L'organisation de cette structure binucléaire implique une géométrie octaédrique pour l'ion Cuivre (II). La symétrie intramoléculaire relative aux ponts hydrogènes, participe à la stabilisation de l'arrangement binucléaire (**Fig. 30**).

IV-2-1-3-2 Liaisons hydrogènes

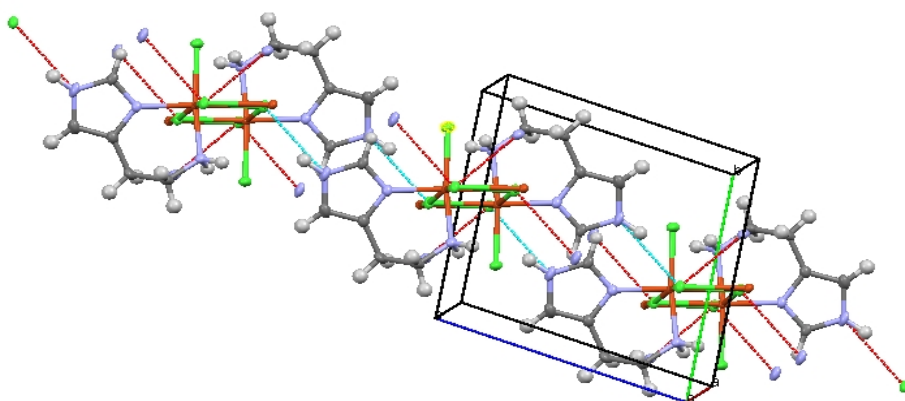


Figure 31 : Vue en perspective du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$. Interactions N–H.....Cl sont parsemées en bleu et interactions H–N.....Cl pointillé en rouge.

La structure cristalline du $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ est déterminée par différentes interactions intermoléculaires (**Fig.31**): de courtes liaisons type N–H....Cl et de longues liaisons type H–N....Cl.

Tableau 44: Paramètres des liaisons hydrogène intermoléculaires de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$.

D-H...A	d(D-H)(Å)	d(H...A)(Å)	d(D...A)(Å)	<DHA>(°)
N(1)-H(1A)...Cl(2)#1	0.92	2.73	3.623(2)	163.0
N(1)-H(1B)...Cl(2)#2	0.92	2.59	3.493(2)	166.6
N(6)-H(6)...Cl(1)#3	0.88	2.41	3.251(2)	159.2

IV-2-1-3-3 Empilement cristallin *Arrangement des motifs de la maille*

Une projection de la maille du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ sur le plan [100] montre un empilement cristallin impliquant une structure polymérique. (**fig. 32**).

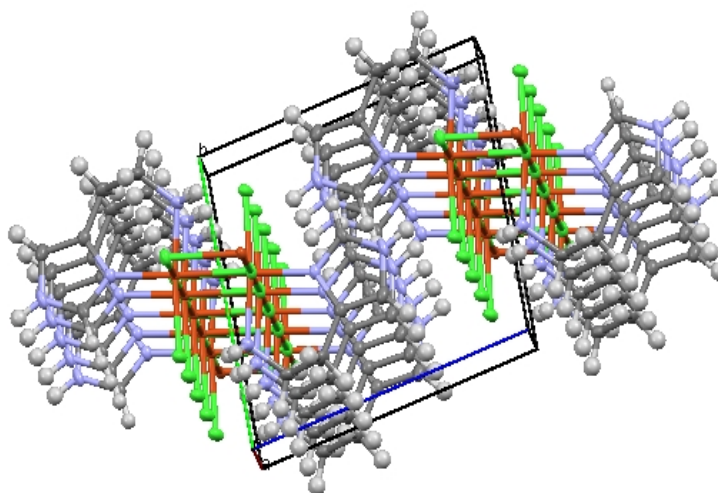


Figure 32: Projection de la maille suivant [100].

IV-2-2- Complexe du cuivre(II) dérivé de H₂L²

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₂L² a été isolé sous forme d'une poudre cristalline verte de point de fusion : 198°C. Ce complexe est soluble ou partiellement soluble dans tous les solvants.

IV-2-2-1- Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₂L², à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes (**Tableau 45**).

Tableau 45: Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₂L².

Spectre infrarouge		
• ν(Cu-N)	319,39 cm ⁻¹	[1]
• ν(Cu-O)	330,70 cm ⁻¹	[1]
• ν(Cu-Cl)	285,01 cm ⁻¹	[3, 14]
• ν(NH) imidazole	3127,87 cm ⁻¹	[6]
• ν(C=N) imine	1651,40 cm ⁻¹	[4]
• ν (C=C) imidazole	1567,86 cm ⁻¹	[5, 15, 16]
• ν (C=N) imidazole	1602,60 cm ⁻¹	[5, 15, 16]
• ν(CH) aliphatique	2913,64 cm ⁻¹	[6]
• δ(CH) imidazole	775,09 cm ⁻¹	[2]

IV-2-2-2- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^2 , à l'état solide, présente un ensemble des bandes (**Tableau 46**).

Tableau 46: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^2 .

λ (nm)	Transition	Référence
310 nm	L \rightarrow M	[1]
650 nm	d - d	[1]

IV-2-2-2- Spectre de masse

$m/z = 323,66$ (100%).

IV-2-3- Complexe du cuivre(II) dérivé de HL^3

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL^3 a été isolé sous forme d'une poudre cristalline verte de point de fusion : 162°C. Ce complexe est soluble ou partiellement soluble dans tous les solvants.

IV-2-3-1- Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL^3 , à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes (**Tableau 47**).

Tableau 47: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL³.

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Cu-N})$	324,22 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{Cu-O})$	334,50 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{Cu-Cl})$	292,30 cm^{-1}	[3, 14]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3260,69 cm^{-1}	[6]
• $\nu(\text{C=N})$ imine	1648,17 cm^{-1}	[4]
• $\nu(\text{C=C})$ aromatique	1548,04 cm^{-1}	[16]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1597,74 cm^{-1}	[5, 15, 16]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1657,74 cm^{-1}	[5, 15, 16]
• $\nu(\text{C-N})$ (N-CH ₃)	1165,71 cm^{-1}	[4]
• $\nu(\text{CH})$ aliphatique	2921,38 cm^{-1}	[6]
• $\delta(\text{CH})$ imidazole	638,40 cm^{-1}	[2]

IV-2-3-1- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL³, à l'état solide, présente un ensemble des bandes (**Tableau 48**).

Tableau 48: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand HL³.

λ (nm)	Transition	Référence
343 nm	L→M	[1]
700 nm	d - d	[1]

IV-2-3-2- Spectre de masse

$m/z = 376,77$ (100%).

IV-2-4- Complexe du cuivre(II) dérivé de H_2L^4

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^4 a été isolé sous forme d'une poudre cristalline verte de point de fusion : $186^\circ C$. Ce complexe est soluble ou partiellement soluble dans tous les solvants.

IV-2-4-1- Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^4 , à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes (**Tableau 49**).

Tableau 49: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H_2L^4 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(Cu-O)$	$332,19\text{ cm}^{-1}$	[1]
• $\nu(Cu-Cl)$	$292,33\text{ cm}^{-1}$	[3, 14]
• $\nu(NH)$ imidazole	$3136,72\text{ cm}^{-1}$	[6]
• $\nu(C=N)$ imine	$1684,51\text{ cm}^{-1}$	[4]
• $\nu(C=C)$ imidazole	$1579,35\text{ cm}^{-1}$	[5, 15, 16]
• $\nu(C=N)$ imidazole	$1626,12\text{ cm}^{-1}$	[5, 15, 16]
• $\nu(C=C)$ aromatique	$1503,93$	[4]
• $\nu(C-O)$ (OC_2H_5)	$1352,83\text{ cm}^{-1}$	[10]
• $\nu(OH)$	$3416,11\text{ cm}^{-1}$	[10]
• $\nu(CH)$ aliphatique	$2923,33\text{ cm}^{-1}$	[6]

IV-2-4-2- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^4 , à l'état solide, présente un ensemble des bandes (**Tableau 50**).

Tableau 50: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^4 .

λ (nm)	Transition	Référence
315	L→M	[1]
650	d - d	[1]

IV-2-4-3- Spectre de masse

$m/z = 357,29$ (100%).

IV-2-5- Complexe du cuivre(II) dérivé de H_2L^5

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^5 a été isolé sous forme d'une poudre cristalline verte de point de fusion : 230°C. Ce complexe est soluble ou partiellement soluble dans tous les solvants.

IV-2-5-1- Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^5 , à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes (**Tableau51**).

Tableau 51: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H_2L^5 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Cu-N})$	319,92 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{Cu-O})$	331,99 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{Cu-Cl})$	289,87 cm^{-1}	[3, 14]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3140,47 cm^{-1}	[6]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1581,32 cm^{-1}	[15, 16]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1598,92 cm^{-1}	[15, 16]
• $\nu(\text{C=N})$ imine	1624,00 cm^{-1}	[6]
• $\nu(\text{C=C})$ aromatique	1497,95 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{OH})$	3450,35 cm^{-1}	[10]
• $\nu(\text{CH})$ aliphatique	2952,32 cm^{-1}	[6]

IV-2-5-2- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^5 , à l'état solide, présente un ensemble des bandes (**Tableau 52**).

Tableau 52: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^5 .

λ (nm)	Transition	Référence
305	$\text{L} \rightarrow \text{M}$	[1]
365	$\text{L} \rightarrow \text{M}$	[1]

660	d - d	[1]
-----	-------	-----

IV-2-5-3- Spectre de masse

$m/z = 313,24$ (100%).

IV-2-6- Complexe du cuivre(II) dérivé de H_3L^6

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_3L^6 a été isolé sous forme d'une poudre cristalline bleue de point de fusion : 208°C. Ce complexe est soluble ou partiellement soluble dans tous les solvants.

IV-2-6-1- Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_3L^6 , à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes (**Tableau 53**).

Tableau 53: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H_3L^6 .

Spectre infrarouge		
• ν (Cu-N)	323,24 cm^{-1}	[1]
• ν (Cu-O)	328,97 cm^{-1}	[1]
• ν (Cu-Cl)	290,01 cm^{-1}	[3, 14]
• ν (NH) imidazole	3118,65 cm^{-1}	[6]
• ν (C=C) imidazole	1530,12 cm^{-1}	[15, 16]
• ν (C=N) imidazole	1618,09 cm^{-1}	[15, 16]
• ν (C=C) aromatique	1487,48 cm^{-1}	[5]
• ν (C=O) carbonyle	1682,74 cm^{-1}	[9, 11]
• ν (CH) aliphatique	2950,52 cm^{-1}	[6]

IV-2-6-1- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_3L^6 , à l'état solide, présente un ensemble des bandes (**Tableau 54**).

Tableau 54: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_3L^6 .

λ (nm)	Transition	Référence
310	L→M	[1]
355	L→M	[1]
680	d - d	[1]

IV-2-6-3- Spectre de masse

$m/z = 328,23$ (100%).

IV-2-7- Complexe du cuivre(II) dérivé de H_2L^7

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^7 a été isolé sous forme d'une poudre cristalline bleue verte de point de fusion : 224°C. Ce complexe est soluble ou partiellement soluble dans tous les solvants.

IV-2-7-1- Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^7 , à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes (**Tableau 55**).

Tableau 55: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H_2L^7 .

Spectre infrarouge		
• $\nu(Cu-N)$	322,21 cm^{-1}	[1]
• $\nu(Cu-O)$	330,90 cm^{-1}	[1]
• $\nu(Cu-Cl)$	294,04 cm^{-1}	[3, 14]
• $\nu(NH)$ imidazole	3120,27 cm^{-1}	[6]
• $\nu(C=C)$ imidazole	1542,41 cm^{-1}	[15, 16]
• $\nu(C=N)$ imidazole	1621,69 cm^{-1}	[15, 16]
• $\nu(C=C)$ aromatique	1514,12 cm^{-1}	[5]
• $\nu(CH)$ aliphatique	2953,91 cm^{-1}	[6]

IV-2-7-2- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^7 , à l'état solide, présente un ensemble des bandes (**Tableau 56**).

Tableau 56: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_2L^7 .

λ (nm)	Transition	Référence
--------	------------	-----------

315	L→M	[1]
355	L→M	[1]
400	L→M	[1]
650	d - d	[1]

IV-2-7-3- Spectre de masse

m/z = 363,30 (100%).

IV-2-8- Complexe du cuivre(II) dérivé de H₃L⁸

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₃L⁸ a été isolé sous forme d'une poudre cristalline bleue verte de point de fusion : 170°C. Ce complexe est soluble ou partiellement soluble dans tous les solvants.

IV-2-8-1- Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₃L⁸, à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes (**Tableau 57**).

Tableau 57: Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H₃L⁸.

Spectre infrarouge		
• ν(Cu-N)	318,54 cm ⁻¹	[1]
• ν(Cu-O)	329,99 cm ⁻¹	[1]
• ν(Cu-Cl)	292,04 cm ⁻¹	[3, 14]
• ν(NH) imidazole	3143,18 cm ⁻¹	[6, 18]
• ν(C=C) imidazole	1497,88 cm ⁻¹	[15, 16]
• ν(C=N) imidazole	1582,68 cm ⁻¹	[15, 16]
• ν(C=O) carbonyle	1634,70 cm ⁻¹	[11,17, 20]

• $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique	1445,62 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{CH})$ aliphatique	2951,51 cm^{-1}	[6]

IV-2-8-2- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_3L^8 , à l'état solide, présente un ensemble des bandes (**Tableau 58**).

Tableau 58: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_3L^8 .

λ (nm)	Transition	Référence
345	$\text{L} \rightarrow \text{M}$	[1]
355	$\text{L} \rightarrow \text{M}$	[1]
390	$\text{L} \rightarrow \text{M}$	[1]
660	d - d	[1]

IV-2-8-3- Spectre de masse

$m/z = 378,29$ (100%).

IV-2-9- Complexe du cuivre(II) dérivé de H_3L^9

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H_3L^9 a été isolé sous forme d'une poudre cristalline bleue de point de fusion : 262°C . Ce complexe est soluble ou partiellement soluble dans tous les solvants.

IV-2-9-1- Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₃L⁹, à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes (**Tableau 59**).

Tableau 59: Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H₃L⁹.

Spectre infrarouge		
• ν(Cu-N)	317,56 cm ⁻¹	[1]
• ν(Cu-O)	328,85 cm ⁻¹	[1]
• ν(Cu-Cl)	294,04 cm ⁻¹	[3, 14]
• ν(NH) imidazole	3139,24 cm ⁻¹	[6, 18]
• ν (C=C) imidazole	1469,02 cm ⁻¹	[5, 15, 16]
• ν (C=N) imidazole	1610,70 cm ⁻¹	[5, 15, 16]
• ν(C=C) aromatique	1444,38 cm ⁻¹	[4]
• ν(C=O) amide	1627,03 cm ⁻¹	[4]
• ν(C-O) (OCH ₃)	1262,25 cm ⁻¹	[10]
• ν(CH) aliphatique	2950,52 cm ⁻¹	[6]

IV-2-9-2- Analyse du spectre électronique

Le spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₃L⁹, à l'état solide, présente un ensemble des bandes (**Tableau 60**).

Tableau 60: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₃L⁹.

λ (nm)	Transition	Référence
315	L→M	[1]
665	d - d	[1]

IV-2-9-3- Spectre de masse

$m/z = 358,25$ (100%).

IV-2-10- Complexe du cuivre(II) dérivé de H₂L¹⁰

Le complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₂L¹⁰ a été isolé sous forme d'une poudre cristalline bleue de point de fusion : 250°C. Ce complexe est soluble ou partiellement soluble dans tous les solvants.

IV-2-10-1- Analyse de spectre infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₂L¹⁰, à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes (**Tableau 61**).

Tableau 61: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du complexe de cuivre(II) dérivé de ligand H_2L^{10} .

Spectre infrarouge		
• $\nu(\text{Cu-N})$	317,26 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{Cu-O})$	330,83 cm^{-1}	[1]
• $\nu(\text{Cu-Cl})$	292,05 cm^{-1}	[3, 14]
• $\nu(\text{NH})$ imidazole	3106,21 cm^{-1}	[6]
• $\nu(\text{C=C})$ imidazole	1585,32 cm^{-1}	[15, 16]
• $\nu(\text{C=N})$ imidazole	1626,34 cm^{-1}	[15, 16]
• $\nu(\text{C=N})$ imine	1698,41 cm^{-1}	[4]
• $\nu(\text{C=C})$ aromatique	1518,32 cm^{-1}	[5]
• $\nu(\text{C-O})$ (OCH_3)	1292,80 cm^{-1}	[10]
• $\nu(\text{CH})$ aliphatique	2923,14 cm^{-1}	[6]

IV-2-10-2- Analyse du spectre électronique

Synthèse & Caractérisation des Complexes

Le spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₂L₁₀, à l'état solide, présente un ensemble des bandes (**Tableau 62**).

Tableau 62: Bandes principales du spectre électronique du complexe de cuivre(II) dérivé du ligand H₂L¹⁰.

λ (nm)	Transition	Référence
250.53	L→M	[1]
700	d - d	[1]

IV-2-10-3- Spectre de masse

$m/z = 343,26$ (100%).

V- DISCUSSION

Dix complexes de Cu(II) dérivés des ligands histaminiques ont été isolés et caractérisés. Ces composés ont été préparés à température ambiante par condensation équimolaire des différents ligands avec l'acétate de Cu(II).

Tous les complexes de Cu(II) sont stables à l'air, de couleur vert ou bleu. Ils sont solubles ou partiellement solubles dans tous les solvants.

Les faibles valeurs de conductance molaire (24,5 - 57) $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ des complexes de Cu(II) dans le DMSO à température ambiante (25°C), indiquent leur nature non électrolytique [12-14].

Les résultats d'analyses élémentaires (**Tableau 39**) suggèrent l'existence d'un seul type de coordination: mononucléaire pour tous les complexes, incluant un ligand par atome de Cu et une molécule d'eau coordonnée au métal.

Après analyse et étude comparative des spectres infrarouges des ligands avec ceux de leurs complexes, nous avons pu remarquer :

La disparition des absorptions attribuables aux vibrations d'élongation O-H phénoliques à $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ et la modification des absorptions attribuables aux vibrations de déformation C-O entre $1200\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ à $1200\text{--}1220 \text{ cm}^{-1}$ sur les spectres des ligands libres par rapport à ceux des complexes, accompagnée de la disparition de la vibration de déformation δOH , présente sur le spectre des ligands libres entre $1215\text{--}1210 \text{ cm}^{-1}$, indique la coordination de la fonction phénolique à l'ion métallique [15].

La non déprotonation des ligands au niveau de l'azote imidazolique a cause de la stabilité des absorptions attribuables aux vibrations d'élongation $\nu_{(\text{NH})\text{imidazole}}$ sur les spectres des complexes par rapport à ceux des ligands libres, ce qui explique que cette fonction ne participe pas à la coordination du métal.

L'indentification du cycle imidazolique est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques d'une vibration d'élongation $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ à $\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ à $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ [7, 8]. Les absorptions correspondant aux vibrations des liaisons C-H du cycle imidazolique sont situées à $(610\text{--}650) \text{ cm}^{-1}$. Elles sont fines et intenses et apparaissent dans ce domaine pour ce cycle monobstitué [7, 15].

Les complexes 2–9 contiennent une molécule H_2O coordonnées au Cu(II) à l'exception du complexe 4 qui contient deux molécules d'eau. La bande d'absorption associée aux vibrations d'élongations des groupements OH de ces molécules est observée à 3415 cm^{-1} [12].

Le spectre IR des complexes, montre un déplacement positif des valeurs de fréquences $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine pour les complexes **2**, **3**, **5**, **7** et **10** de $\approx 30\text{cm}^{-1}$. Ce résultat peut être lié à la coordination de cette fonction imine avec l'ion $\text{Cu}(\text{II})$ [4].

L'apparition de nouvelles bandes d'absorption à $\approx 320\text{ cm}^{-1}$, $\approx 330\text{ cm}^{-1}$ et à $\approx 290\text{ cm}^{-1}$, met en évidence la formation des liaisons $\text{Cu}-\text{N}$, $\text{Cu}-\text{O}$ et $\text{Cu}-\text{Cl}$ [1, 16].

Le spectre électronique UV- Visible des complexes de $\text{Cu}(\text{II})$ dérivés des ligands histaminiques (Tableau **46**, **48**, **50**, **52**, **54**, **56**, **58**, **60** et **62**), présente des bandes à 300–350 nm et à 600–700 nm. Les premières bandes sont attribuées au transfert de charge ligand– métal, tandis que les dernières bandes sont attribuées aux transitions d - d dans une géométrie pyramidale à base carré autour de l'ion $\text{Cu}(\text{II})$ [1].

L'étude comparative des résultats analytiques et spectroscopiques des complexes, nous permet de faire des propositions structurales suivantes pour les complexes histaminiques (**Tableaux : 63**).

- ❖ Une structure mononucléaire pour le complexe **2** incluant un ligand participant avec une coordination tridentate avec l'ion métallique par l'intermédiaire des deux atomes d'azote imidazolique et l'atome d'azote imine. La sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau. La charge globale du complexe est neutralisée par l'apport de deux ions Cl^- .
- ❖ Une structure mononucléaire pour le complexe **3** dans laquelle La coordination bidentate du ligand avec l'ion Cuivre(II) s'effectue par l'intermédiaire de ses deux atomes d'azote imidazolique et imine. La sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau, La charge globale du complexe est neutralisée par l'apport

de deux ions Cl^- .

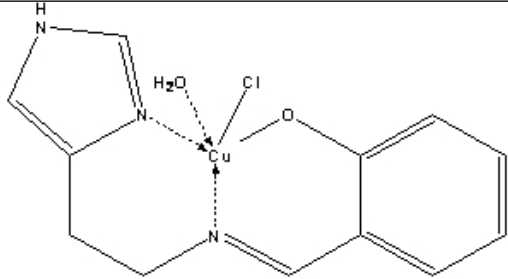
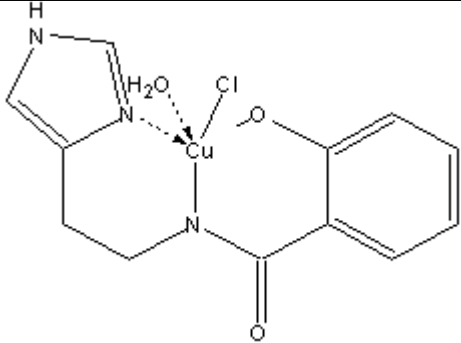
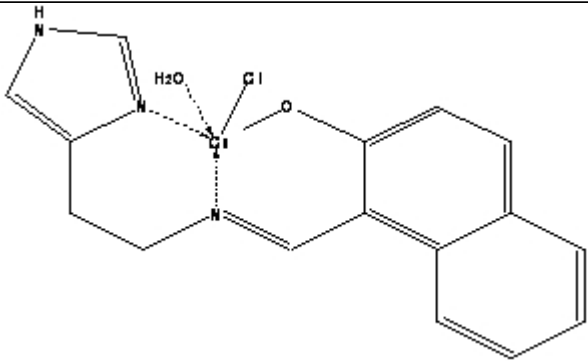
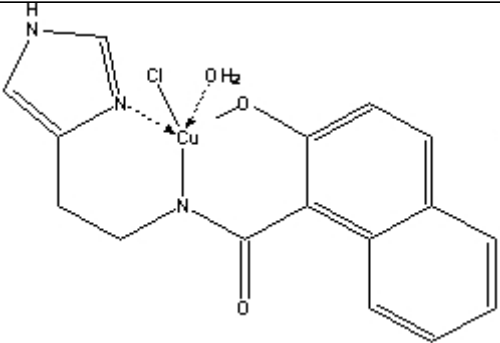
- ❖ En ce qui concerne le complexe **4**, le schéma structural est mononucléaire formé par un ligand monoanionique intervenant dans une complexation bisentate par l'intermédiaire de ses deux sites potentiels, l'oxygène phénolique et méthoxy. La sphère de coordination est complétée par deux molécules d'eau, La charge globale du complexe est neutralisée par l'apport de d'un ion Cl^- .
- ❖ Les complexes **5-10**, présentent des différences structurales avec les autres complexes. Contrairement aux autres, les ligands H_2L^5 - H_2L^{10} , tridentés chélatent l'ion cuivre (II) en répartissant ses atomes donneurs, oxygène phénolique et azotes imidazolique et imine autour de lui. La coordination est donc monoanionique. La sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau, La charge globale du complexe est neutralisée par l'apport de d'un ion Cl^- .

Tableau 63: Propositions structurales pour les complexes de Cu(II) dérivés des ligands histaminiques.

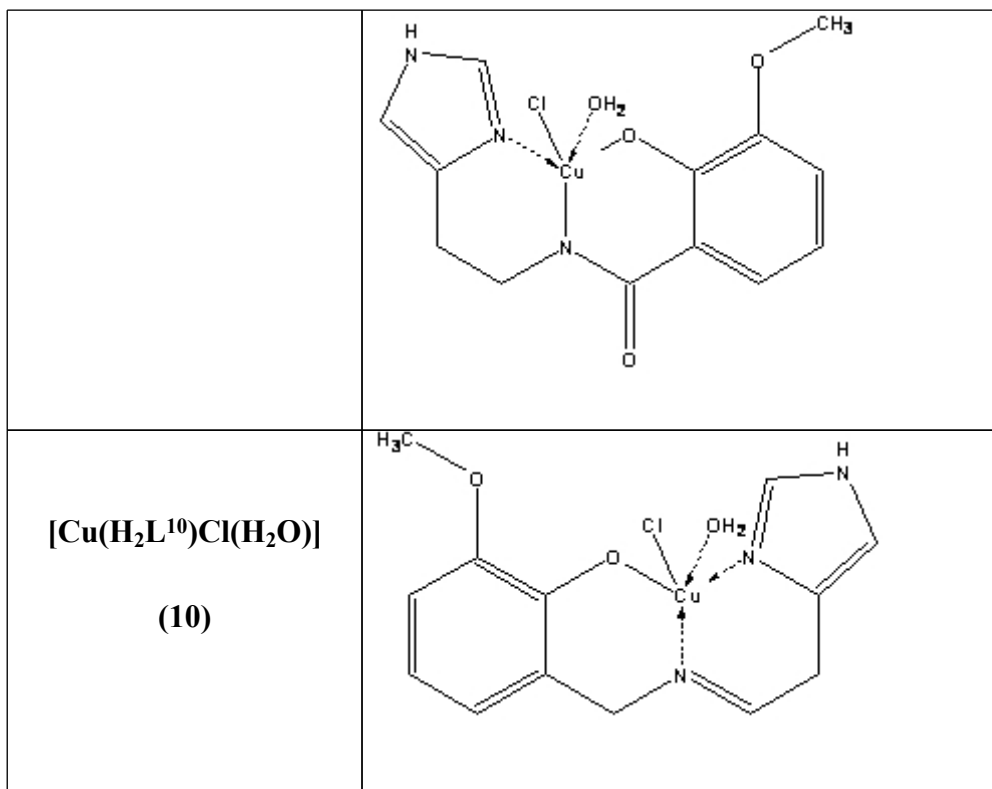
Synthèse & Caractérisation des Complexes

Complexe	Proposition structurale
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ (1)	
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (2)	
$[\text{Cu}(\text{HL}^3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (3)	
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^4)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4)	
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^5)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (5)	

Synthèse & Caractérisation des Complexes

	
<p>[Cu(H₃L⁶)Cl(H₂O)]</p> <p>(6)</p>	
<p>[Cu(H₂L⁷)Cl(H₂O)]</p> <p>(7)</p>	
<p>[Cu(H₃L⁸)Cl(H₂O)]</p> <p>(8)</p>	
<p>[Cu(H₃L⁹)Cl(H₂O)]</p> <p>(9)</p>	

Synthèse & Caractérisation des Complexes



BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.K.S. Chowdhury, U. Mukhopadhyay, D. Ray, Indian journal of Chemistry 38 (1999) 1156.
- [2] M. R. Grimmet, Science of synthesis 12 (2002) 325.
- [3] J.R. Dyer, Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques (Dunod), **152**, (1970).
- [4] U. Uçucu, N. G. Karaburun, I. Isikdag, Farmaco. 56 (2001) 285.
- [5] L. Zhao-Yang, Z. Zhi-Min, D.Jing-Wei, H. Hui-Zhen, L.Xiao-Xu, Y.Shan-Tang, L. Ying-Liang, Journal of Molecular Structure 963 (2010) 50.
- [6] P. Drozdowska, B. Pawlaka, T. Głowiak, Journal of Molecular Structure 654 (2003) 111.
- [7] A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, (1968).
- [8] W. Starosta and J. Leciejewicz, Acta Cryst. E62 (2006) m 2648.
- [9] J. Feng, L. Jian-feng, Z. Hong-ping , W. Jie-ying, Y. Jia-xiang ,T. Yu-peng, J. Min-hua, Journal of Molecular Structure 829 (2007) 202.
- [10] T. Kunitake and S. Horie, Bulletin of the society of japan 48 (1975) 1304.
- [11] D. Zois, C. Vartzouma, Y. Deligiannakis, N. Hadjiliadis, L. Casella, E. Monzani, M. Louloud, journal of Molecular catalysis A: Chemical 261(2007)306.
- [12] C. Li-Zhuang, H. Yao, X. Ren-Gen, H. Hong-Wen, Journal of Molecular Structure 963 (2010) 16.

[13] K. S. Ashish, Y. Mahendra, S. K. Singh, S. Sailaja, S. P. Daya, *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010) 995.

[14] D. Senjuti, M. G. B. Drew, N. Aliaga-Alcalde, D. Dipankar, *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 2879.

[15] P.K.S. Chowdhury, U. Mukhopadhyay, D. Ray, *Indian Journal of Chemistry* 38 (1999) 1159.

[16] A. T. Colak, F. Colak, D. Akduman, O. Z. Yesilel, O. Buyukgungo, *Solid State Sciences* 11 (2009) 1908.

[17] S. Quintal, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. José Calhorda, *Journal of Organometallic Chemistry* 695 (2010) 558.

[18] R. Demir-Cakan , P. Makowski , M. Antonietti, F. Goettmann, M. Titirici, *Catalysis Today* 150 (2010) 115.

I- Introduction

La corrosion est définie comme étant le phénomène de destruction spontanée des matériaux lors de leur interaction chimique, électrochimique ou biochimique avec le milieu ambiant.

On estime que la corrosion est responsable de la destruction du quart de la production annuelle mondiale en acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an, ou encore cinq tonnes par secondes. La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques.

Parfois, la corrosion est un phénomène souhaitable, elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature.

Les pertes engendrées par cette dégradation peuvent se classer en deux catégories:

Pertes directes : représentant le coût du revêtement protecteur et le remplacement des matériaux corrodés.

Pertes indirectes: pertes des produits, baisse de rendements. Cette corrosion est le résultat d'interactions chimique et / ou physique entre les matériaux et son environnement agressif [1].

Dans le plan thermodynamique, la corrosion est traduite par un décroissement d'énergie libre, de ce fait, s'effectue spontanément. Ainsi, on distingue plusieurs types de corrosion :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (biologique)
- Corrosion avec érosion ou frottement.

- **Corrosion chimique :** Ce type de corrosion ne fait pas intervenir un passage de courant. Elle se produit en absence d'électrolytes et, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant.

- **Corrosion électrochimique :** Elle se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites du métal, anodiques et cathodiques. Ce type de corrosion est responsable des plus grandes pertes de métaux.

La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydo-réduction qui se produit

lorsque le métal est en contact de l'électrolyte. A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation de cations (dissolution). A la cathode, il y a réduction de l'oxydant dissous dans la solution. En milieu acide, la réaction cathodique est une réaction de réduction des ions hydrogène et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte.

- **Corrosion bactérienne** : c'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme du mode de corrosion peut être de type chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique.

II- Aspects électrochimiques de la corrosion

II-1- Nature électrochimique de la corrosion

La corrosion des métaux est une réaction électrochimique entre un métal et une phase aqueuse. Elle se déroule suivant un processus électrochimique lié à la structure atomique de la matière [2]. Cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et les électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

La phase métallique solide comprend ainsi :

- Des ions métalliques M^{n+} , disposés suivant un empilement compact rigide qui constitue le réseau cristallin.
- Des électrons libres capables de se déplacer à l'intérieur du métal.
- La phase aqueuse qui est un empilement compact déformable et compressible et comprend :
 - Des molécules neutres
 - Des ions positifs (cations) ou négatifs (anions).

La figure 33 illustre des réactions électrochimiques susceptibles de se produire à l'interface métal/solution.

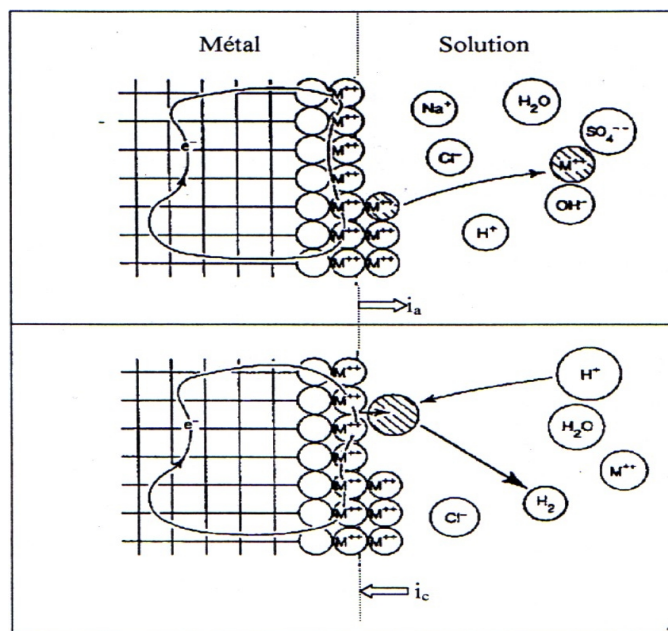
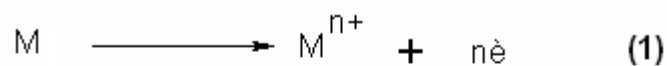


Figure 33: Réactions électrochimiques à l'interface métal/solution [3].

II-2- Réaction électrochimiques de la corrosion

La corrosion des métaux est le résultat d'une réaction d'oxydo-réduction, entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement, qui se compose d'une réaction partielle anodique (oxydation du métal) et d'une réaction partielle cathodique (réduction de l'oxydant) :



La première réaction se traduit par un courant anodique i_a , tandis que la deuxième par un courant cathodique i_c .

II-3- Double couche électrique

Les réactions électrochimiques décrites ci-dessus ont lieu à l'interface métal/solution constituée de ce qu'on appelle « double couche » et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm.

L'immersion du métal dans une solution aqueuse perturbe localement les arrangements des molécules et des ions modifiant la répartition des charges électriques dans l'espace de la double couche. Pour respecter la neutralité électrique, les charges qui apparaissent dans le liquide de l'interface doivent être neutralisées par des charges électriques superficielles égales et opposées sur la surface du métal.

Comme le montre la figure 34, la double couche est constituée de trois zones :

- la zone compacte de Stern, d'épaisseur de quelques dixièmes de nanomètres, dans laquelle on trouve des molécules d'eau et des espèces principalement des anions plutôt de petit diamètres comme les chlorures.

- La zone de Helmholtz, dans laquelle on trouve des ions solvatés,

- La zone diffuse de Gouy-Chapman, dont l'épaisseur dépend de la force ionique de la solution.

Pour que les réactions électrochimiques aient lieu, il faut que les ions à réduire X^{n-} puissent accéder à la surface du métal et les cations M^{n+} puissent diffuser dans la solution. Cependant, plusieurs phénomènes tendent à freiner les mouvements des ions dans la solution, par exemple une résistance) la diffusion de l'oxygène, ou à ralentir l'oxydation sur l'anode, ou la réduction sur la cathode, parce que la surface du métal a évolué pour de multiple raisons, par exemple le dépôt des produits de corrosion ou d'un inhibiteur.

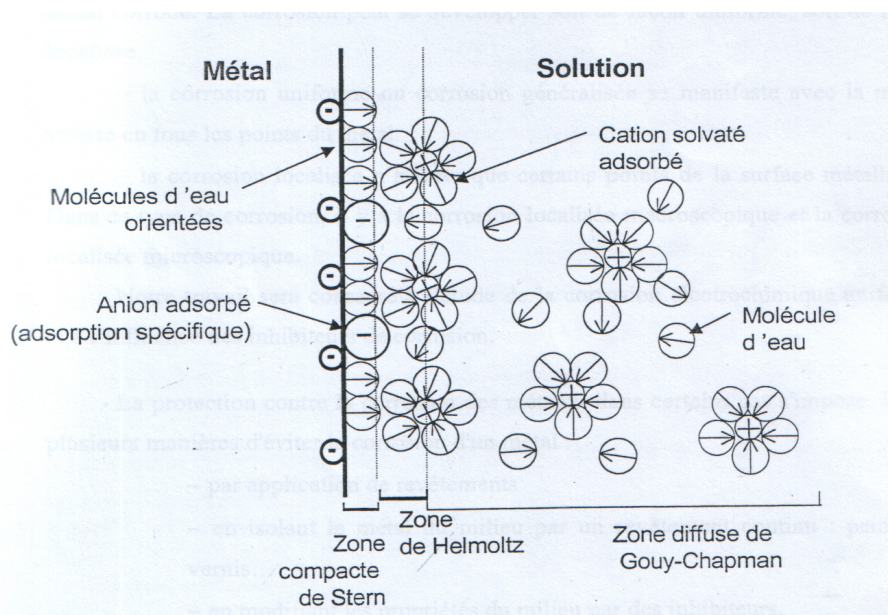


Figure34: Interface métal- solution. La double couche [4].

II-4- Facteurs influençant la corrosion

Les facteurs déterminant le comportement du métal vis-à-vis de son milieu environnant sont aussi nombreux que diversifiés. Ils touchent aussi bien la nature du réactif, les propriétés chimiques et les caractéristiques métallurgiques du métal, les conditions de son utilisation que l'effet du temps :

Facteurs définissant les modes d'attaques : Concentration du réactif, Teneur en oxygène, PH du milieu, Additions d'inhibiteur, Température et la Pression.

- **Facteurs métallurgiques :** La composition de l'alliage, les Traitements mécaniques et les Traitements thermiques.
- **Facteurs définissant les conditions d'emploi :** L'état de surface, la forme des pièces, l'emploi d'inhibiteurs et les Procédés d'assemblage.
- **Facteurs dépendant du temps :** Le vieillissement, les Tensions mécaniques et la Température.

II-5- Conditions de la corrosion

Il existe des conditions, se rapportant au milieu réactionnel et à la présence de l'échantillon métallique, qui président aux destinées du phénomène de corrosion. Il s'agit en l'occurrence de la concentration du réactif, du PH, de la température, du temps d'immersion, de la surface du métal.....

II-5-1- Influence de la concentration du réactif

L'augmentation de la concentration des réactifs ne se traduit pas toujours par une accélération de la corrosion du métal, et vice versa. Ainsi, l'attaque de Zinc est 4 fois plus grande dans une solution aqueuse de chlorure de potassium de titre N/10 que dans une solution de titre N/10000. Par contre, le fer est attaqué dans une solution 1N d'acide nitrique alors qu'il ne l'est pas dans une solution 12N, par suite de la passivation du métal.

II-5-2- Influence du PH ; Diagramme de Pourbaix

Nombreuses, sont les réactions chimiques de la corrosion qui dépendent du PH de la solution.

Pourbaix a établi des diagrammes tension-PH qui délimitent les différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver ou stable vis-à-vis du réactif [5]. Dans le 1^{er} cas, le produit de corrosion est principalement soluble, dans le second, il est un solide insoluble donc susceptible de protéger le métal (passivation), dans le 3^{ème}, aucune réaction n'est thermodynamiquement possible. Il faut indiquer que dans la région de passivation, on n'observera pas forcément la passivité du métal si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.

Ces diagrammes sont établis à 25°C pour des corps supposés purs et ne sont donc pas applicables aux alliages. Le réactif est de l'eau pure. On admet que le métal est corrodable si la quantité est peut être dissoute dans l'eau et au moins égale à 0.06mg/l pour le fer.

Les figures 35 et 36 nous montrent l'influence du PH sur le taux de corrosion du fer en milieu aqueux.

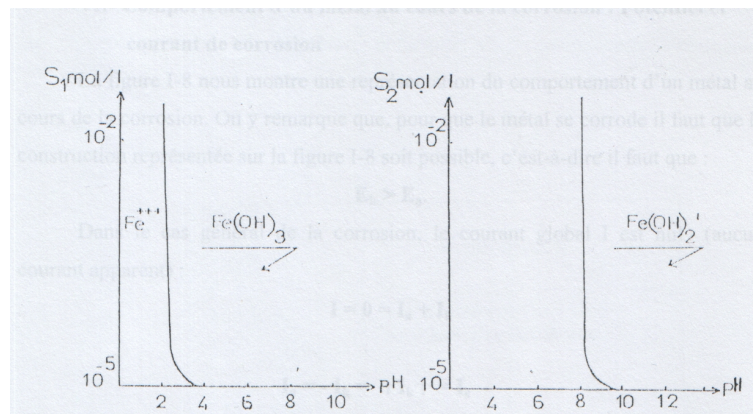


Figure 35 : Solubilité apparente des hydroxydes de fer ferrique et ferreux en fonction du PH.

a) $S_1 = [Fe^{3+}]$, b) $S_2 = [Fe^{3+}]$

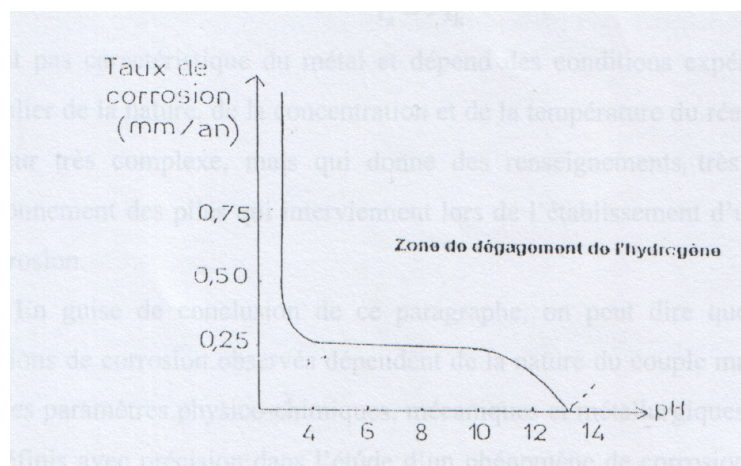


Figure 36 : Influence de PH sur la corrosion du fer dans l'eau aérée à la température ambiante.

II-5-3- Influence de la température

La température est l'un des facteurs susceptible de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. C'est ainsi que Crousier et col [6] ont montré que l'augmentation de la température du milieu H_2SO_4 0.1M de $20^\circ C$ à $83^\circ C$ provoque un affaiblissement de la résistance à la corrosion des alliages amorphes FeNiCrB. Ajoutons que la température peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. L'étude de l'effet de la température est d'une grande importance puisqu'elle peut nous renseigner et sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies apparentes d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de celui-ci.

II-5-4- Influence de l'état de surface

Etant donné que la corrosion est l'action d'un liquide ou d'un gaz sur la surface d'un métal, il est donc logique de penser que la nature de cette surface jouera un rôle important sur le comportement du métal vis-à-vis de cette action.

Toutes les caractéristiques d'une surface sont désignées sous le nom : l'état de surface. Elles sont comprises dans les quatre groupes suivants :

- a) Caractéristiques cristallographiques (structure du métal).
- b) Caractéristiques chimiques (pureté du métal).
- c) Caractéristiques physico-chimiques (surface du métal).
- d) Caractéristiques microgéométriques (géométrie du métal).

II-5-5- Influence de teneur en oxygène dissous

La présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte favorise et accélère la corrosion électrochimique. Par exemple, lorsqu'une pièce en acier ordinaire est prolongée dans l'eau, elle se recouvre rapidement de rouille. Si l'expérience est faite dans l'eau distillée et désoxygénée maintenue à l'abri de l'air, la rouille ne se forme pas. La présence d'oxygène est donc indispensable à la formation de la rouille.

II-5-6- Influence de la nature du matériau métallique et de sa composition

La composition chimique du métal joue un rôle très important vis-à-vis de la vitesse de corrosion électrochimique. Par exemple, un acier ordinaire rouille en contact de l'eau de mer, alors qu'un acier inoxydable (18% Cr-10% Ni) n'est pas attaqué.

II-5-7- Influence des sollicitations mécaniques

La contrainte et la corrosion agissant simultanément peuvent être particulièrement nocives, et produire des fissures qui se propagent rapidement et de façon imprévisible. Ces types de fissuration par corrosion en présence de sollicitations mécaniques conduisent couramment à des dégradations imprévues.

II-6- Protection contre la corrosion

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adoptées,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

II-6-1- protection par revêtement

◆ Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques offrent une large gamme de possibilités de fabrication avec d'importants avantages économiques, technologiques et environnementaux.

Les aciers revêtus de dépôts métalliques ne se définissent pas un substrat en acier de haute qualité revêtu d'une couche zinc ou d'alliage de zinc-aluminium, comme les aciers électro zingués, galvanisés, galfan, aluzinc,

◆ Revêtements organiques (non métallique)

Les revêtements organiques anticorrosion permettent de constituer une barrière entre le milieu agressif et le substrat métallique. On utilise surtout les peintures pour assurer une protection de longue durée des métaux contre la corrosion atmosphériques.

II-6-2- Protection électrochimique

Ce type de protection peut être utilisé pour protéger les structures lourdes en aciers, telles que les plates-formes de forage pétrolières en mer, les bateaux, les installations chimiques et les conduites enterrés. Cette méthode repose sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet d'un courant de polarisation. Elle peut être cathodique ou anodique, selon la nature du métal et les conditions de corrosion.

La protection cathodique consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité ; La protection anodique est réservée aux métaux passivables que l'on porte alors dans leur domaine de passivation.

II-6-3- Protection par les inhibiteurs

L'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux.

Définition et propriétés :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la national association of corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec celui-ci [7].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et des concentrations utilisées.

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela, il doit :

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico- chimiques du milieu ou du métal,
- Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants,
- Être soluble et dispersible dans le milieu,
- Être efficace à faible concentration,

- Respecter les normes de non-toxicité,
- Être peu onéreux.

Classification des inhibiteurs

Il n'existe pas des critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possible, on peut différencier les inhibiteurs selon :

- Le milieu environnant l'acier : neutre, acide ou basique ;
- leur mode d'action : ils peuvent s'adsorber chimiquement ou électrostatiquement ou bien former une couche protectrice à la surface du métal;
- Leur nature chimique : minérale ou organique;
- Leur action sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodique ou les deux.

- nature des molécules de l'inhibiteur

Dans la littérature, de nombreuses molécules minérales et organiques sont mentionnées comme inhibitrices de la corrosion [8].

• Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide [9]. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cation).

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement.

• Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont :

- ◆ Amine (NH₂),

- ◆ Mercapto (-SH),
- ◆ Hydroxyle (-OH),
- ◆ Carboxyle (-COOH).

-Mécanismes d'action électrochimique :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

****Inhibiteurs anodiques :***

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réductions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la qualité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

****Inhibiteurs cathodiques :***

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Un inhibiteur cathodique au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

****Inhibiteurs mixtes :***

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [10].

II-7- Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide

Les inhibiteurs peuvent retarder la réaction de réduction de l'hydrogène et/ ou le processus de dissolution anodique du métal en milieu acide, par l'intermédiaire des principaux mécanismes suivants :

*Le changement de la structure de la double couche à l'interface métal/ électrolyte. Les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées [11-12].

*La formation d'une véritable barrière physique.

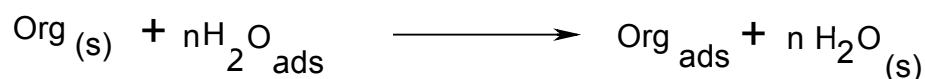
*La diminution de la réactivité du métal.

*La participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Le mécanisme d'inhibition par une diminution de la réactivité du métal n'implique pas forcément un recouvrement complet de la surface du métal par les espèces adsorbées. L'inhibiteur s'adsorbe sur les sites actifs sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Il bloque les sites et réduit la vitesse de la réaction cathodique, anodique ou les deux, en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur [13]. Leur efficacité dépend, entre autre, de leurs structures moléculaires et de leur concentration.

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal à cause de leur caractère polaire. Alors, les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées.

D'après Bockris [14], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

La connaissance des facteurs influençant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

II-7-1- Différents types d'adsorption :

Les principaux modes d'adsorption des molécules organiques sont l'adsorption électrostatique (physique) et la chimisorption.

II-7-1-1- adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique ou physisorption met enjeu des liaisons faibles, du type forces de Van der- Waals (forces électrostatiques) qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules d'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée.

II-7-1-2- Adsorption chimique (chimisorption) :

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Cette adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises enjeu sont du même type que celles qui sont impliquées, lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche monomoléculaire.

II-7-2- Les isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution [15-16].

Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas.

II-7-2-1- Isotherme de Langmuir :

Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte $(1 - \theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

Le rapport $(\theta / 1-\theta)$ est lié à la concentration par l'équation de Langmuir.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A.C.\exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (1)$$

où A est une constante indépendante de la température, C est la concentration de l'inhibiteur en solution et ΔG_{ads} , l'énergie libre d'adsorption.

Expérimentalement, la variation $\text{Log}(\theta/1-\theta)$ en fonction de $\text{Log} C$ est une droite de pente égale à l'unité.

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [17].

II-7-2-2- Isotherme de Temkin :

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de θ : les constantes de vitesse sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées. L'équation de l'isotherme est :

$$bC_{\text{inh}} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (2)$$

ou b: constante d'équilibre d'adsorption; θ : taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) ; C_i concentration de l'inhibiteur et a une constante d'interaction entre particules adsorbées.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

II-7-2-3- Isotherme de Frumkin :

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation :

$$(\theta / 1 - \theta) \exp(-f \theta) = K.C \quad (3)$$

ou K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C est la concentration en produit adsorbé et f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec θ . L'allure de la courbe θ en fonction de $\text{Log}C$ a la forme d'un « S ».

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. La constante K est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (4)$$

Il apparaît donc que l'isotherme de Frumkin peut être considérée comme le cas général, dont les isothermes de Langmuir (quand $f=0$) et Temkin (quand $f \gg 0$) sont des cas particuliers.

II-8- Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [18-37]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

D'autres paramètres structuraux peuvent influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous retiendrons essentiellement :

* L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution [38-39].

Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles [155] ou mercaptans [40] peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat est attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.

* La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les

sulfides [41] et les amines aliphatiques [42]. Des auteurs considèrent que la présence des composés inhibiteurs réduit la surface du métal électrochimiquement réactionnelle [43-44].

* L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans certains cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément.

La synergie est obtenue par des composées possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire [45].

III. Méthodes et conditions expérimentales

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de l'attaque du métal.

Nous avons utilisé des méthodes électrochimiques associées aux mesures gravimétriques pour l'étude de la corrosion de l'acier doux.

III-1- *Echantillons et solution utilisés*

La composition en élément de l'acier doux utilisé lors de cette étude est précisée dans le tableau (64).

Tableau 64 : Teneur en masse des impuretés présentes dans l'acier doux.

Eléments	Cu	C	Si	P	Mn	Ni	S
% en masse	0,025	0.012	0.01	0.008	0.07	0.02	0.006
Eléments	Cr	N	O				
% en masse	0,015	0,042	0,072				

Les échantillons d'acier doux sont préparés avant immersion dans les solutions, par un polissage au papier abrasif jusqu'au grain 1500, puis ils sont rincés à l'eau distillée et séchés à l'air chaud.

La concentration en acide chlorhydrique est tenue à 1 mol/l, obtenue par dilution de l'acide concentré ; d = 1,19 et 37% en poids de marque Riedel de Haen avec l'eau distillée. La température est fixée à 35°C.

III-2- Méthode d'études expérimentales

L'utilisation des méthodes électrochimiques est indispensable pour approcher le phénomène de corrosion et reconnaître ses mécanismes. Toutefois, la méthode gravimétrique qui est d'une mise en œuvre facile et qui garde l'avantage de permettre une mesure directe reste une méthode de base. En effet, il est indispensable de compléter les essais gravimétriques par des mesures électrochimiques afin d'assurer la validité des résultats obtenus.

III-2-1- Méthode pondérale «la gravimétrie »

C'est une méthode ancienne, constitue une mesure directe de la vitesse moyenne de corrosion. Cependant, sa reproductibilité n'est pas toujours appréciable, car son emploi impose les conditions d'une dissolution générale et l'absence de la formation d'une couche épaisse au cours de la corrosion ou de son inhibition, ce qui peut en limiter l'emploi. Sa mise en œuvre est relativement simple et ne nécessite pas un appareillage compliqué.

Toutefois, cette méthode ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface S pendant le temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion est donnée par la relation:

$$W = \Delta m / S.t \quad (5)$$

Δm : la perte de masse exprimée en mg ;

t : le temps de l'immersion en heure ;

S : surface de l'échantillon en cm^2 ;

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est déterminée par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (6)$$

Où V_0 et V_{inh} sont les vitesses de corrosion respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les échantillons d'acier doux utilisés qui sont sous forme carrée de dimensions 1,5 cm x 1,5 cm

x 0,05 cm, sont immergés verticalement pendant 6 heures dans la solution corrosive en absence d'agitation maintenue à température constante (35°C). A la fin de l'expérience, les produits de corrosion sont éliminés et les échantillons sont à nouveau pesés.

L'inconvénient principal de cette méthode réside dans la difficulté devant laquelle on se trouve souvent pour éliminer complètement les produits de corrosion sans enlever le métal non attaqué.

III-2-2- Méthodes électrochimiques

III-2-2-1- Cellule électrochimique

Nous avons utilisé pour tous les essais électrochimiques une cellule thermostatée et à double paroi de capacité 100ml et contenant trois électrodes :

- une électrode de travail d'acier doux de surface 1cm², elle est renouvelée pour chaque essai;
- une électrode auxiliaire en platine;
- une électrode de référence au calomel saturée (ECS).

Montage de la cellule électrochimique :

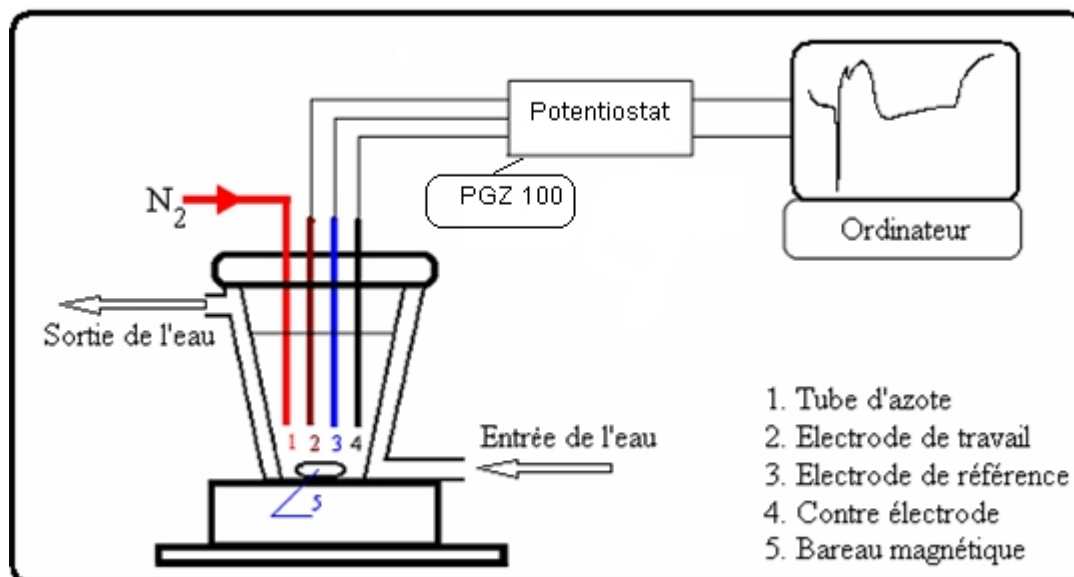


Figure 37 : Schéma du montage électrochimique

III-2-2-2- Polarisation potentiodynamique

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique de la cinétique électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique différents potentiels à l'aide d'un potentiostat entre l'électrode de travail et l'électrode de référence puis on mesure le courant stationnaire. La technique nous permet de déterminer les paramètres électrochimiques suivants : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}). Les courbes de polarisation sont enregistrées avec un potentiostat type VoltaLab PGZ 100, à un taux de balayage de 0,5 mV/s. L'électrode d'acier a été maintenue au potentiel de corrosion pendant 30 min, puis pré-polarisé à 800 mV pendant 10 min. Le potentiel a été porté au potentiel anodique. La solution d'essai est désaérée pendant 30 min dans la cellule avec de l'azote pur. Le bullage de gaz est maintenu dans toutes les expériences.

L'efficacité inhibitrice correspondante $E_i\%$ est donnée par la relation suivante:

$$E_i\% = \left(1 - \frac{I_{COR}}{I_{COR}^o}\right) \times 100 \quad (7)$$

Où I_{COR}^o et I_{COR} sont les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

III-2-2-3 Mesures de spectroscopie d'impédances électrochimique

Pour obtenir plus d'informations sur le comportement de la corrosion de l'acier dans une solution acide avec et sans inhibiteur, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées à 298 K. La méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Elle permet de déterminer avec précision la vitesse de corrosion et le taux d'inhibition.

L'expression de l'efficacité inhibitrice en fonction de la résistance de transfert de charge est donnée par la relation:

$$E_{Rt} \% = \frac{(R_t - R_t^{\circ})}{R_t} \times 100 \quad (8)$$

Où R_t et R_t° représentent, respectivement, les résistances de transfert de charge du métal en milieu chlorhydrique sans et avec addition de l'inhibiteur.

IV - Effet de l'addition des composés histaminiques sur le comportement à la corrosion de l'acier doux en milieu acide

IV-1- Introduction

Plusieurs études déjà entreprises sur la corrosion du fer en milieu acide par des composés organiques contenant un hétérocycle ont donné des résultats très satisfaisants. [46-56] Ce qui nous a fortement incité à tester les effets inhibiteurs de nos nouveaux composés sur l'acier doux en milieu acide HCl (1M).

IV-2- Etude gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice des composés de notre série sur la corrosion de l'acier par gravimétrie est effectuée sur des échantillons de forme carrée de dimension 1,5 cm x 1,5 cm x 0,05 cm, immergés dans 100 cm³ d'une solution HCl (1M), en absence et en présence du composé organique pendant une durée de 6 heures à 35°C. L'efficacité inhibitrice est évaluée par l'intermédiaire de la mesure de la vitesse de corrosion.

L'efficacité inhibitrice (E%) est déterminée par l'expression suivante :

$$E(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (9)$$

W et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Le tableau 65 rassemble les valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice pour les différentes concentrations des composés histaminiques.

Les résultats de l'étude gravimétrique portée au tableau 65 permettent de remarquer que l'addition de tous les composés histaminiques testés s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion.

Tableau 65 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de différents composés histaminiques à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 35°C).

Composés	Concentration (mol/l)	Vitesse de corrosion W (mg.cm ² .h ⁻¹)	E %
HCl	1M	2,15	—
H ₂ L ¹	10 ⁻⁶	0,559	74,12
	10 ⁻⁵	0,451	79,17
	5.10 ⁻⁵	0,344	84,11
	10 ⁻⁴	0,279	87,64
	5.10 ⁻⁴	0,215	90,17
	10 ⁻³	0,150	93,02
	10 ⁻⁶	0,344	84,22
	10 ⁻⁵	0,279	87,17

Corrosion

H ₂ L ₂	5.10 ⁻⁵	0,215	90,11
	10 ⁻⁴	0,193	91,83
	5.10 ⁻⁴	0,129	94,04
	10 ⁻³	0,107	95,83
HL ³	10 ⁻⁶	0,623	71,02
	10 ⁻⁵	0,405	81,16
	5.10 ⁻⁵	0,276	87,16
	10 ⁻⁴	0,257	88,04
	5.10 ⁻⁴	0,203	90,55
	10 ⁻³	0,159	92,60
H ₂ L ⁴	10 ⁻⁶	0,468	78,24
	10 ⁻⁵	0,432	79,91
	5.10 ⁻⁵	0,403	82,26
	10 ⁻⁴	0,366	83,98
	5.10 ⁻⁴	0,329	86,70
	10 ⁻³	0,212	90,14
H ₂ L ⁵	10 ⁻⁶	0,308	85,68
	10 ⁻⁵	0,281	86,93
	5.10 ⁻⁵	0,275	88,21
	10 ⁻⁴	0,250	88,77
	5.10 ⁻⁴	0,225	90,53
	10 ⁻³	0,176	91,81

Corrosion

H ₃ L ⁶	10 ⁻⁶	1,037	51,76
	10 ⁻⁵	0,954	55,62
	5.10 ⁻⁵	0,638	70,32
	10 ⁻⁴	0,432	79,90
	5.10 ⁻⁴	0,343	84,04
	10 ⁻³	0,296	86,23
H ₂ L ⁷	10 ⁻⁶	0,5019	76,66
	10 ⁻⁵	0,5018	77,70
	5.10 ⁻⁵	0,4397	80,19
	10 ⁻⁴	0,4262	81,19
	5.10 ⁻⁴	0,3128	85,45
	10 ⁻³	0,2108	90,20
H ₃ L ⁸	10 ⁻⁶	0,603	71,95
	10 ⁻⁵	0,537	75,86
	5.10 ⁻⁵	0,451	79,65
	10 ⁻⁴	0,387	82,81
	5.10 ⁻⁴	0,215	90,91
	10 ⁻³	0,081	96,76
H ₃ L ⁹	10 ⁻⁶	0,774	64,02
	10 ⁻⁵	0,709	67,72
	5.10 ⁻⁵	0,666	69,42
	10 ⁻⁴	0,623	71,13
	5.10 ⁻⁴	0,559	74,52
	10 ⁻³	0,451	79,26

H ₂ L ¹⁰	10 ⁻⁶	0,559	74,56
	10 ⁻⁵	0,451	79,76
	5.10 ⁻⁵	0,344	84,79
	10 ⁻⁴	0,301	86,84
	5.10 ⁻⁴	0,236	89,03
	10 ⁻³	0,193	91,62

D'après ce tableau, on constate que :

- L'addition des ligands histaminiques ralentit effectivement le processus de corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des inhibiteurs histaminiques, alors que la vitesse de corrosion diminue.
- Les résultats montrent que ces composés présentent une bonne efficacité inhibitrice dans le milieu étudié et que les efficacités sont de l'ordre de 96% et 79% dans HCl (1M) à 10⁻³M.

IV-3- Etude Electrochimique (courbes de polarisation)

Tableau 66: Paramètres électrochimiques de différents composés histaminiques à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl (1M).

Composés	Concentration (M)	E _{corr} (mV)	b _c (mV/dec)	I _{corr} (μA/cm ²)	E%

Corrosion

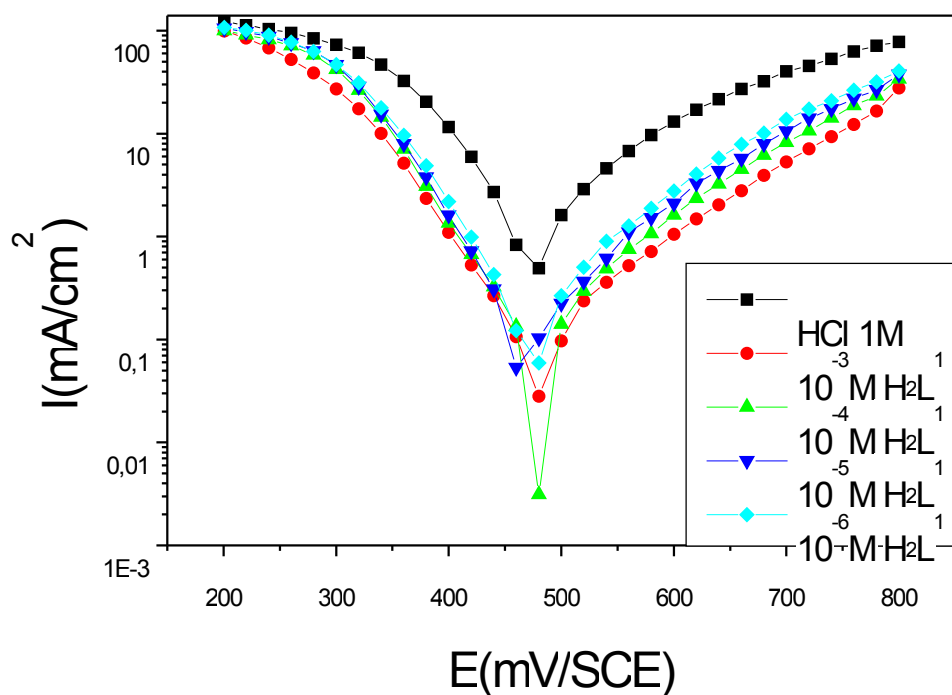
HCl	1M	-473	106	972,2	-
H ₂ L ¹	10 ⁻⁶ M	-472,8	119,3	233,6	75,97
	10 ⁻⁵ M	-468	80,2	103,9	89,31
	10 ⁻⁴ M	-478,9	116,9	79,6	91,81
	10 ⁻³ M	-486,6	112,2	48,4	95,02
H ₂ L ²	10 ⁻⁶ M	-480,6	131,2	118,2	87,84
	10 ⁻⁵ M	-483,8	94,6	99,7	89,74
	10 ⁻⁴ M	-453	160	55,7	94,27
	10 ⁻³ M	-492,1	103	35,3	96,36
HL ³	10 ⁻⁶ M	-469	116,5	360,5	62,92
	10 ⁻⁵ M	-475,9	142,3	176,8	81,81
	10 ⁻⁴ M	-465,6	147,8	114,7	88,20
	10 ⁻³ M	-469	133	80,7	91,69
H ₂ L ⁴	10 ⁻⁶ M	-470,6	128,1	215,3	77,85
	10 ⁻⁵ M	-486,7	142	205,4	78,87
	10 ⁻⁴ M	-480,4	133,5	116,3	88,03
	10 ⁻³ M	-473	130,9	73,8	92,40
	10 ⁻⁶ M	-482,8	107	329,3	66,12

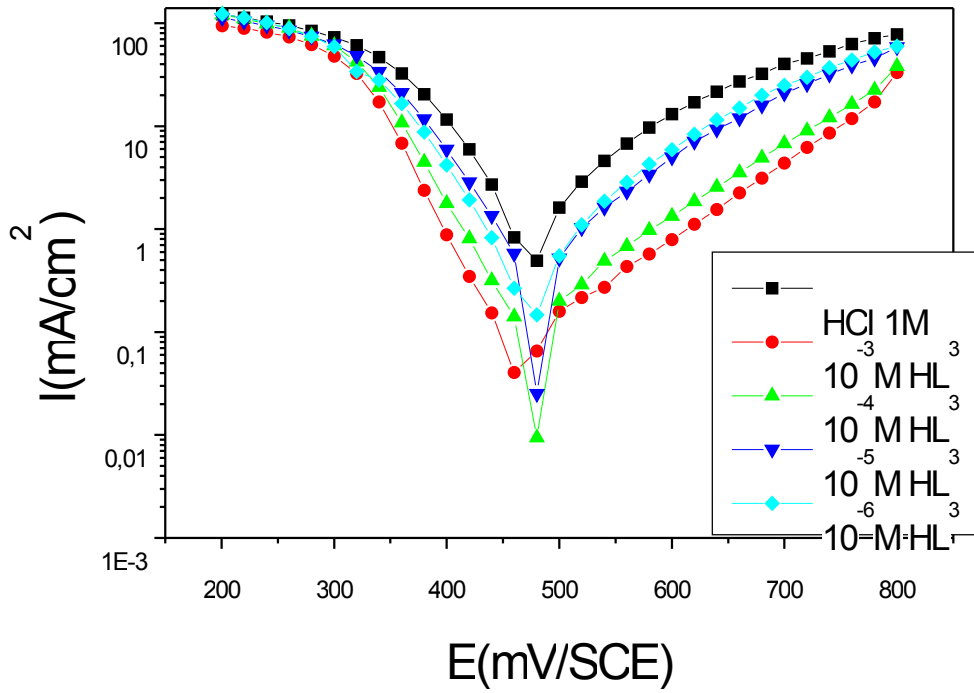
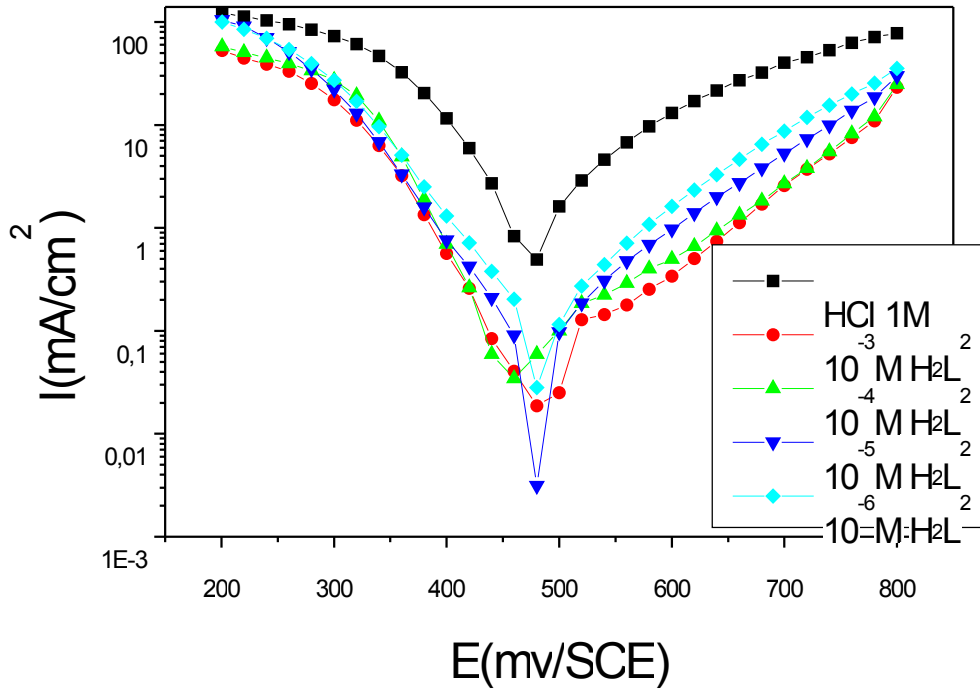
Corrosion

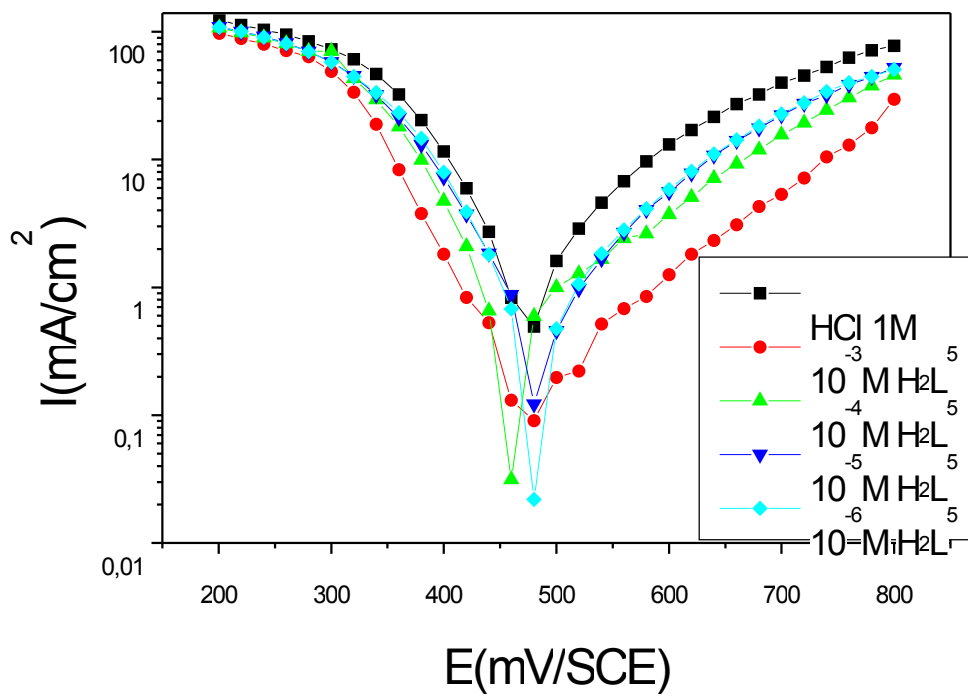
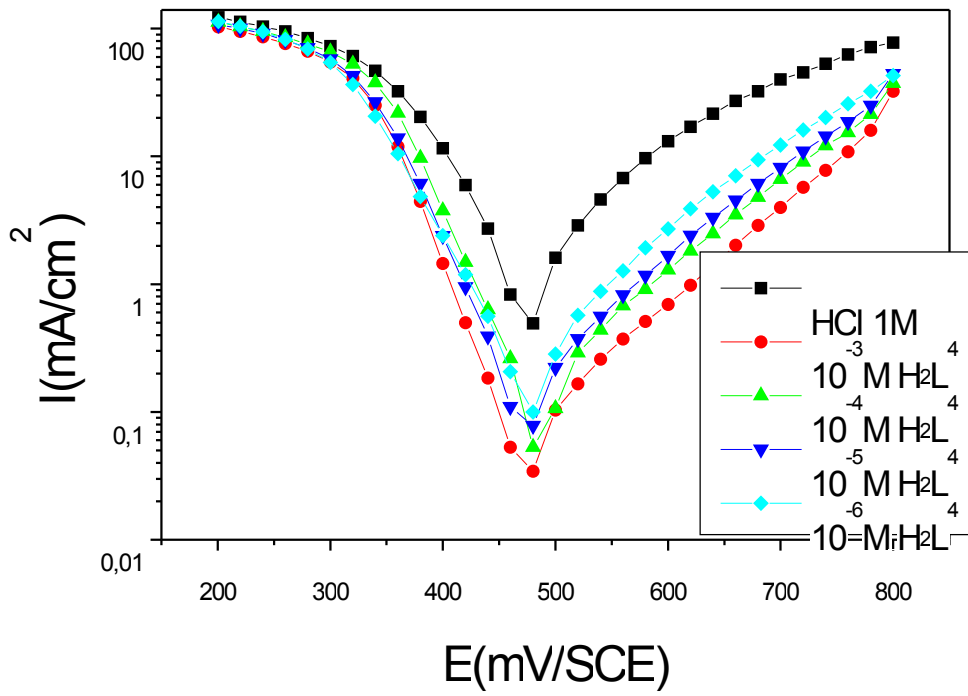
H ₂ L ₅					
	10 ⁻⁵ M	-457,6	142,9	324,6	66,61
	10 ⁻⁴ M	-486,5	132,2	126,9	86,94
	10 ⁻³ M	-487	124	85	91,25
H ₃ L ⁶	10 ⁻⁶ M	-483,2	106	231,9	76,14
	10 ⁻⁵ M	-466,5	162	212,1	78,14
	10 ⁻⁴ M	-454,1	130	152,3	84,33
	10 ⁻³ M	-486	126	102,9	89,41
H ₂ L ⁷	10 ⁻⁶ M	-490	105,1	257,7	73,53
	10 ⁻⁵ M	-493,5	146,6	237,2	75,60
	10 ⁻⁴ M	-476,6	144,7	176	80,19
	10 ⁻³ M	-464,6	80,6	118,6	87,80
H ₃ L ⁸	10 ⁻⁶ M	-488	104	248,3	74,46
	10 ⁻⁵ M	-492,8	122	202,9	79,13
	10 ⁻⁴ M	-471,5	120,6	175,8	81,91
	10 ⁻³ M	-469,7	100,7	92,4	90,49
H ₃ L ⁹	10 ⁻⁶ M	-489,4	144	709,2	55,72
	10 ⁻⁵ M	-489,5	111,4	408,7	57,96
	10 ⁻⁴ M	-484,7	118,4	297,9	69,35

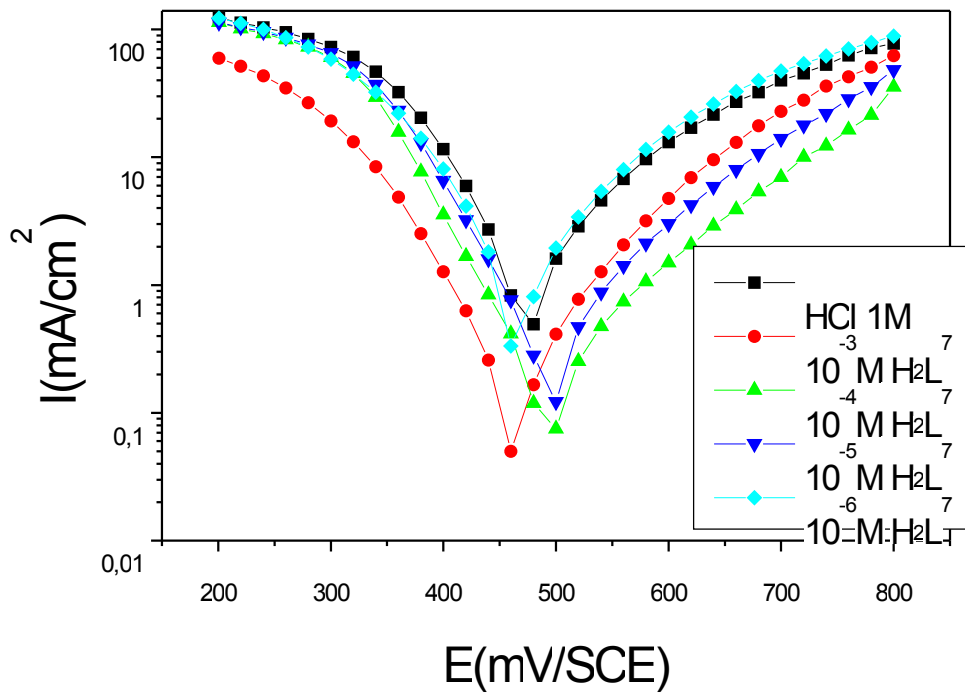
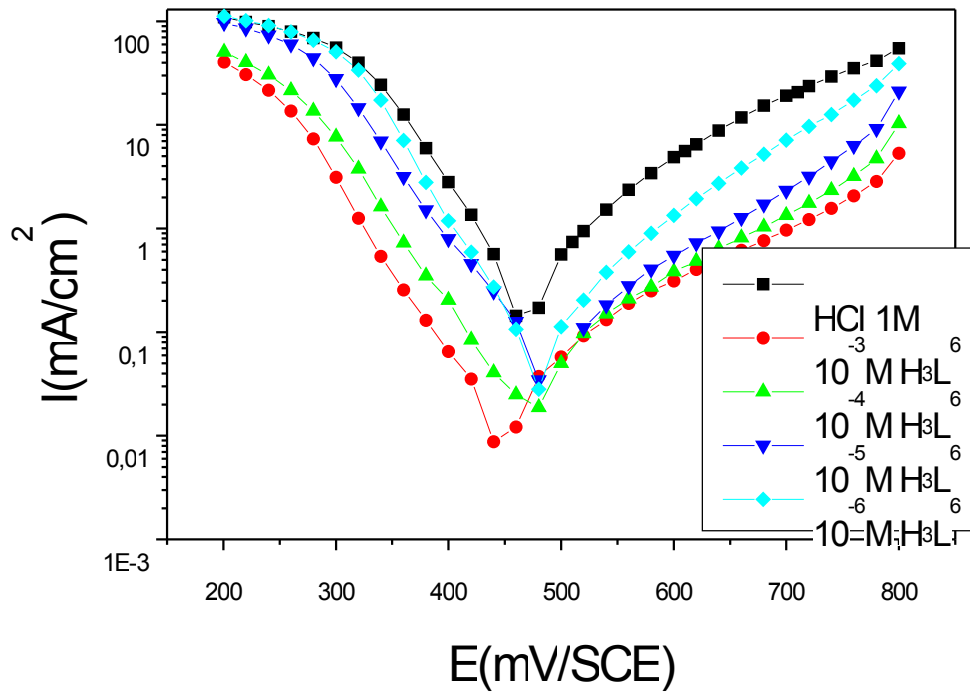
	$10^{-3}M$	-487,9	131,9	204,5	78,96
H_2L^{10}	$10^{-6}M$	-481,5	142	249,2	74,55
	$10^{-5}M$	-482,4	111,6	204,5	79,11
	$10^{-4}M$	-479,3	119	184,9	81,11
	$10^{-3}M$	-478,5	135,2	91,1	90,69

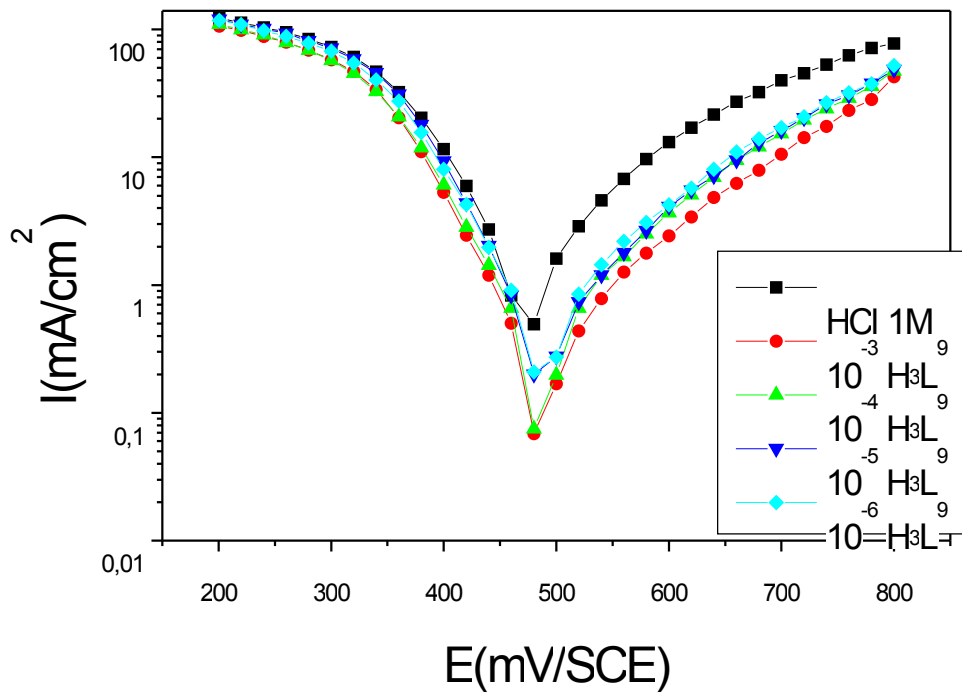
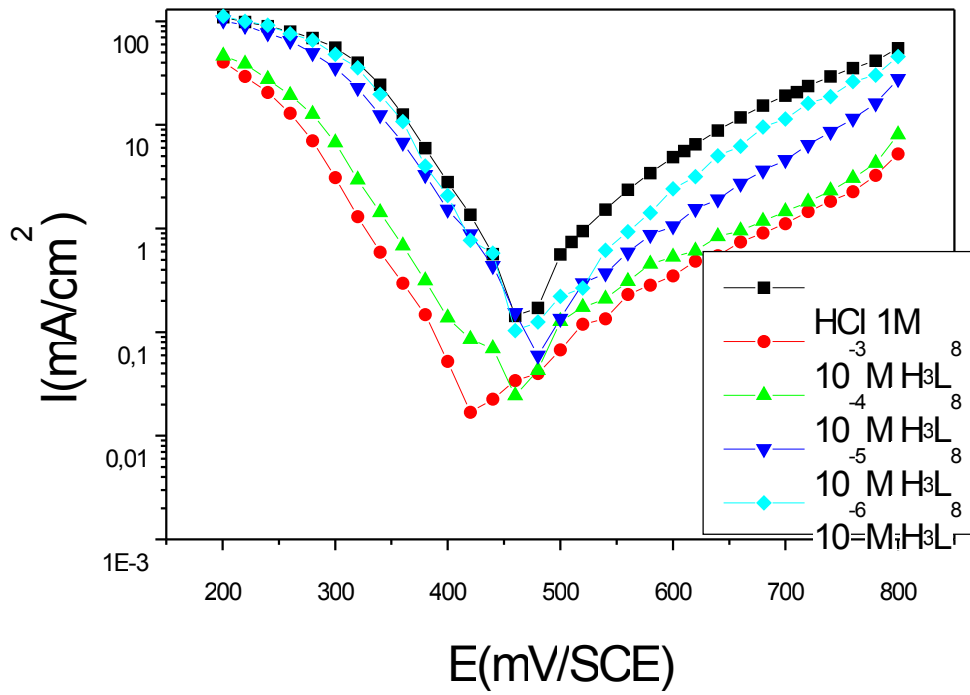
La figure 38 illustre les courbes de polarisation de l'acier dans HCl (1M) à 35°C sans et avec addition des composés à des concentrations entre $10^{-3}M$ et $10^{-6}M$. Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont reportés dans le tableau (66).











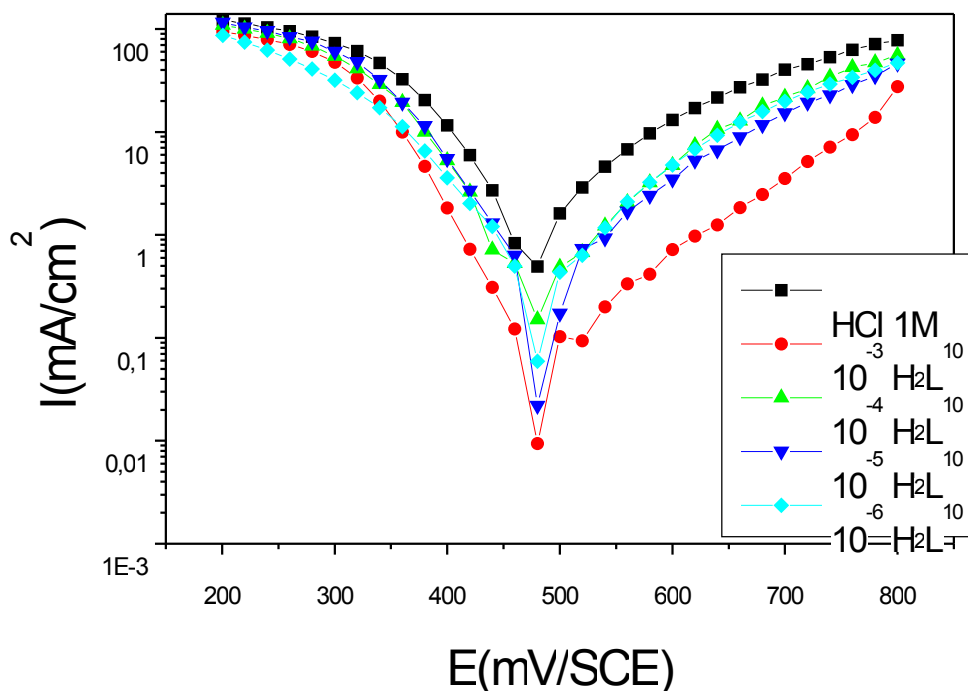


Figure 38 : Courbe de polarisation de HCl (1M) seul et avec addition de différents inhibiteurs à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux à 35°C.

L'examen de la figure 38 montre que l'addition des inhibiteurs histaminiques testés au milieu corrosif diminue les courants cathodiques. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en inhibiteur est élevée. Les courbes cathodiques font apparaître une étendue importante où le Log I varie linéairement avec E, impliquant que la loi de Tafel est vérifiée dans le domaine cathodique. Ainsi, la décharge du proton H^+ à la surface de l'acier se fait suivant un mécanisme d'activation pure.

Dans le domaine anodique, l'addition des inhibiteurs histaminiques se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation dans un grand domaine de potentiel et n'a pas d'effet pour des potentiels supérieurs à -300mV/ECS [5-7]. Ce résultat montre que l'action inhibitrice de ces composés organiques dépend du potentiel. Le comportement de ces composés à des potentiels plus élevés que -300mV/ECS est peut être le résultat de la dissolution significative de l'acier. Cependant, ces produits inhibent la corrosion de l'acier pour des potentiels inférieurs à ce potentiel.

Le phénomène d'inhibition est généralement associé à la formation d'une couche protectrice à

la surface de cette électrode [57].

Ces résultats indiquent clairement que ces composés histaminiques inhibent plus le processus cathodique qu'anodique. Donc, ces composés peuvent être classés comme des inhibiteurs cathodiques en milieu HCl 1M.

IV-4- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Pour compléter les résultats obtenus en courant continu, on fait recours aux mesures d'impédance électrochimique qui permettent de décomposer les mécanismes réactionnels en processus élémentaires. Nous avons étudié la variation de l'impédance de cette interface en fonction de la fréquence.

Les mesures électrochimiques transitoires présentent l'avantage d'accéder aux propriétés intrinsèques de l'interface, et permet d'apporter plus de renseignements sur les phénomènes ayant lieu sur l'interface métal/solution.

Les mesures d'impédance électrochimiques ont été réalisées en mode potentiostatique dans une gamme de fréquence allant de 100 KHz à 1 mHz et une perturbation d'amplitude de + 10 mV. L'électrode de travail est maintenue au potentiel de corrosion E_{corr} pendant 30 minutes avant chaque mesure.

Le tableau 67 montre les résultats de Spectroscopie d'impédance électrochimique de différents composés histaminiques à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl (1M).

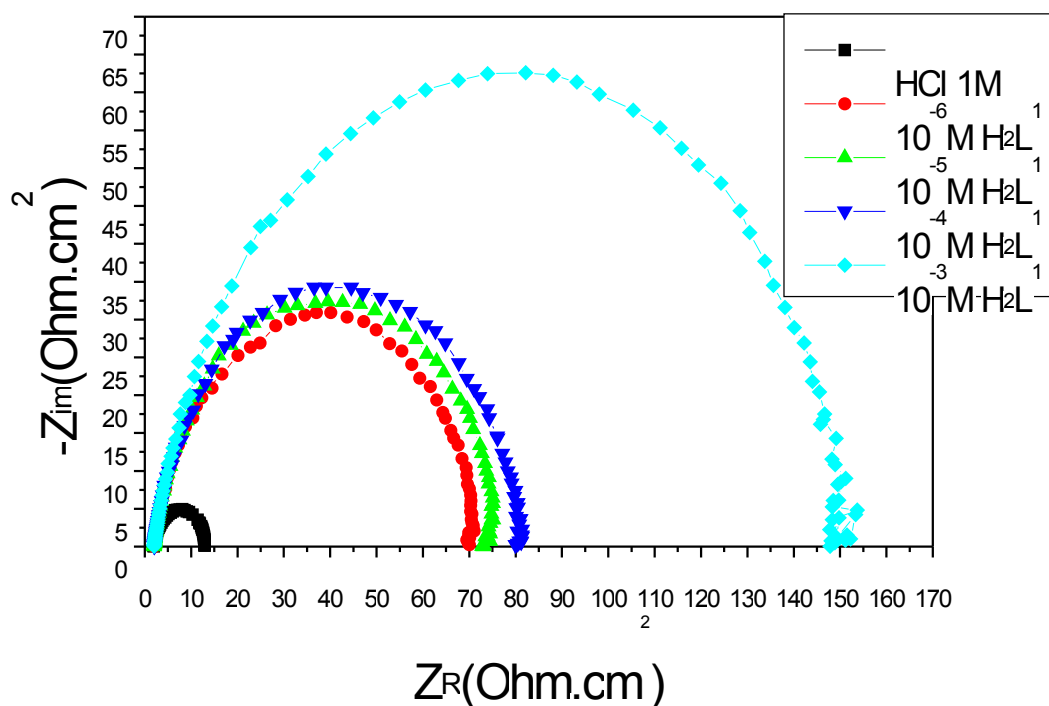
Composés	Concentration (M)	R_t (Ohm.cm ²)	E%
HCl	1M	10,61	-
H ₂ L ¹	10 ⁻⁶ M	65,93	83,90
	10 ⁻⁵ M	71,38	85,13
	10 ⁻⁴ M	79,51	88,31
	10 ⁻³ M	144,2	92,64

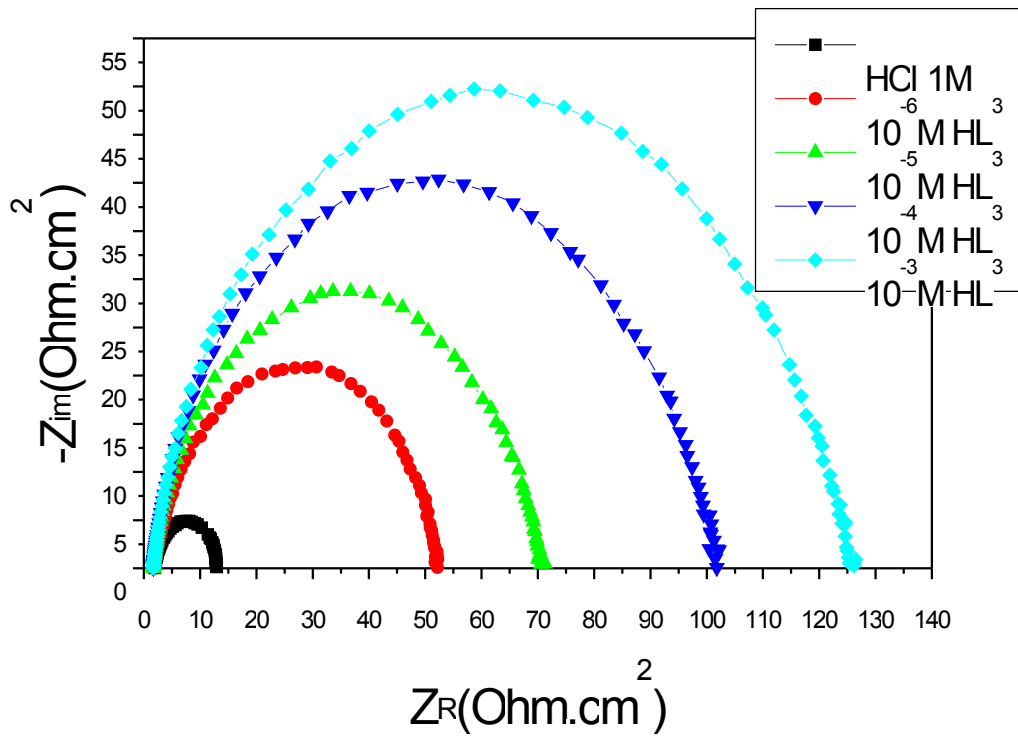
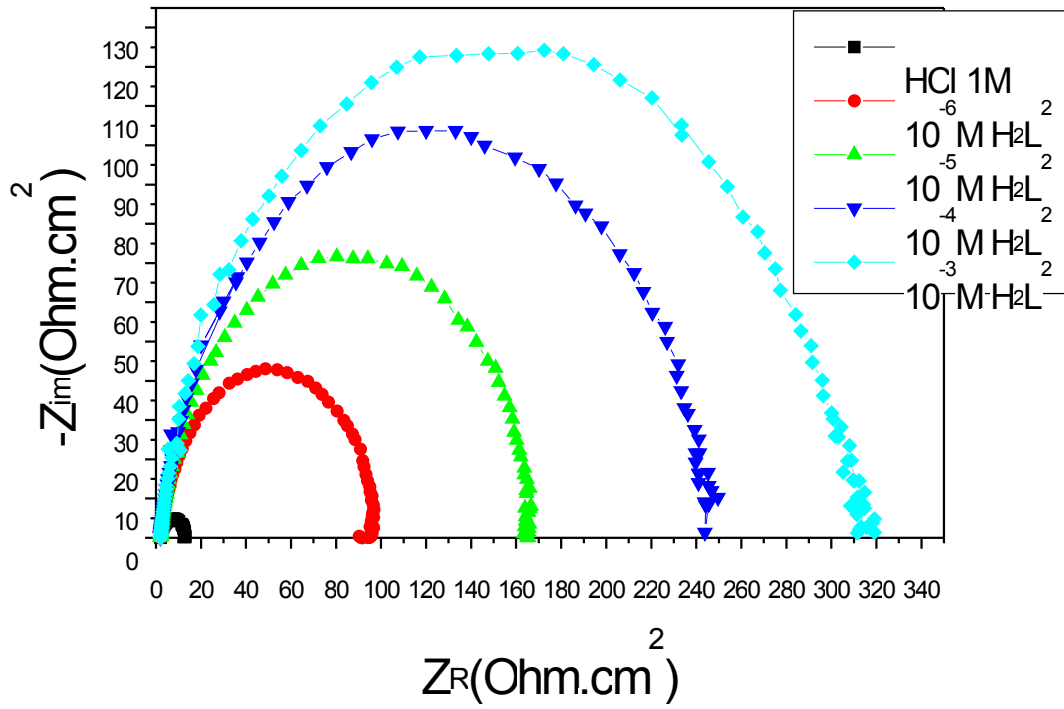
H ₂ L ²	10 ⁻⁶ M	93,32	88,63
	10 ⁻⁵ M	165,9	93,60
	10 ⁻⁴ M	245,3	95,67
	10 ⁻³ M	308,6	96,56
HL ³	10 ⁻⁶ M	50,88	79,14
	10 ⁻⁵ M	69,61	84,75
	10 ⁻⁴ M	105,3	89,92
	10 ⁻³ M	132	91,96
H ₂ L ⁴	10 ⁻⁶ M	44,27	76,15
	10 ⁻⁵ M	60	82,31
	10 ⁻⁴ M	81,77	87,02
	10 ⁻³ M	127	91,64
H ₂ L ⁵	10 ⁻⁶ M	27	60,70
	10 ⁻⁵ M	32	66,84
	10 ⁻⁴ M	71,84	85,23
	10 ⁻³ M	85,32	87,56
H ₃ L ⁶	10 ⁻⁶ M	35,45	70,07
	10 ⁻⁵ M	36,22	70,70

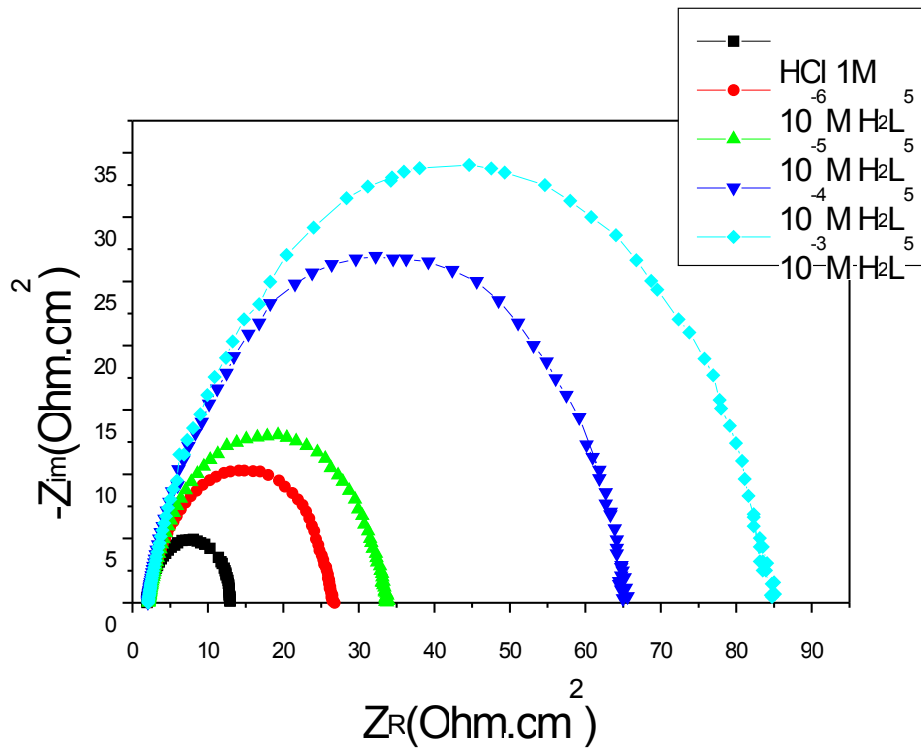
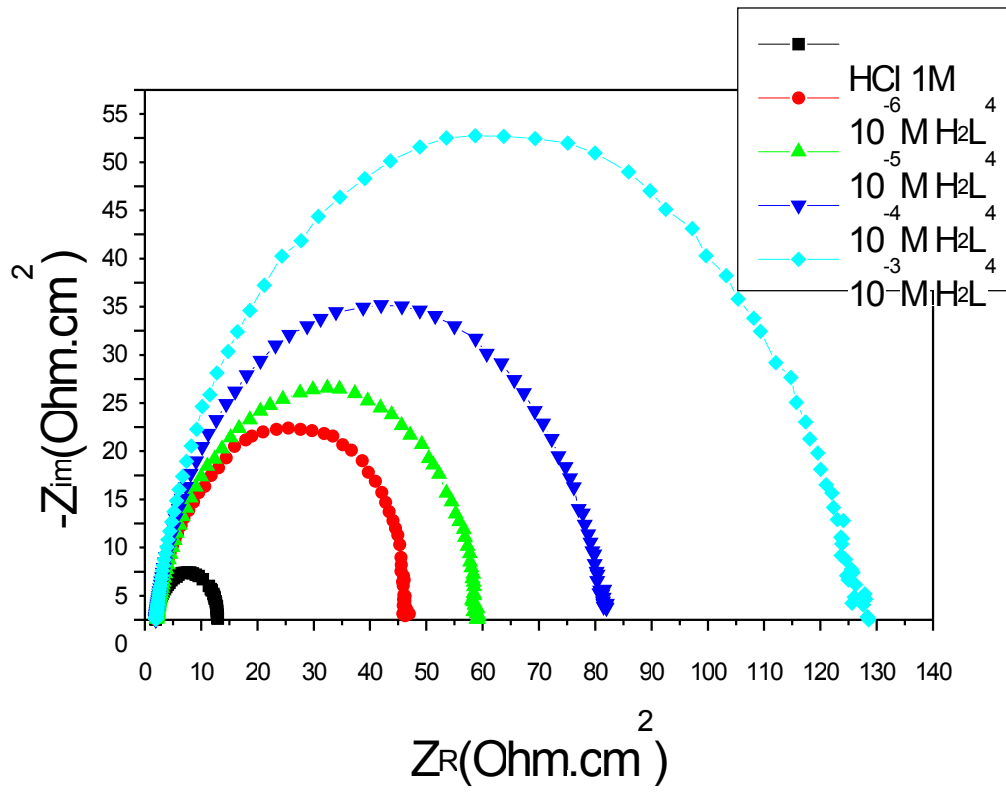
	10 ⁻⁴ M	43,44	75,57
	10 ⁻³ M	84,65	87,46
H ₂ L ⁷	10 ⁻⁶ M	33,53	68,35
	10 ⁻⁵ M	51,53	79,41
	10 ⁻⁴ M	77,94	86,38
	10 ⁻³ M	116,2	90,68
H ₃ L ⁸	10 ⁻⁶ M	42,03	74,75
	10 ⁻⁵ M	54,68	80,59
	10 ⁻⁴ M	58,04	81,71
	10 ⁻³ M	80,02	86,74
H ₃ L ⁹	10 ⁻⁶ M	26,27	59,61
	10 ⁻⁵ M	27,15	60,92
	10 ⁻⁴ M	35,82	70,37
	10 ⁻³ M	41,74	74,58
H ₂ L ¹⁰	10 ⁻⁶ M	40	73,47
	10 ⁻⁵ M	89,2	88,10
	10 ⁻⁴ M	102,15	89,61

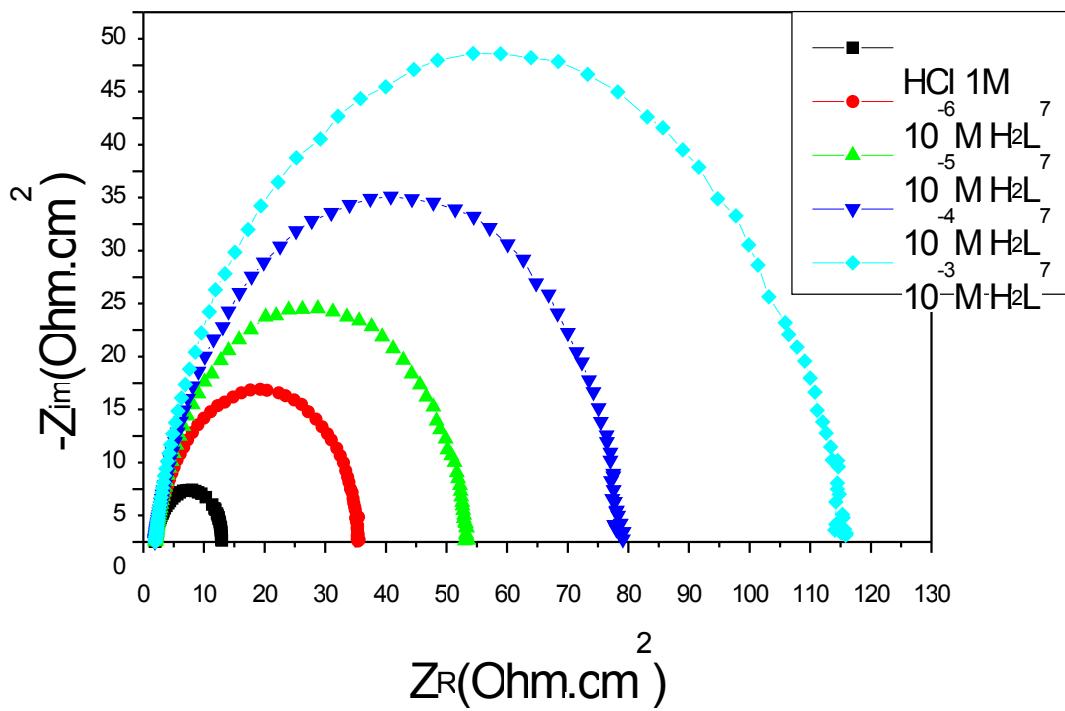
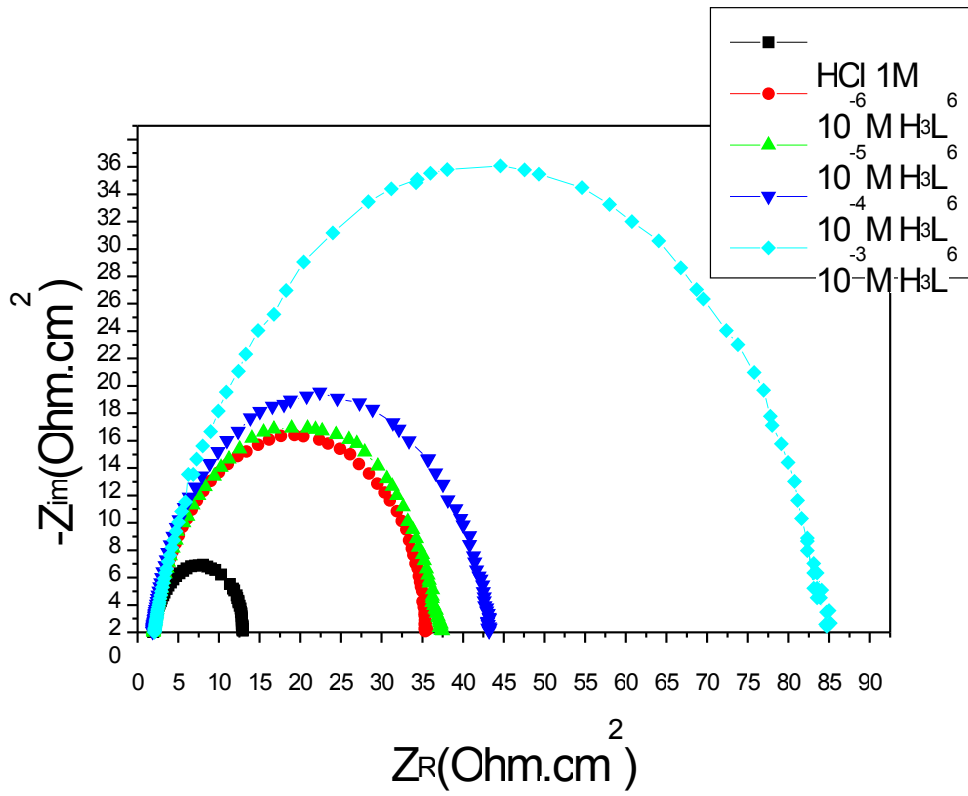
	$10^{-3}M$	118,65	91,05
--	------------	--------	-------

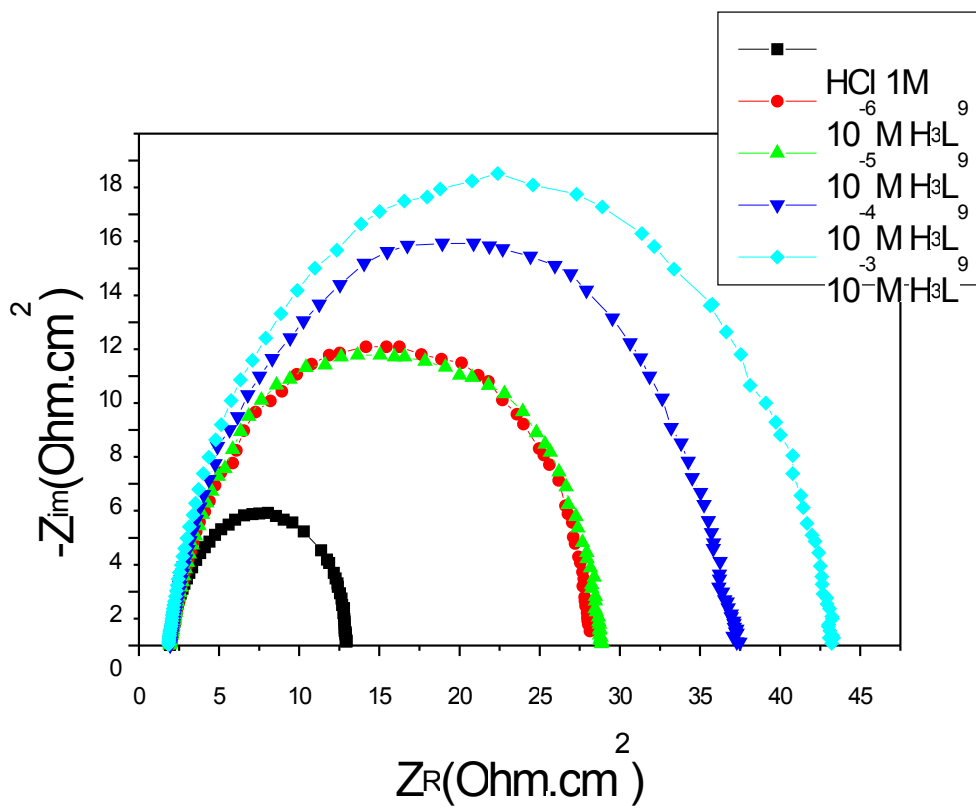
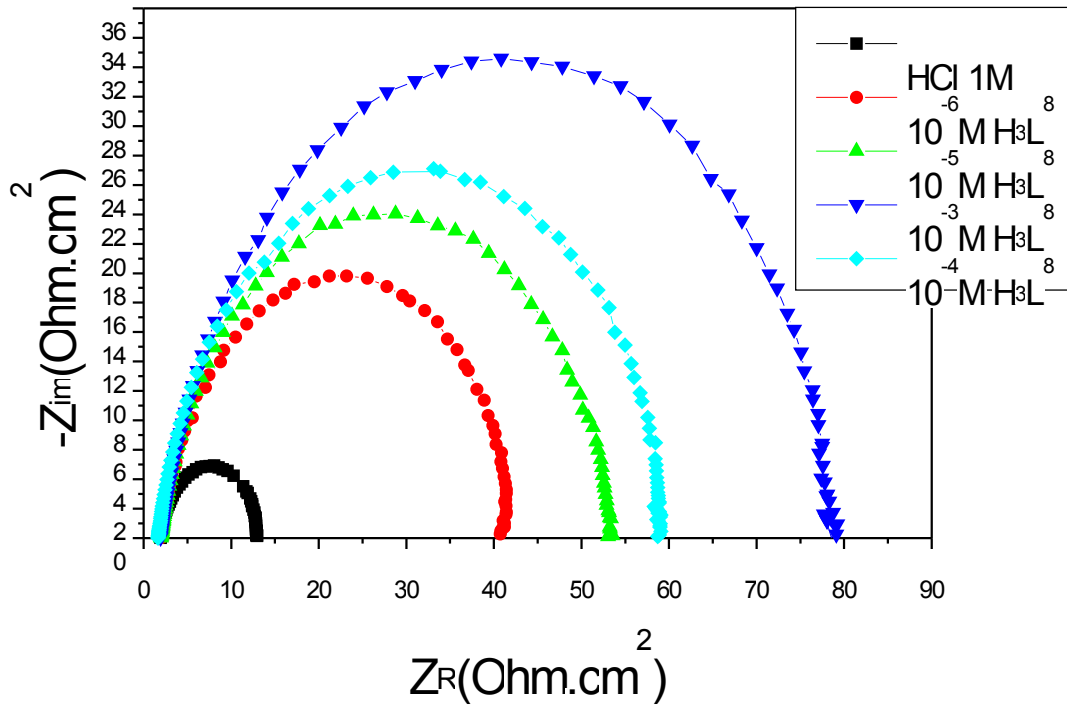
La figure 39 représente les diagrammes de Nyquist traduisant l'effet de la concentration sur la résistance à la corrosion de l'acier dans le milieu HCl 1M.











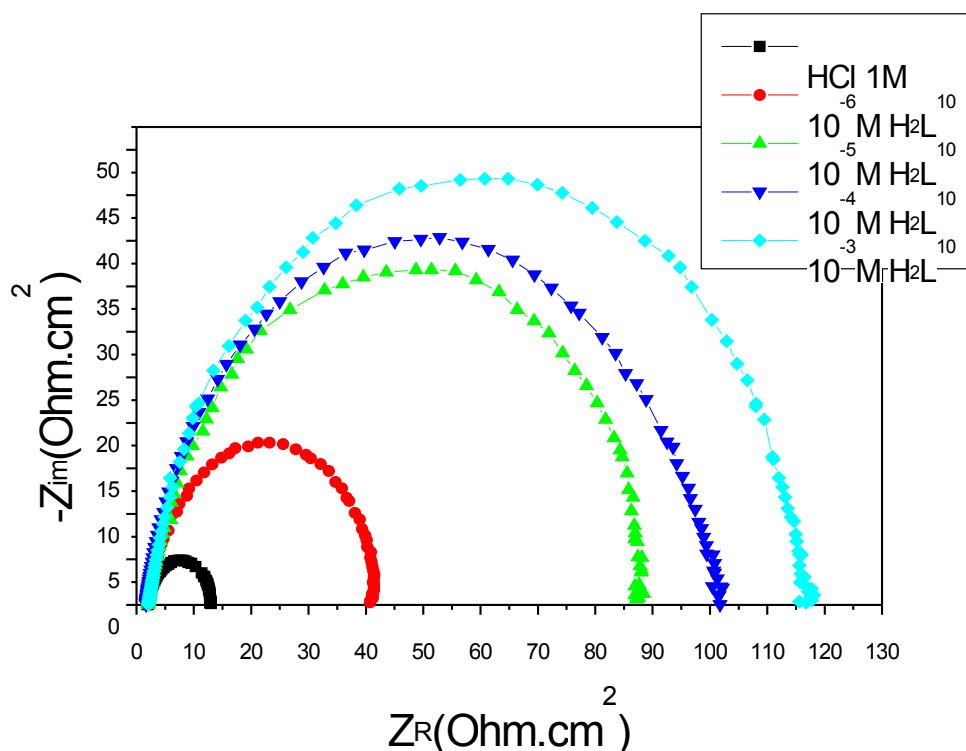


Figure 39: Diagramme d'impédance de Nyquist de l'acier doux dans HCl 1M à 35 ° C à différentes concentrations.

L'examen de la figure 39 montre que les spectres présentent une seule boucle capacitive, caractéristique d'un processus de transfert de charge [58-61].

On constate que l'élévation de la concentration de nos ligands histaminiques fait diminuer le diamètre des boucles, tout en conservant leurs allures, ce qui permet de conclure que le mécanisme à la surface de l'électrode d'acier se fait en une seule étape.

D'après le tableau 67, on observe que les valeurs de la résistance de transfert R_t sont largement supérieures en présence de l'inhibiteur par rapport à celles du milieu témoin.

Ces résultats témoignent la bonne action de nos ligands histaminiques vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice calculées ne laisse aucun doute quand à la bonne résistance à la corrosion de l'acier dans le milieu contenant les produits histaminiques.

IV-5- Isotherme d'adsorption

Le tracé de la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration de nos ligands histaminiques sont des droites avec des coefficients de corrélation hautement significatifs ($R^2 = 0.999$)

(Fig. 40). Ce comportement suggère que l'adsorption des produits histaminiques à la surface de l'acier doux se fait selon le modèle de Langmuir d'équation:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (10)$$

Où

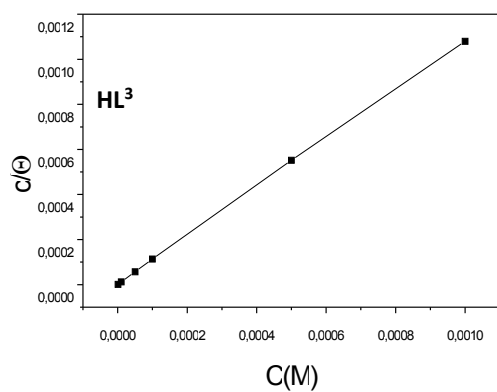
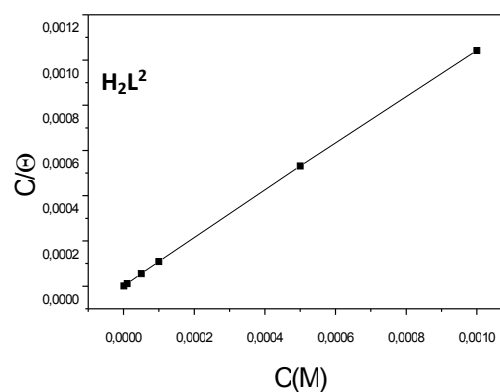
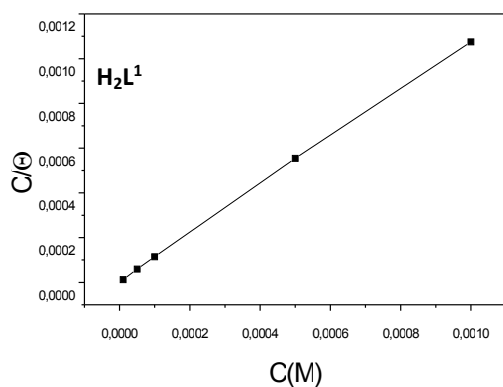
- C est la concentration de l'inhibiteur (g/l);
- K est la constante de l'équilibre d'adsorption;
- θ est le taux de recouvrement de la surface.

Tableau 68 : Valeur de la constante (K) et l'énergie d'adsorption calculées pour les inhibiteurs histaminiques à partir de l'isotherme de Langmuir.

Produit	K	ΔG_a^0 (KJ/mol)
H ₂ L ¹	150440,64	-40,81
H ₂ L ²	319227,72	-42,73
HL ³	272115,50	-42,35
H ₂ L ⁴	180610,06	-41,27
H ₂ L ⁵	441936,21	-43,57
H ₃ L ⁶	128556,06	-40,40
H ₂ L ⁷	128663,86	-40,41

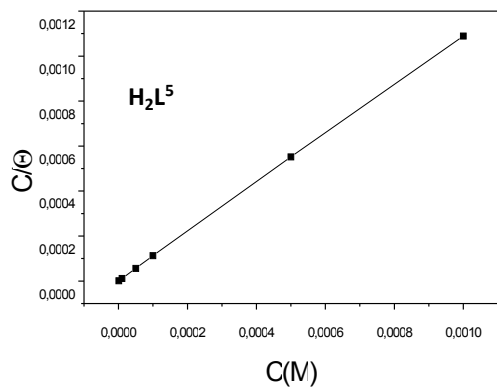
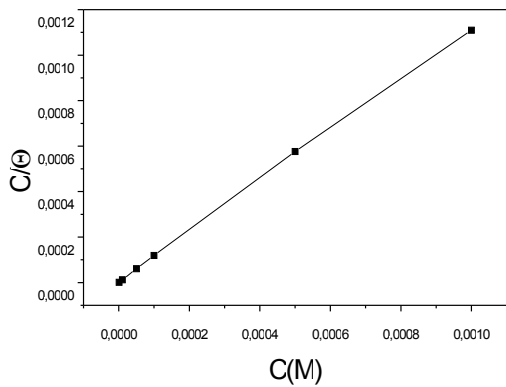
H ₃ L ₈	128226,86	-40,41
H ₃ L ₉	103019,50	-39,84
H ₂ L ₁₀	229693,38	-41,89

Les valeurs de ΔG^0_{ads} calculées dans le cas de ces composés organiques étudiés sont toutes proches de -40 KJ/mole. Les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} montrent la spontanéité du processus d'adsorption. En général, cette valeur indique une chimisorption plutôt qu'une physisorption [62-66].

H₂L⁴

EMBED

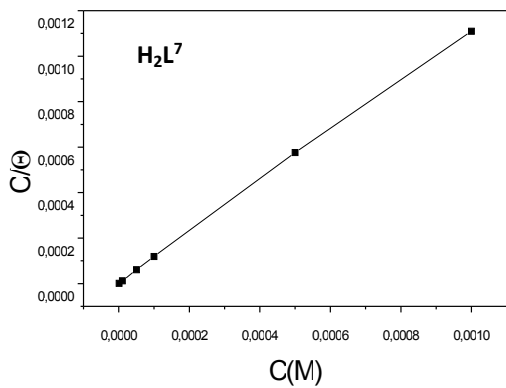
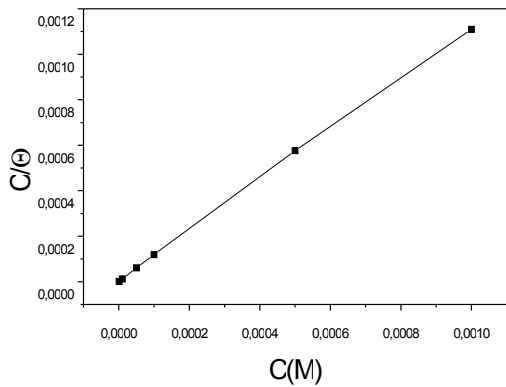
Origin50.Graph



H_3L^6

EMBED

Origin50.Graph



H_3L^8

EMBED

Origin50.Graph

H_3L^9

H_2L^{10}

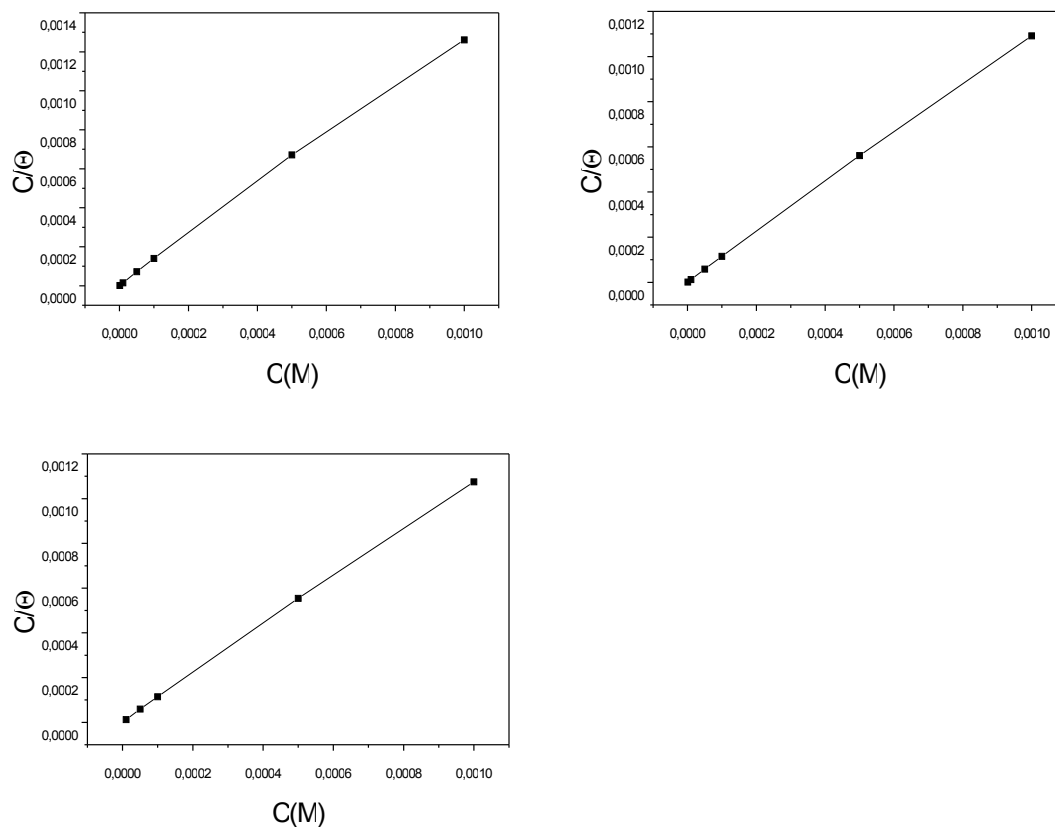


Figure 40: Isotherme de Langmuir

V- DISCUSSION ET CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons examiné l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en solution HCl 1M, d'une famille de composés histaminiques.

L'étude comparative du pouvoir inhibiteur des composés testés par les méthodes gravimétrique et électrochimique montre une légère différence dans le comportement des ligands vis-à-vis de la corrosion de l'acier, qui peut être expliquée sur la base de la structure moléculaire.

Cette différence est probablement due à la surface occupée par le ligand [38-39], tel que celle créée par le ligand H_3L^8 en comparaison avec les autres.

Par la planéité qui donne un contact direct entre le ligand et le métal tel que le ligand H_2L^2 [18-37].

Par l'effet donneur des différents groupements (éthoxy ou méthoxy) et hydroxy ou méthyle, par la présence des centres actifs qui sont des atomes donneurs d'électrons (azote et oxygène) [43-44], par l'effet de la charge apportée par les noyaux aromatiques tels que le phényle ou le naphthalène ainsi que par la conjugaison existant au sein de la molécule qui permet l'augmentation de la densité électronique de la molécule et donne aussi une grande adsorption.

Tous ces paramètres facilitent la jonction entre le ligand et la surface du métal, par suite la formation d'une couche protectrice de la corrosion.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet inhibitif des ligands histaminiques par les méthodes gravimétrique et électrochimiques transitoire et stationnaire.

Lors de cette étude, nous avons constaté que :

- Tous ces produits étudiés sont de bons inhibiteurs et leurs efficacités atteignent des valeurs maximales à $10^{-3}M$.
- Les courbes de polarisation cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel, dans un large domaine de potentiel, indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- Tous les diagrammes d'impédance présentent à haute fréquence, une boucle capacitive, caractéristique d'un processus de transfert de charge, dont le diamètre est plus grand que celui obtenu pour HCl seul.
- L'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier se fait selon le modèle de Langmuir.
- Les valeurs très négatives de ΔG°_{ads} indiquent que l'adsorption de ces inhibiteurs se fait spontanément sur la surface de l'acier selon un processus chimique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M.Fontana, corrosion engineering, 3rd edition, Mc Graw Hill International Edition, New York, (1987)556.

[2] J.L.Crolet, Interfaces et Surfaces en Métallurgie, Trans. Tech. Publications ;Suisse, (1975).

- [3] J.L.Crolet, Revue de l'institut Français du pétrole, 34 (1979) 929.
- [4] J.Philibert, A.Vegnes, Y. Bréchet, P.Combrade, Métallurgie, Masson, Paris, (1998).
- [5] M.Pourbaix ; Atlas d'équilibre électrochimique ; Edition Masson (1967).
- [6] J.Crousier ; C.Antonione ; Y. Massiani and J.P. Croussier. ; Materials Chemistry 07 (1982) 587.
- [7] NACE Glossary of Corrosion Terms, Mater. Protection., 4 (1965) 79.
- [8] G. Trabanelli, et F. Zucci, Eurocorr'87, Karlsruhe, Dechema, (1987) 533.
- [9] E.E.F.El-Sherbini, Corros.Sci. 48 (2006) 1093.
- [10] J.Benrd, A. Michel, J.Philibert, J.Talbort, Métallurgie générale, Masson Editeur, (1969).
- [11] Z.A. Iofa, V. Batrkov et C. Ngokba, Electrochim. Acta., 09 (1964) 1645.
- [12] R. Driver et R. J. Meakins, J. Br. Corros., 9 (1974) 233.
- [13] S. Kertit, Thèse d'état Kenitra, (1993), Maroc.
- [14] J.O'M. Bockris et D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc., 111 (1965) 736.
- [15] A.G.BARD et L.R.Faulkner, Electrochimie, Edition Masson, (1983) 578.
- [16] Z.GALIS, Fundamentals of electrochemical Analysis, Ellis Horwood limited. New York. (1976).
- [17] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edn, Alden Press, Oxford.
(1993) 495.
- [18] B.Sathianandhan, K.Ralahrishnan et N.Subramyan, Br.Corros.J.,5(1970) 270.
- [19] F.Zucchi, G.Trabanelli et G.Brunoro, Corros. Sci., 33 (1992) 1135.
- [20] J.Uhrea et K.Aramaki, J.Electrochem.Soc., 138 (1991) 3245.
- [21] J.O'M.Bockris et B.Yang, J.Electrochem.Soc., 138 (1991) 2237.
- [22] G.Banerjee et S.N.Malhotra, Corrosion, 48 (1992) 10.
- [23] G.Schmitt, Br.Corros.J.,19 (1984) 165.

- [24] G.Lewis, *Corros.Sci.*, 22 (1982) 579.
- [25] S.Rengamani, T.Vasudavan et S.V.K.Iyer, *Ind. J. Technol.*, 31 (1993) 519.
- [26] A.B. Tadros et B.A.Abdenaby, *J.Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 433.
- [27] R.J.Chin et K.Nobe, *J.Electrochem.Soc.*, 118 (1971) 545.
- [28] R.Agrawal et T.K.G.Namboodhiri, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1972) 383.
- [29] N.Elkadar et K.Nobe, *Corrosion.*, 32 (1976) 128.
- [30] B.Mernari, H.Elattari, M.Traisnel, F.Bentiss et M.Lagrenée, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 391.
- [31] F.Bentiss, M.Lagrenée, M.Traisnel et J.C.Hornez, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 789.
- [32] G.Xue et J.Ding, *Appl. Surf. Sci.*, 40 (1990) 327.
- [33] D.Chadwick et T.Hashemi, *Corros. Sci.*, 20 (1978) 88.
- [34] C.Tornkvist, D.Thiery, J.Bergam, B.Liedberg et C.Leygraf, *J. Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 58.
- [35] G.Xue, J.Ding, P.Lu et J.Dong, *J.Phys. Chem.*, 95 (1991) 7380.
- [36] R.Walker, *Corrosion*, 31 (1975) 97.
- [37] C.Oneal et R.N.Borger, *Mater. Perform.*, 15 (1976) 9.
- [38] A. Frignani, C. Monticelli, G. Brunoro et G. Trabanelli **6th** European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara Italy*, (1985) 1519.
- [39] A.G. Gadallal, M.W. Badawy, H.H. Rehan et M.M. Abou Romia *J. Appi. Electrochem.*, 19(1989) 928.
- [40] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini et V. Carassiti, *Werkstoffe Und Korrosion.*, 20(1968) 407.
- [41] F. Zucchi, G. Trabenilli et G. Gullini, *Electrochimica Metallorm.*, 3, (1968) 407.
- [42] M. Dupart et F. Dabosi, *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara Italy*, (1985) 81.
- [43] W.J.Lorenz, F.Mansfeld, *6th Eur. Symp. Corr. Inh. P23. Ferrara Italy*, (1985).
- [44] G.Trabanilli, V.Carrassiti, *Mechanism and Phenomenology of organic Tnhibitors in “ Advance in Corrosion Sciences and Tecchnology” Ed.M.G. Plenum Press. New York.*

- [45] F.B.Growcock et V.R.Lopp, *Corros. Sci.*, 28(1988)397.
- [46] K.Teebbji, I.Bouabdellah, A. Aouniti, B.Hammouti, H.Oudda, M.Benkadour, A. Ramdani, *Mater. Lett.* 61 (2007) 799.
- [47] M.Benabdellah, R.Touzani, A. Aouniti, A.Dafali, S.Elkadiri, B.Hammouti, M.Benkadour. *Mater. Chem. Phys.*(2007).
- [48] A.Chetouani, M.Daouidi, B.Hammouti, T.BenHadda, M .Benkaddour. *Corros.Sci.* 48 (2006) 2987.
- [49] A.Ouchrif, M.Zegmout, B.Hammouti, S.Elkadiri, A. Ramdani, *appl.Surf.Sci.* 252 (2005) 339.
- [50] M.Bouklah, A.Attaybat, B.Hammouti, A. Ramdani, S.Radi, M.Benkadour, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005) 341.
- [51] M.Elayyachy, M.Elkodadi, A. Aouniti, A. Ramdani, B.Hammouti, F.Malek, A.Elidrissi, *Mater. Chem. Phys.*93 (2005) 281.
- [52] F.Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B.Hammouti, S.Kertit, A. Ramdani, K.Elkacemi, *Corros. Sci.*42 (2000)1378.
- [53] E. Geler, D.S.Azambuja, *Corros. Sci.* 42 (2000) 631.
- [54] F.Touhami, B.Hammouti, A. Aouniti, S.Kertit, *Annal. Chim. Sci. Mat.* 24 (1999)581.
- [55] G.K.Gomma, *Mater. Chem. Phys.* 55 (1998) 241.
- [56] C. Selles, O. Benali, B. Tabti, L. Larabi, Y. Harek. *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2012) 206-219.
- [57] W.J.Lorentz, F.Mansfeld, *Corros. Sci.*, 31 (1986) 467.
- [58] R. Rosliza, W.B. Wan Nik, H.B. Senin. The effect of inhibitor on the corrosion of aluminum alloys in acidic solutions. *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008) 281.
- [59] G.H. Sedahmed, A.Y. Hosny, O.A. Fadally and I.M. El-Mekkawy. Mass transfer at rough gas-sparged electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (1994) 139.
- [60] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre et M. Lagrenée. 2.5-bis(n-pyridyl)-1.3.4-oxadiazole as inhibitors of the corrosion for mild steel in acidic media. *Applied Surface Science* 161 (2000) 194.

- [61] A.Dafali, B. Hammouti, R. Touzani, S. Kertit, A. Ramdani, K. El Kacemi. Corrosion Inhibition of copper in 3% NaCl solution by new bipyrazolic derivatives. *Anti-Corr. Meth. and Mater* 49 (2002) 96.
- [62] J.Cruz, R.Martinez, J.Genesca, E.G.Ochoa, *J.Electroan. Chem.* 566 (2004) 111.
- [63] S.S.Abd El-Rehim, H.H.Hassan, M.A.Amin, *Mater. Chem. Phys.* 70 (2001) 64.
- [64] K.F.Khaled, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2493.
- [65] M.Ozcan, I.Deheri, M.Erbil, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 155.
- [66] M.A.Migahed, *Mater. Chem. Phy.* 93 (2005) 48.

IV- INTRODUCTION

Un des objectifs de la chimie de coordination, est la synthèse de composés dont les propriétés reproduisent celles des molécules catalytiquement actives.

C'est à l'interface chimie-biologie que se place le travail que nous avons réalisé dans cette partie de la thèse. En effet le but poursuivi a été d'élaborer des supermolécules aptes à mimer l'action catalytique de certains métalloenzymes telle que la tyrosinase.

Dans ce chapitre, nous nous limiterons à l'étude de l'activité catalytique des ligands histaminiques et ces complexes du cuivre(II) synthétisés vis-à-vis du catéchol, qui est l'une des fonctions de la tyrosinase.

V- CHIMIE BIOINORGANIQUE DU CUIVRE

Cette spécialité s'intéresse aux espèces chimiques contenant des atomes métalliques dans les systèmes biologiques. Elle s'intéresse également à la synthèse de complexes artificiels pour comprendre le fonctionnement des systèmes biologiques.

Dans les processus biologiques, les réactions conduisent exclusivement à la formation d'un seul produit nécessaire et ceci avec une grande vitesse et dans des conditions douces de température, de pH, etc... Cette efficacité et cette spécificité sont assurées par l'intervention de catalyseurs biologiques dont on connaît plus ou moins bien le fonctionnement à présent : les enzymes [1].

Les enzymes sont des protéines de taille considérable possédant une activité catalytique hautement spécifique. Elles doivent leurs propriétés à l'existence dans leur structure tridimensionnelle complexe d'une région restreinte appelée site actif. Les métaux de transition constituent l'un des principaux éléments des enzymes qui sont responsables des transformations d'une série de molécules organiques. Dans le cas des métalloenzymes, un métal représente le site actif mais son activité catalytique dépend en grande partie de son environnement coordonné proche [2]. Les interactions entre le récepteur et le ou les métaux sont à la base de toute action catalytique d'une métalloenzyme.

Le cuivre est un élément très largement présent dans les systèmes biologiques, pour assurer une grande variété de fonctions, allant du transfert d'électrons aux transports de l'oxygène. Il existe neuf classes d'enzymes du cuivre [3] : (1) électron-transfert enzymes (plastocyanine et azurine) ; (2) 'bleu' oxydases (laccase, ascorbate oxidase, et cerloplasmin) ;

(3) 'non-blue' oxydases (galactose oxydase et amine oxydase) ; (4) mono-oxygénase (tyrosinase et dopamine B-monooxygenase) ; (5) dioxygénase (quercétinase) ; (6) terminal oxydase (cytochrome c-oxidase) ; (7) superoxide dégradation (Cu,Zn-superoxide dismutase SOD) ; (8) dioxygene transport (hemocyanin) ; (9) nitrogen cycle enzymes (nitrite reductase et N₂O reductase). Les sites actifs de ces protéines sont pour une grande part, mais pas exclusivement constitués de la combinaison de trois types distincts : type 1, type 2 et type 3 (**Fig. 41**).

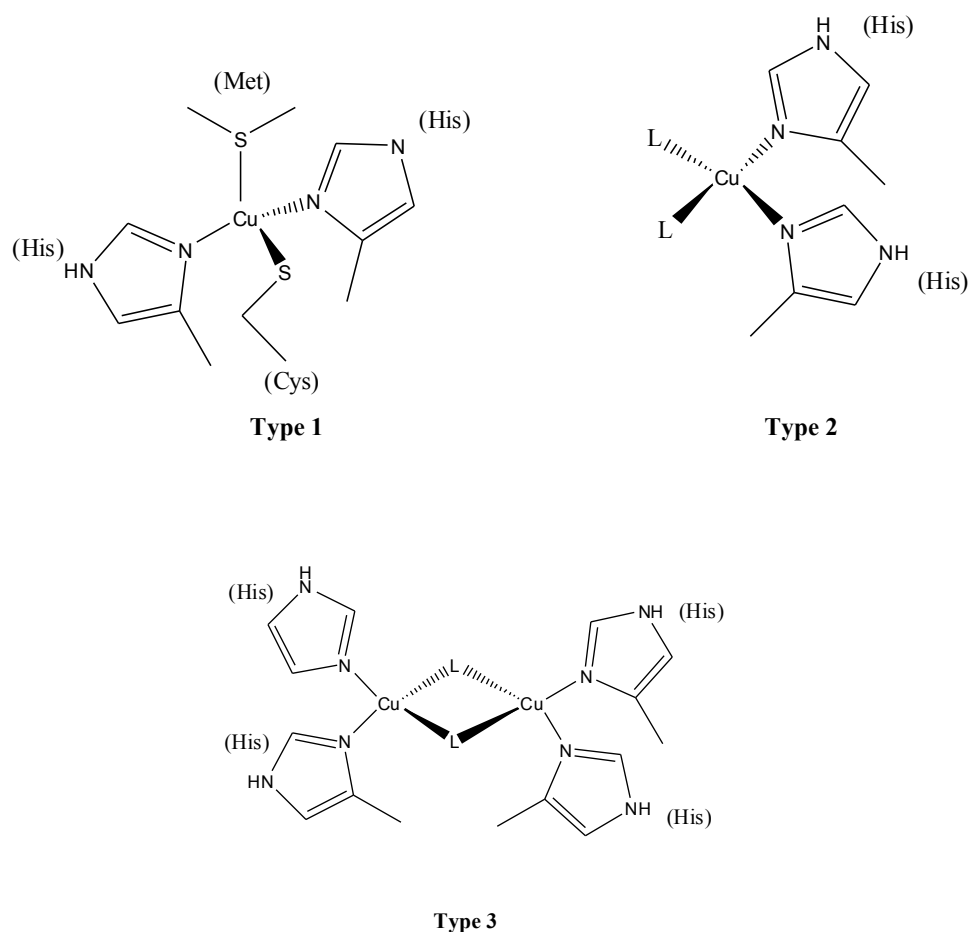


Figure 41 : Modes de coordination dans les trois types de protéines à base de cuivre.

La protéine la plus connue est du type 1, « Cu protéine », appelée aussi blue copper proteins en raison de leur couleur bleue intense. Elle se manifeste dans les protéines de transfert d'électrons comme l'azurine, la plastocyanine, et la stellacyanine. Elle a fait l'objet de nombreuses études [4-7]. Les protéines du type 2 n'ont pas cette intense couleur bleue, sont appelés non blue copper proteins, elles sont généralement présentes en combinaison avec le type 1 ou le type 3, mais interviennent seules dans le galactose oxydase [8].

Dans certaines protéines, on trouve au moins deux centres de cuivre différents comme dans la laccase, qui a un centre du *type 2* et un centre du *type 3*, ou dans l'*ascorbate oxydase*, où les trois types de centre sont présents [9].

II-1- RAPPEL SUR LA TYROSINASE

Le nom officiel d'une enzyme comporte le type de réaction catalysée, le nom des substrats impliqués et éventuellement d'autres informations codées. La tyrosinase appartient au groupe des enzymes oxydoréductases, son nom est : monophénol, orthodiphénol, oxygène réductase. On l'appelle aussi tyrosine hydroxylase.

Comme de nombreuses enzymes d'oxydo-réduction, on retrouve dans son site actif l'ion cuivre et nécessite pour fonctionner le NADP réduit.

Les tyrosinases catalysent l'étape initiale de la formation de la mélanine et autres pigments (**fig. 42**). Ainsi, les tyrosinases couvrent deux activités [10] :

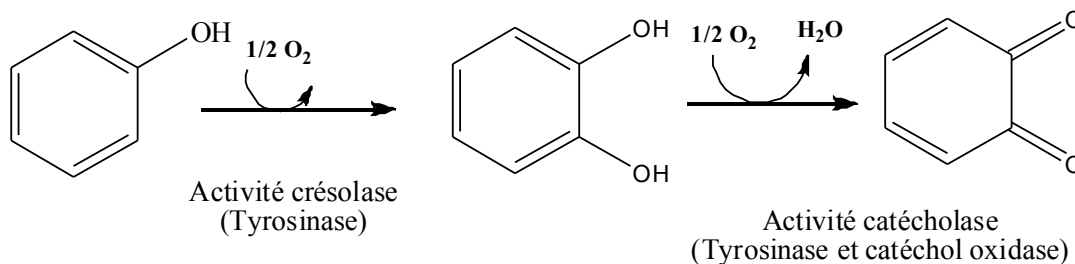


Figure 42 : Activités de tyrosinase

- Une activité crésolase : elle consiste en une hydroxylation de monophénols en *ortho*-diphénols.
- Une activité catécholase qui se traduit par l'oxydation des *ortho* diphénols (catéchols) en *ortho* quinones [9].

Les quinones hautement réactives qui proviennent de cette oxydation autopolymérisent pour former des mélanines sont des catéchols polyphénoliques. Cette oxydation est responsable de la formation de la mélanine et d'autres produits phénoliques naturels.

Le détail des réactions est donné dans la figure 43.

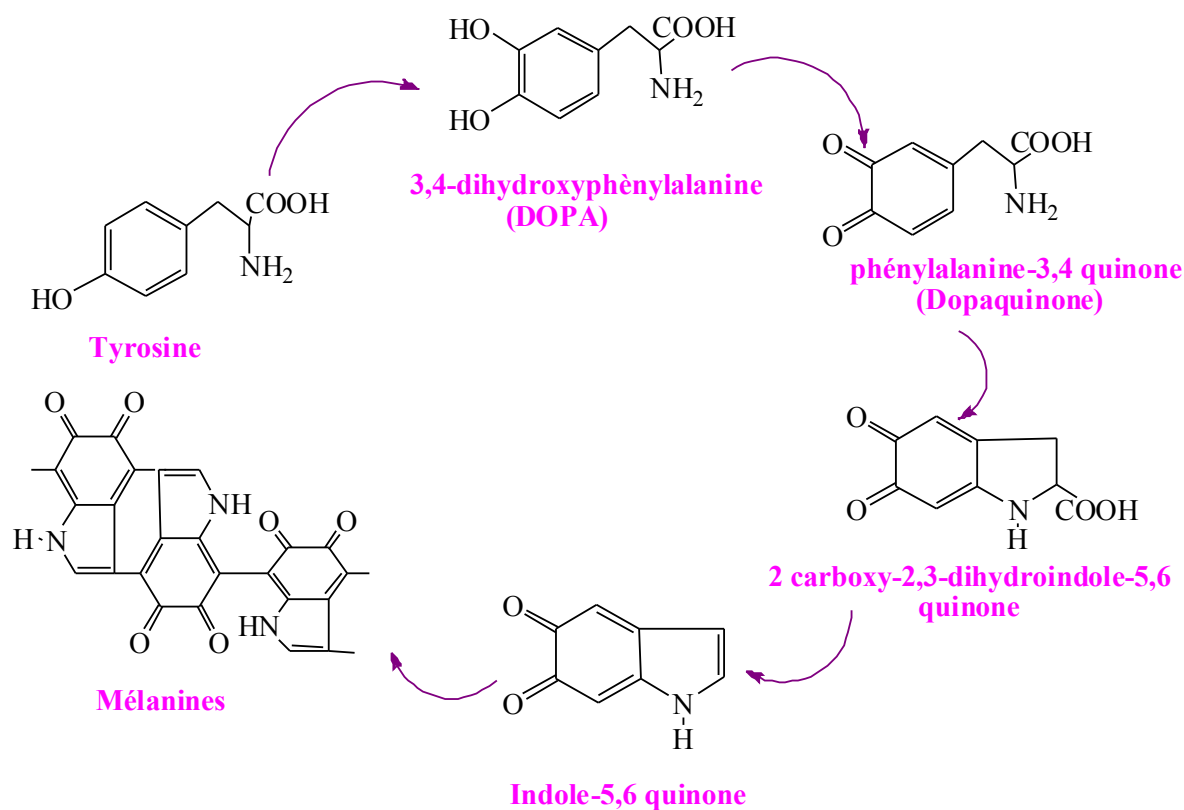


Figure 43 : Principales étapes de la formation des mélanines.

II-2- LA CATECHOLASE OXYDASE

Contrairement aux tyrosinases, les catéchols oxydases, qui sont omniprésents dans le règne végétal, ne catalysent que l'oxydation des catéchols en O-quinones correspondantes par l'oxygène moléculaire, sans présenter d'activité sur les mono phénols [11] et sans agir sur la tyrosinase [12].

Il a été proposé que la différence entre les deux enzymes se situe au niveau des dimensions de l'ouverture de la structure du site actif, cette dernière étant plus grande dans la tyrosinase comparativement à celle du catéchol oxydase.

Lors de la réaction d'oxydation, le transfert des électrons du catéchol vers le cuivre (II) ne peut commencer qu'après formation d'un intermédiaire catécholate entre le catéchol et le cuivre [13]. La vitesse de la réaction dépend du potentiel redox ainsi que d'un ajustement stérique entre le substrat et le complexe. La vitesse est fortement diminuée lorsque des facteurs stériques ou électroniques ne sont pas compatibles.

II-3- Mécanisme d'oxydation

A partir des données biochimiques, spectroscopiques et structurales accumulées pour la Tyrosinase et la Catéchol oxydase, un mécanisme d'oxydation a été proposé par Solomon et coll. [13-15] qui est résumé dans le schéma suivant (Fig. 44).

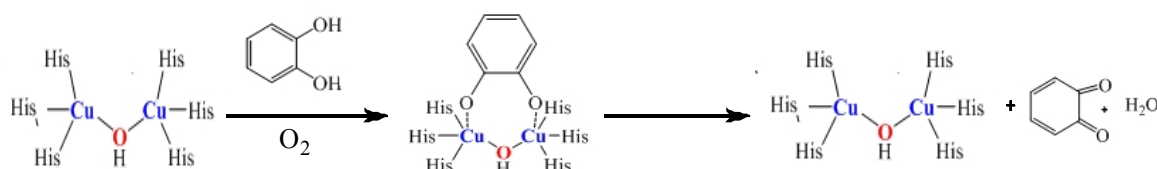


Figure 44 : Mécanisme proposé de l'activité du catécholase.

Ce mécanisme ne propose que le complexe de cuivre (II) dérivé de l'histidine réagit avec une molécule de catéchol pour former un complexe bidentate. Cette forme conduit en présence de l'oxygène à la formation de la quinone.

VI- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Notre but dans ce travail est l'obtention de nouveaux systèmes ayant des propriétés analogues aux enzymes oxydo-réductases mais possédant un faible poids moléculaire. Pour cela, on peut soit essayer de reproduire exactement le site actif pour obtenir un analogue synthétique de la métalloenzyme, soit reproduire certains aspects seulement de l'enzyme ; il s'agit de modèles de métalloenzyme. La première voie n'est souvent pas réalisable car la structure de l'enzyme n'a pas été suffisamment caractérisée. C'est donc la deuxième voie que nous avons choisie de suivre.

Ceci nécessite donc de choisir au mieux à la fois le métal et le récepteur, l'un dépendant de l'autre : le choix du métal est primordial et est lié à ses propriétés chimiques, structurales et redox ; quant au récepteur, il permet de contrôler le nombre de coordination, la géométrie de coordination, le potentiel redox, il fournit un environnement adéquat au centre métallique permettant ainsi de contrôler les interactions électrostatiques et donc la réactivité du site actif.

Un critère nécessaire à l'activité catalytique est la présence au sein du complexe

synthétisé d'au moins un site de coordination libre ou faiblement coordonné mais de toute façon accessible pour coordonner le substrat à catalyser.

Les ligands doivent posséder des sites de coordination aptes à coordonner un métal de transition comme dans les métalloenzymes : les azotes sp^2 appartenant à des hétérocycles sont de bons sites donneurs au sein de ligands polydentés. Pour simuler les systèmes biologiques, l'imidazole serait le meilleur modèle puisque l'histidine contient un cycle imidazolique.

Enfin, il faut choisir des ligands permettant aux complexes de posséder des potentiels redox adaptés aux processus catalytiques envisagés.

Dans la littérature, plusieurs complexes de cuivre avec des ligands linéaires ou macrocycliques ont été utilisés dans l'étude de l'oxydation du catéchol ou du 3,5-di-tert-butylcatéchol. Nous citerons ci-après quelques exemples :

Avec le 2{bis[3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)méthyl]amino}éthan-1-ol (bplmae) qui forme des complexes mononucléaires pentacoordinés avec le cuivre (II) [11], les complexes ont montré des vitesses de réaction différentes qui dépendent de la nature de l'anion (azido>Aquo>Bromo>Nitrate>Chloro). Les auteurs [11], ont suggéré que la dissociation de l'un des atomes donneurs se produit avant la complexation du substrat (le catéchol).

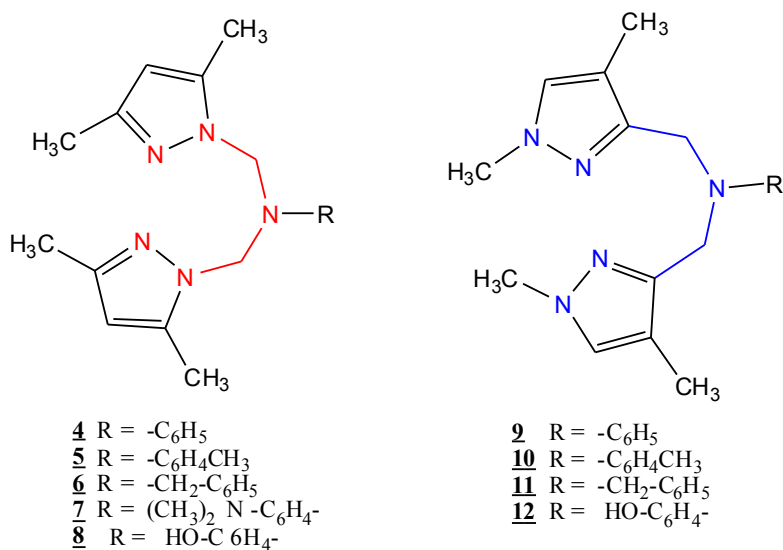
Avec le N,N-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthyl)benzylamine (bpmba) qui forme un complexe mononucléaire avec le cuivre(II) et le N,N,N,N-tetrakis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthyl)- α,α -diamino-m-xylène (bpmdx) qui forme un complexe binucléaire avec le cuivre(II), les auteurs [12] ont observé une activité catalytique plus importante avec le ligand (bpmdx) en raison de sa capacité de former des complexes binucléaires en plus de la dépendance de la vitesse de la réaction d'où des anions présentes dans le complexe.

Malachowski et coll [13] ont aussi décrit la préparation de deux macrocycles de type cyclam contenant chacun quatre bras latéraux portants chacun un pyrazole et quatre atomes d'azote ainsi que leurs complexes avec le cuivre(II). Ils ont montré que l'activité catalytiques dépend beaucoup de la longueur des bras portant les pyrazoles.

En 1998, les mêmes auteurs [14] ont étudié la réactivité des complexes de cuivre(II) d'un ligand octadentaté de type cyc lam portant des pyridines : le tetra-1,4,8,11-(2-pyridylméthyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (tpmc) vis-à-vis du 3,5-di-tert-butylcatéchol toujours en présence de l'oxygène atmosphérique et en utilisant la spectroscopie électronique

pour le suivi du maximum d'absorption du quinone en fonction du temps.

Bouabdellah et Coll. [15] ont étudié l'oxydation du 3.5-di-*tert*-butylcatéchol en 3.5-di-*tert*-butylquinone par l'oxygène O₂ et les complexes de cuivre (II) avec deux séries de ligands tripodes : N,N-bis(3.5-diméthylpyrazol-1-ylméthyl)amines (série 1) et N,N-bis(1.5-diméthylpyrazol-3-ylméthyl)amines (série 2) (fig. 45).



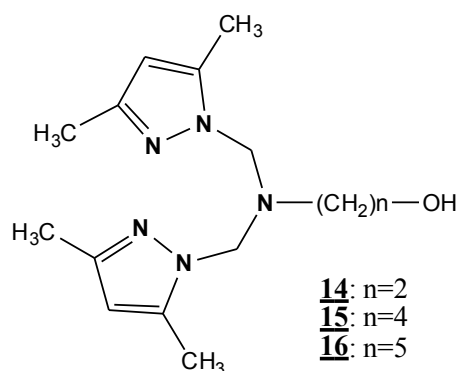
Série 1

Série 2

Figure 45 : Représentation schématique des ligands tripodes.

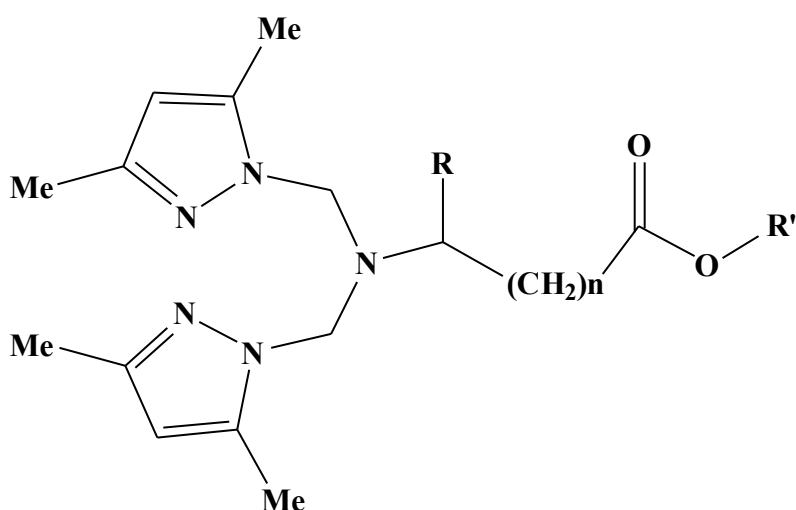
El Kodadi et Coll. [16] ont étudié l'activité catécholase de complexes préparés *in situ* avec trois ligands pyrazoliques et une variété de sels de cuivre (II) (série 3). Ces complexes s'avèrent être de très bons catalyseurs pour la réaction d'oxydation de la catéchol en ortho-quinone. Les mêmes auteurs ont démontré que l'activité catalytique dépend énormément de la longueur de la chaîne latérale et de la nature du contre anion.

Dans le cas des anions NO₃⁻ et Cl⁻, les complexes formés avec les ligands contenant dans leur chaîne latérale 4 et 5 carbones donnent une faible activité catalytique. Par contre dans le cas de CH₃COO⁻ et BF₄⁻ la longueur de la chaîne n'est pas un facteur déterminant.



Série 3

Par la suite Boussalah et Coll. [17] ont étudié l'activité catécholase de complexes préparés *in situ* avec 9 ligands pyrazoliques et une variété de sels de cuivre (II) (série 4). Ces complexes s'avèrent être de très bons catalyseurs pour la réaction d'oxydation de la catéchol en ortho-quinone.



Série 4

Une multitude de composés organiques a été utilisées pour l'étude de cette réaction d'oxydase. Nous citerons à titre d'exemple les dérivés de la pyridine [18-21], du thiophène [18], les dendrimères [22], les dérivés du pyrazole [6, 23] et du benzyl [24].

Dans le but d'apporter une contribution supplémentaire dans la compréhension des phénomènes catalytiques dans le monde du vivant, nous aborderons dans ce chapitre l'étude de l'activité catalytique pour nos ligands histaminiques et nos complexes de cuivre(II) synthétisés.

IV- ETUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DE LA CATECHOL EN O-QUINONE

IV-1- RAPPELS ET DEFINITIONS

IV-1-1- Activité catalytique

L'activité catalytique représente l'efficacité d'un catalyseur dans une réaction donnée. Cette activité peut être illustrée par différents moyens tels que la vitesse de formation du produit (V), la concentration d'activité catalytique (b), l'activité catalytique spécifique (a) ou le nombre de rotations du catalyseur par unité de temps Turnover (T).

IV-1-2- Vitesse de formation du produit (V)

La vitesse d'une réaction chimique (catalysée ou non) est définie comme une variation de concentration par unité de temps :

$$V = \frac{dC}{dt}$$

La variation de l'absorbance est proportionnelle à la concentration en produit formé dans le milieu réactionnel, elle est définie par la loi de Beer-Lambert 1:

Avec :
$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad \underline{1}$$

A : est l'absorbance

ε : est le coefficient d'extinction molaire, il s'exprime en l/mol/cm

L : est le trajet optique de la cuve, en général égal à 1cm.

C : est la concentration du produit formé (dans notre cas c'est l'o-quinone). La vitesse de la réaction est définie par l'équation 2 et s'exprime en mol/l/s.

$$V = \frac{\Delta A}{\Delta t} \frac{1}{\varepsilon \cdot L} \quad \underline{2}$$

IV-1-3- Concentration d'activité catalytique (b)

La concentration d'activité catalytique (b) est définie par l'équation **3** :

$$b = \frac{\Delta A}{\Delta t} \frac{1}{\epsilon \cdot L} \frac{V_{réa}}{V_{comp}} \cdot 10^6 \quad \underline{\underline{3}}$$

V_{réa} : est le volume du mélange réactionnel total

V_{com} : est le volume du milieu contenant le complexe

La concentration d'activité catalytique 'b' s'exprime en μmol/ml/min.

IV-1.4 Activité catalytique spécifique (a)

L'activité catalytique spécifique (a), encore appelée catabilité spécifique, est la concentration d'activité catalytique d'un complexe divisée par la concentration massique du complexe lui-même, elle s'exprime en μmol /mg/min :

$$a = \frac{b}{m_c} \quad \underline{\underline{4}}$$

Avec m_c est la concentration massique du complexe : m_c = M.C

M : masse molaire du complexe (g/mol)

C : concentration molaire du complexe (mol/l)

IV-1-5- Nombre de rotations du catalyseur (Turnover number) (T)

On appelle "turnover number" T, le nombre de molécules de substrat transformées en produit par unité de temps pour une molécule de catalyseur.

Le 'turnover number' T est défini par l'équation **5** et s'exprime en min⁻¹.

$$T = a \cdot M = \frac{b}{c} \quad \underline{\underline{5}}$$

IV-2- ETUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DU CATECHOL SEUL

Avant de commencer notre étude, on a voulu vérifier que dans les conditions expérimentales utilisées, le catéchol ne s'oxyde pas en absence du catalyseur à base de cuivre. Le graphe (fig. 46) montre bien une absorbance pratiquement nulle en fonction du temps en l'absence du catalyseur dans les conditions de l'expérience.

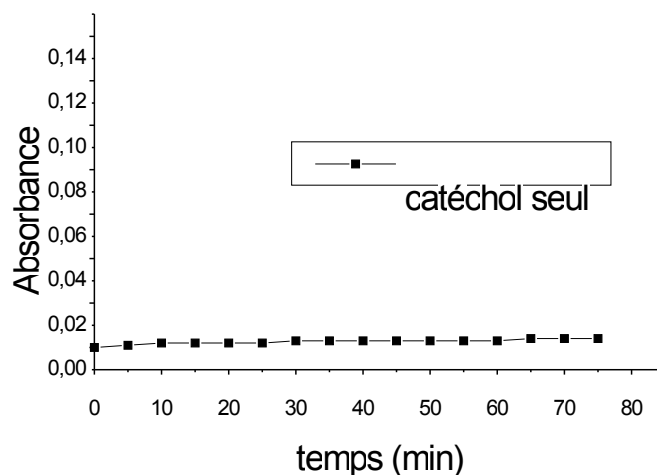
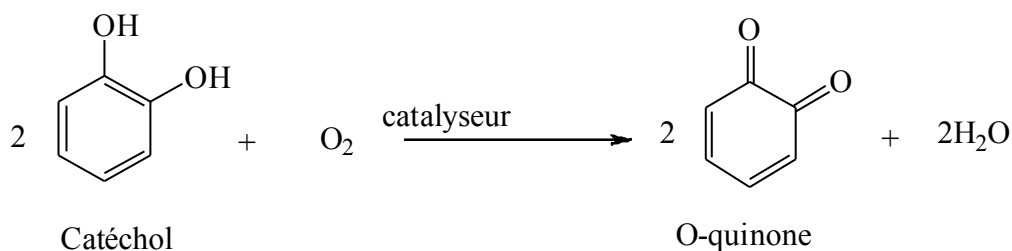


Figure 46 : Oxydation de la catéchol [10^{-1} mol/l] sans catalyseur.

La même expérience a été reproduite une fois avec le ligand seul et le catéchol. Aucune absorbance n'a été observée dans les deux cas.

IV-3- ETUDE CINÉTIQUE D'OXYDATION DU CATECHOL EN O-QUINONE EN PRESENCE DES COMPLEXES PREPARES IN SITU

L'oxydation du catéchol en O-quinone se fait suivant la réaction :



Les mesures cinétiques ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-vis Shimadzu UV-1650pc en suivant la formation de l'O-quinone en fonction du temps à 30°C. La bande caractéristique de l'O-quinone à 390 nm a été utilisée pour suivre l'oxydation du substrat. Le paramètre cinétique a été déterminé par la méthode de la vitesse initiale.

Dans cette étude, le complexe est préparé *in situ* en mélangeant 0.15 ml d'une solution 2×10^{-3} mol/l de ligand [$H_2L^1 - H_2L^{10}$] dissout dans le méthanol pour analyse et 0.15 ml d'une solution de sel de cuivre $CuX_2 \cdot nH_2O$ 2×10^{-3} mol/l (avec $X = Cl^-$, NO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-}). On laisse le mélange reposer environ 20 minutes et on ajoute ensuite 2 ml d'une solution de concentration 10^{-1} mol/l en catéchol. Après l'addition, on suit l'évolution de l'absorbance à 390 nm en fonction du temps. Donc pour chaque ligand, on fait varier la nature de l'anion, et les expériences sont réalisées à 30 °C.

La littérature rapporte que l'activité catalytique des complexes à base de cuivre dépend de quatre facteurs importants : Nature de l'anion, l'effet stérique du ligand, propriétés électrochimiques du complexe et le transfert d'électrons du catéchol au centre métallique rapporte [25]. En vue d'examiner les deux premiers facteurs, nous avons effectué cette étude sur notre série histaminique.

V- RESULTATSET DISCUSSION

V-1- ETUDE DE L'EFFET DE LA NATURE DU SEL METALLIQUE SUR LA CINETIQUE D'OXYDATION DU CATECHOLE EN O-QUINONE

Les figures (47-56) montrent l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les 60 premières minutes de la réaction des complexes du cuivre (II) formés avec les ligands H_2L^1 - H_2L^{10} tandis que les valeurs d'activités catalytiques sont rassemblées dans le tableau (69).

Tableau 69 : Vitesses d'oxydation du catéchol ($\mu\text{mol. L}^{-1}. \text{min}^{-1}$).

Ligand/sel	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Cu SO_4
H_2L^1	1,079	0,439	1,146	0,311
H_2L^2	0,311	0,439	1,146	1,079
HL^3	0,623	1,313	4,15	1,742
H_2L^4	0,478	0,681	1,163	1,035
H_2L^5	0,435	0,529	1,304	0,728
H_3L^6	0,417	0,804	1,246	0,996
H_2L^7	0,353	0,597	1,434	1,031
H_3L^8	0,632	1,428	2,345	1,945
H_3L^9	0,425	0,705	1,458	0,937
H_2L^{10}	0,96	1,497	2,417	2,128

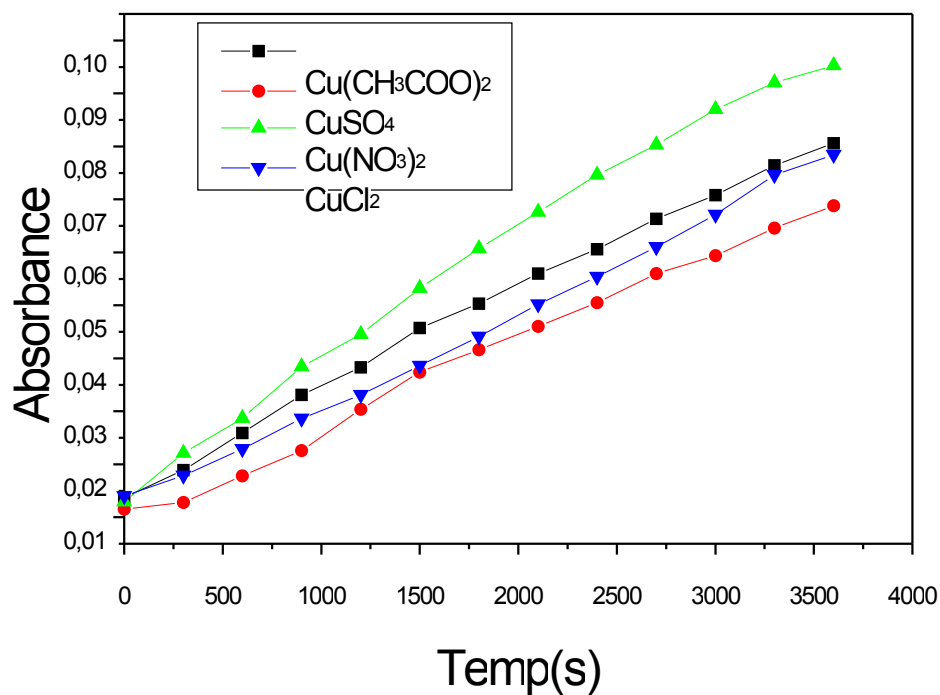


Figure 47 : Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec l'histamine

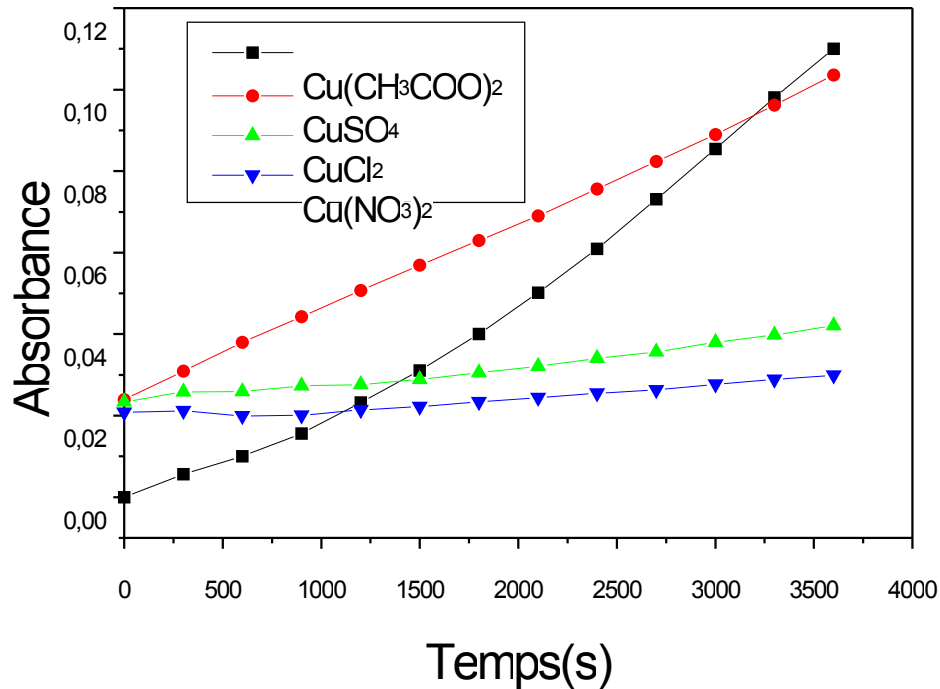


Figure 48 : Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H_2L^2 .

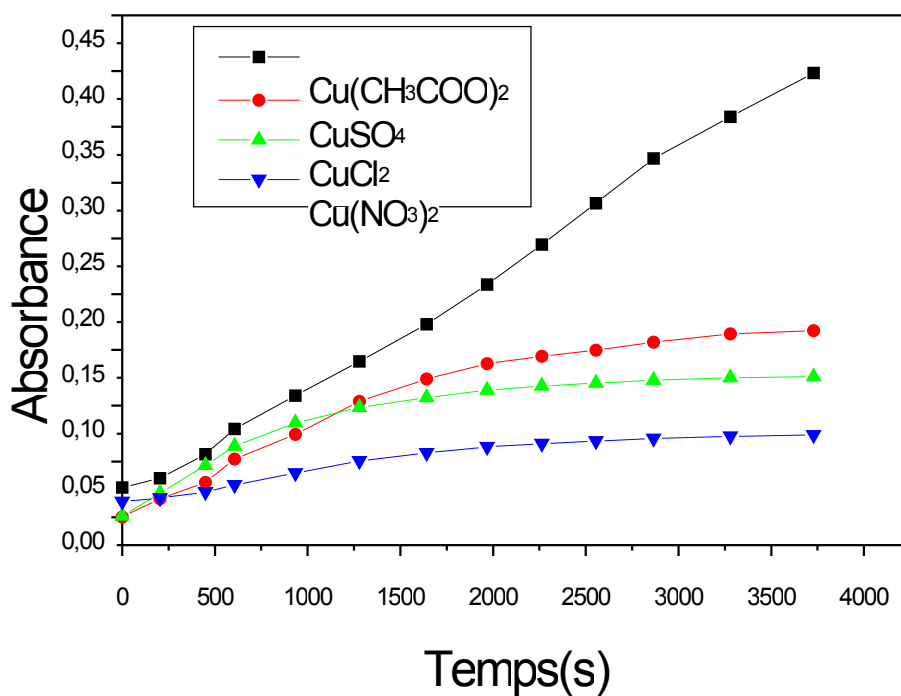


Figure 49 : Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec HL^3 .

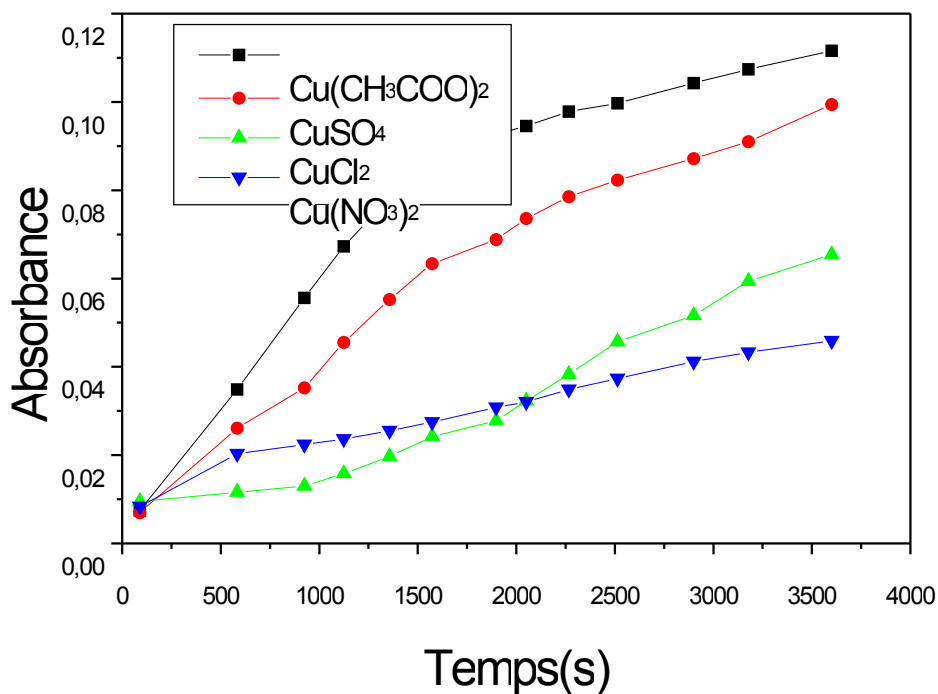


Figure 50 : Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H_2L^4 .

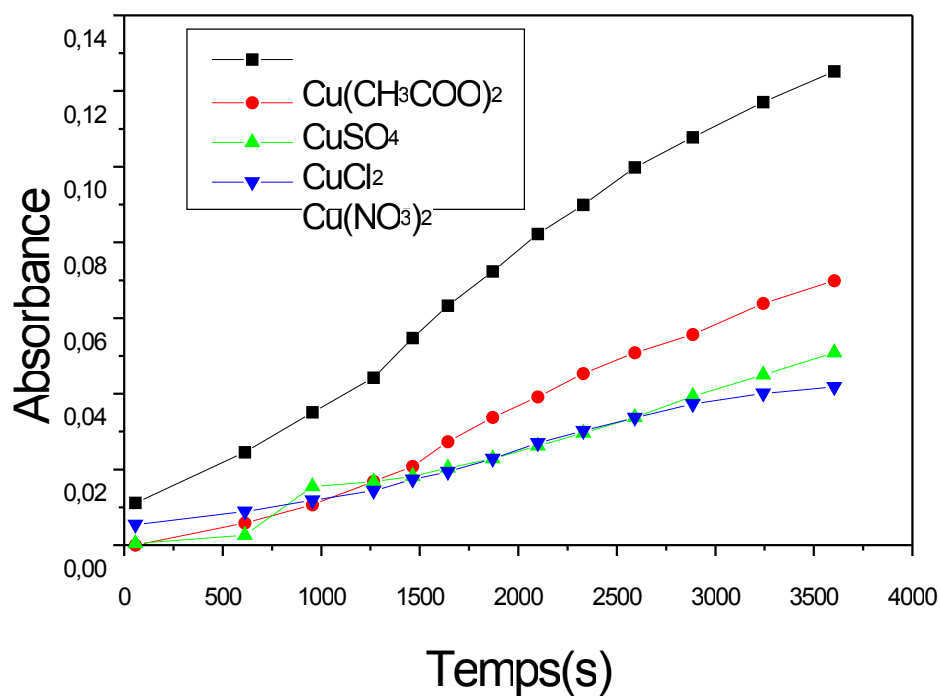


Figure 51 : Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H₂L⁵.

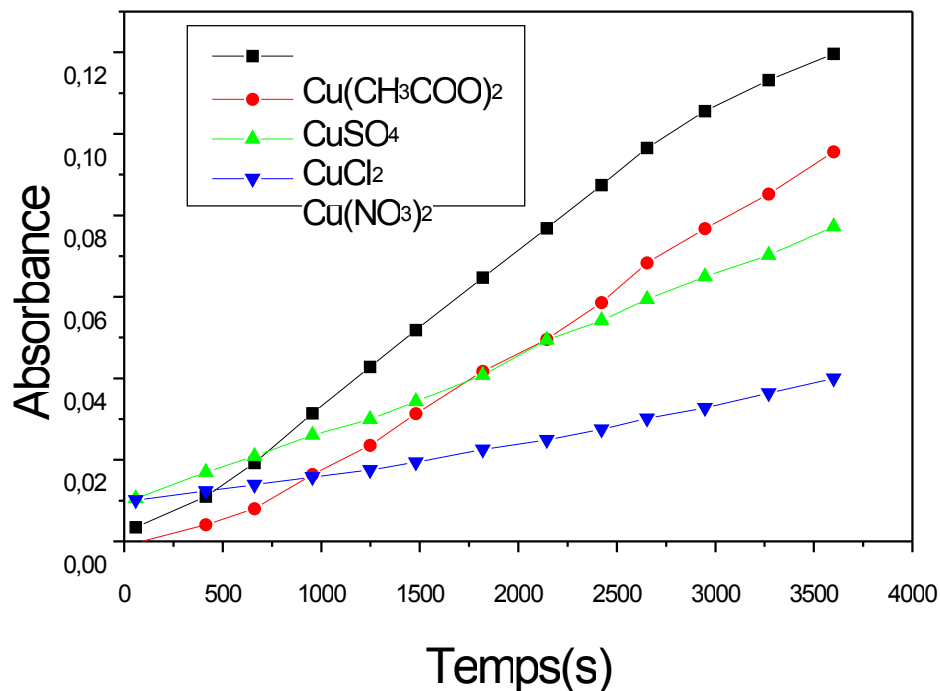


Figure 52 : Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H₃L⁶.

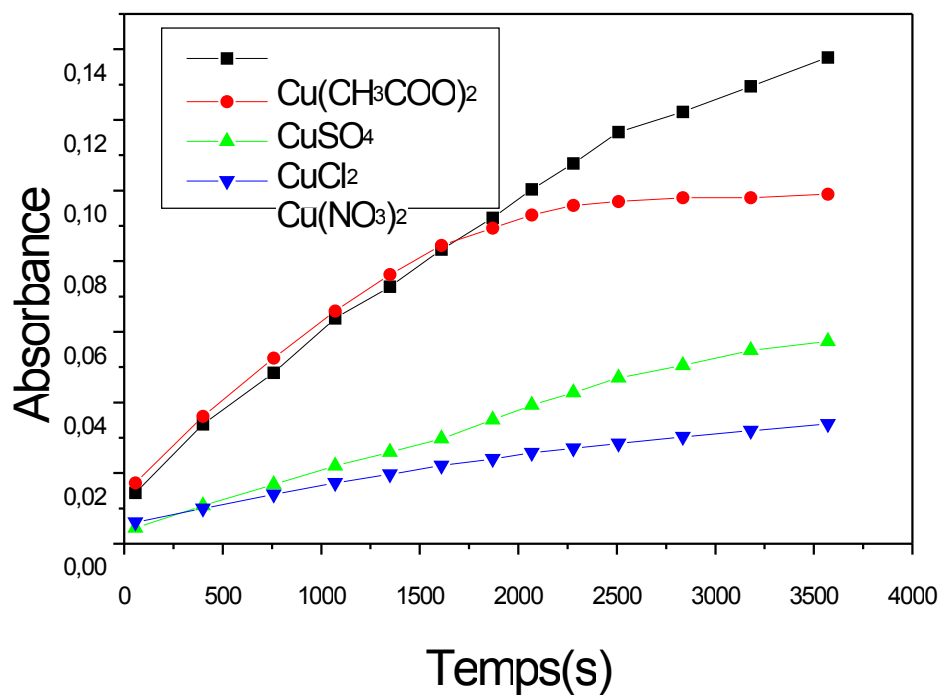


Figure 53 : Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H₂L⁷.

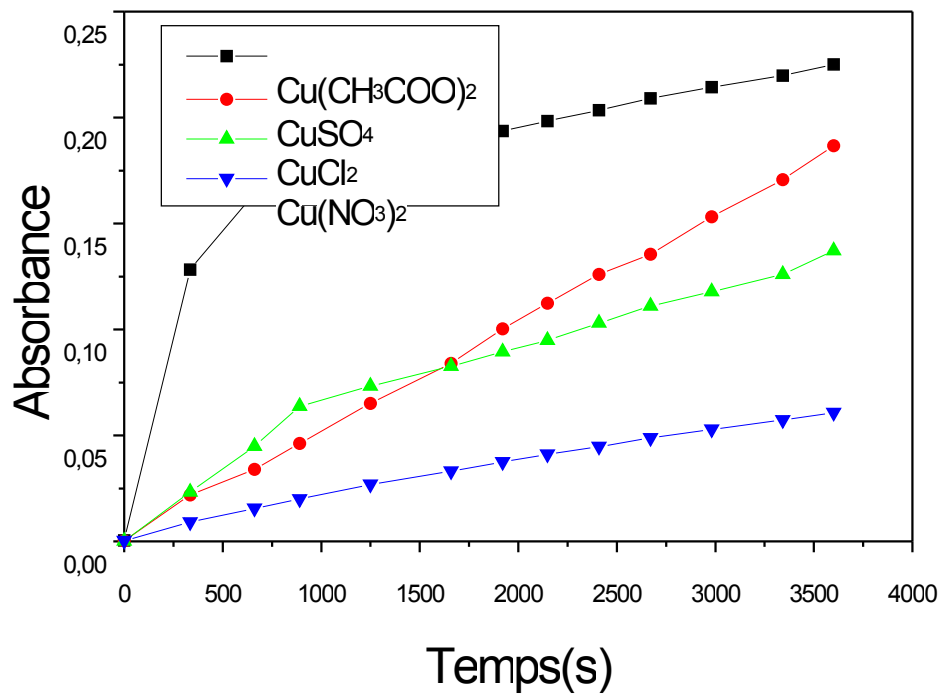


Figure 54 : Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H₃L⁸.

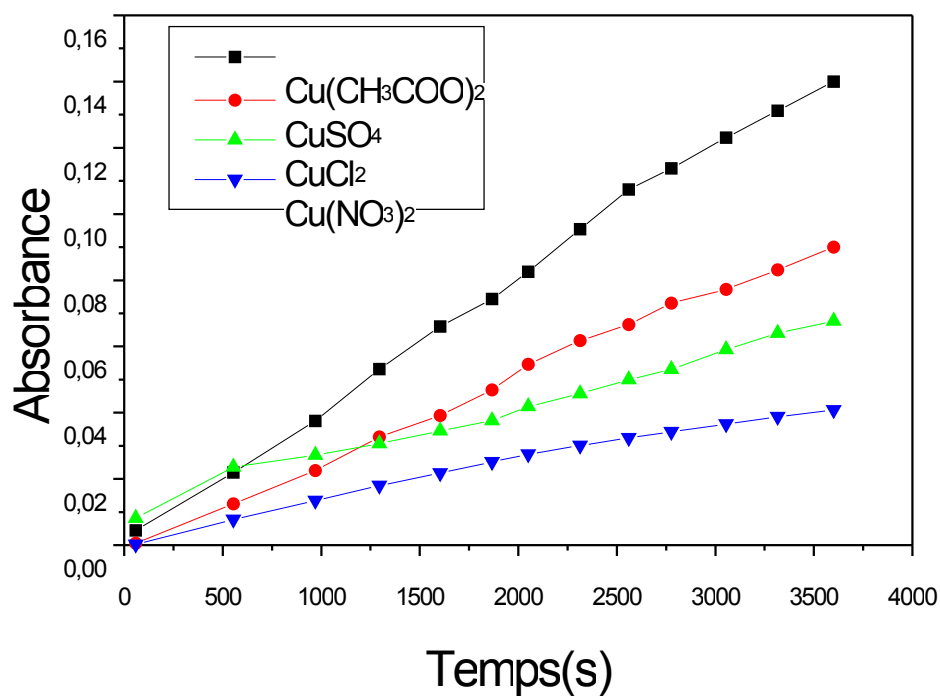


Figure 55 : Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H_3L^9 .

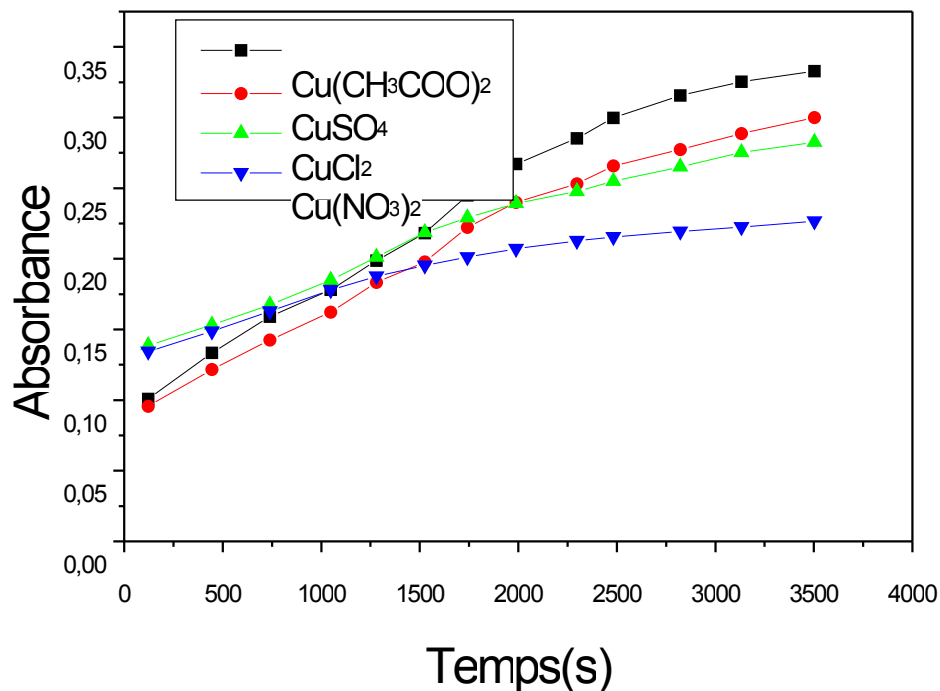


Figure 56 : Oxydation du catechol en presence des complexes formes avec H_2L^{10} .

Un examen des résultats d'activité catalytique des ligands vis-à-vis des différents sels métalliques (**tableau 69**), montre des vitesses d'oxydation de $4,15 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les acétates, $2,128 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les sulfates, $1,497 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les chlorures et $1,079 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour les nitrates. Ces valeurs expliquent l'efficacité de la réaction de catalyse en présence des ions acétates, ce qui est en accord avec la littérature [15].

L'activité catalytique dépend énormément du type de l'anion inorganique. En effet, la nature de l'anion affecte la géométrie des complexes de cuivre [15]. Ce facteur contribue à expliquer la différence de la réactivité des différents complexes dans la réaction d'oxydation du catéchol en O-quinone [16].

Les ions Cl^- et NO_3^- forment des liaisons assez solides avec le cation [18] et posent par conséquent un problème pour la coordination du substrat, ce qui explique la faible activité catalytique de ce type de complexe.

Cependant les ions CH_3COO^- et SO_4^{2-} forment des liaisons relativement faibles avec l'ion métallique par conséquent, le substrat peut aisément se lier au métal en se substituant à l'anion CH_3COO^- faiblement lié.

V-2- ETUDE DE L'EFFET DE LA NATURE DU LIGAND METALLIQUE SUR LA CINETIQUE D'OXYDATION DU CATECHOLE EN O-QUINONE

Dans cette étude, nous voulons faire une comparaison entre l'activité catalytique des complexes de cuivre (II) formés par différents ligands pour le même anion.

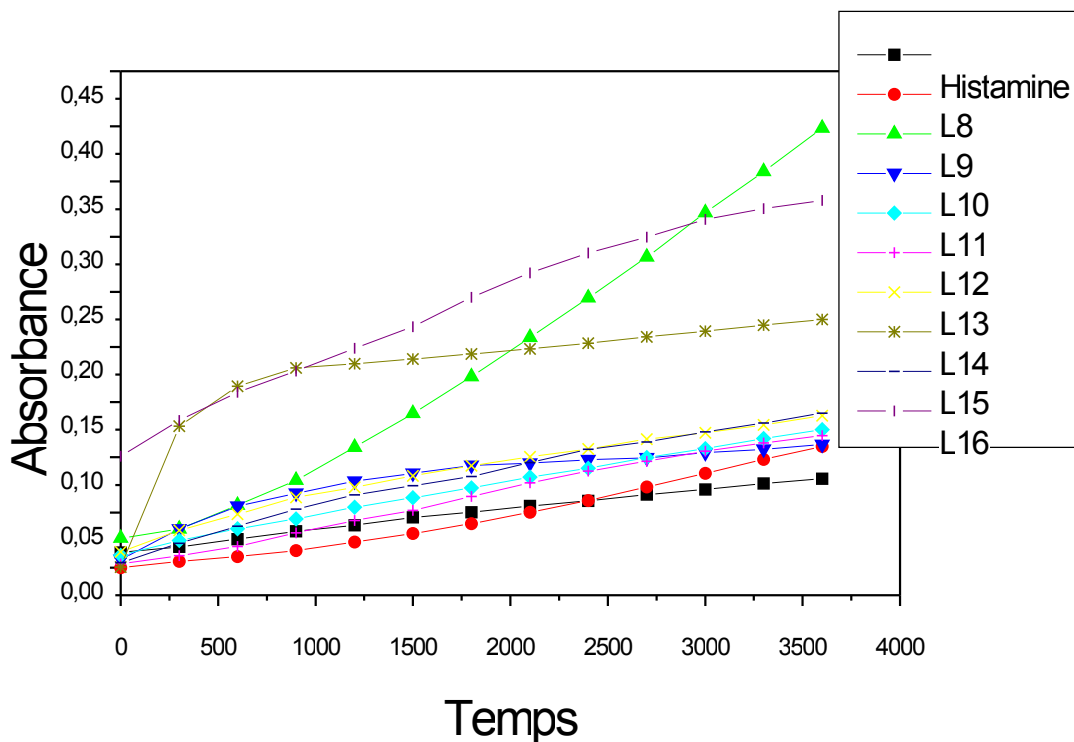


Figure 57 : Oxydation de catéchol en présence de l'acétate.

Selon la nature des ligands, des sels métalliques et des substituants, les dérivés histaminiques peuvent être organisés en deux séries :

a)- H_2L^1 , H_2L^2 , HL^3 , H_2L^4 , H_2L^5 , H_2L^7 et H_2L^{10} .

b)- H_3L^6 , H_3L^8 et H_3L^9 .

V-2-1- Première série

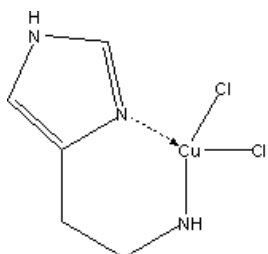
Le pourcentage de la réaction est lié au potentiel redox et au gêne stérique entre le substrat et le complexe [16]. Un retard conséquent de la réactivité est évident si le facteur stérique ou électronique n'est pas favorable.

Les ligands H_2L^2 , H_2L^5 , H_2L^7 et H_2L^{10} , se complexent de façon tridentate avec l'ion cuivre(II), par l'intermédiaire de l'azote imine et l'azote imidazolique. La troisième liaison de coordination s'effectue par l'intermédiaire de l'azote du deuxième cycle imidazolique pour le ligand H_2L^2 et par l'intermédiaire de l'oxygène phénolique pour les ligands H_2L^5 , H_2L^7 et H_2L^{10} .

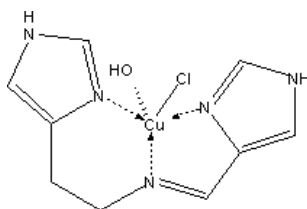
Les ligands H_2L^1 , HL^3 et H_2L^4 se complexent de façon bidentate, par l'intermédiaire

de l'azote imidazolique et l'azote imine pour le ligand HL₃ et par l'intermédiaire des atomes d'oxygène éthoxy et phénolique pour le ligand H₂L⁴.

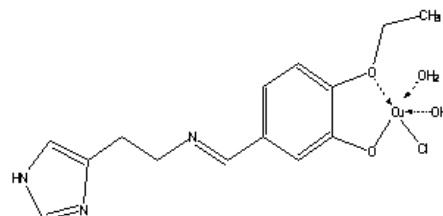
La différence dans les structures des complexes peut expliquer la différence dans les valeurs de l'activité catalytique.



Complexe 1



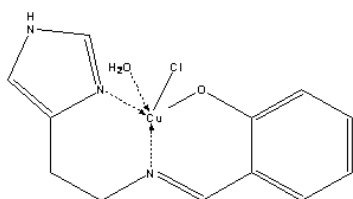
Complexe 2



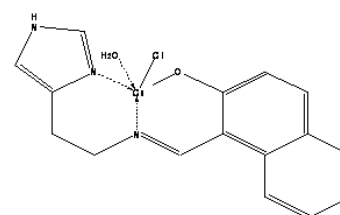
Complexe 4

Les complexes de cuivre(II) avec l'histamine (Complexe 1) et avec le ligand H₂L² (Complexe 2), ont des valeurs d'activités catalytiques équivalentes de 1,146 μmol/l¹/min¹ (Tableau 69). Ces résultats peuvent être interprétés par l'existence d'un même environnement de l'ion métallique et d'un effet stérique similaire dans ces complexes. Cette activité augmente et prend la valeur 1,163 μmol/l¹/min⁻¹ pour le complexe 4 quand l'encombrement stérique diminue (Tableau 69).

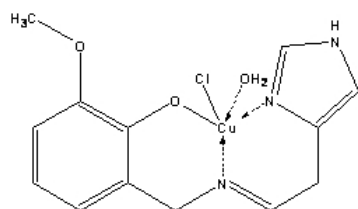
Les complexes 5, 7 et 10, présentent un environnement stérique similaire,



Complexe 5



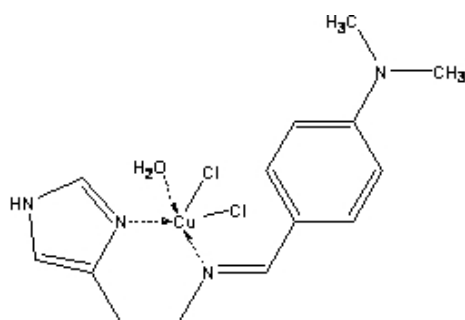
Complexe 7



Complexe 10

Cependant, l'existence de différents effets électroniques dans les trois complexes va impliquer une différence dans les vitesses de réaction (**Tableau 69**). En effet, l'effet donneur d'électrons du groupement méthoxy dans le cas du complexe **10** plus important que celui du complexe **7** et de **5**, active la vitesse de réaction, ce qui permet d'établir le classement d'activité catalytique des complexes: $C10 > C7 > C5$.

Le complexe **3** se distingue des autres complexes par un environnement métallique facilitant l'approche de la catéchol lors de la catalyse.

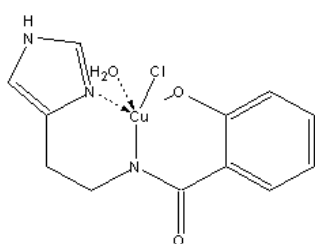


Complexe **3**

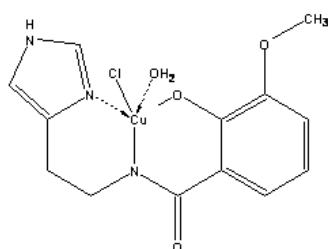
La présence d'un bon groupement donneur d'électrons tel que $N(CH_3)_2$, ajoutée à la conjugaison du noyau phényle et la fonction imine, favorise la réaction d'oxydation.

V-2-2- deuxième série

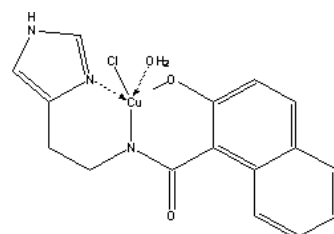
Les ligands H_3L^6 , H_3L^8 et H_3L^9 se coordonnent avec l'ion cuivre(II) de façon tridentate par l'intermédiaire de l'azote imidazolique, l'azote amide et l'oxygène phénolique.



Complexe **6**



Complexe **9**



Complexe **8**

L'activité catalytique du complexe **8** est plus élevée que celle du complexe **9**, que celle du complexe **6** (**Tableau 69**). L'environnement métallique étant le même pour les trois

complexes, la différence dans ces résultats peut être expliquée par l'encombrement stérique du groupement méthoxy dans le cas du complexe **9** par rapport à celui de **8**, en plus de son effet donneur d'électrons qui diminue en présence de la fonction C=O amide, ce qui le classe en deuxième position.

V-3- ETUDE CINÉTIQUE D'OXYDATION DU CATECHOL EN O-QUINONE EN PRÉSENCE DES COMPLEXES PRÉPARÉS À PARTIR DES LIGANDS L1 –L10

La figure (58), montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les 60 premières minutes de la réaction des complexes du cuivre (II) formés avec les ligands H₂L¹ – H₂L¹⁰ tandis que les valeurs d'activités catalytiques sont rassemblées dans le tableau 70.

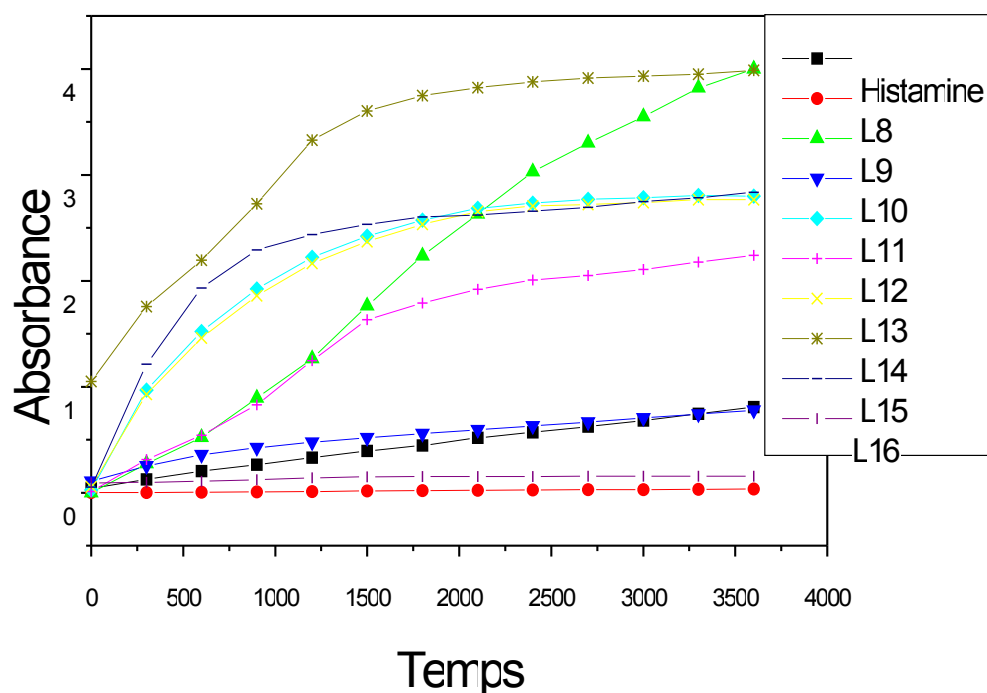


Figure 58 : Oxydation de catéchol en présence des complexes de cuivre(II) formés avec les ligands H₂L¹ – H₂L¹⁰.

Tableau 70 : Activité catalytique en présence des complexes de cuivre(II) formés avec les ligands $H_2L^1 - H_2L^{10}$ (isolés / insitu).

Complexe	a ($\mu\text{mol/l}^1/\text{min}^1$)	a' ($\mu\text{mol/l}^1/\text{min}^1$)	a / a'
	isolés	insitu	
H_2L^1	7,98	1,146	7
H_2L^2	7,90	1,146	6,89
HL^3	41,66	4,15	10
H_2L^4	6,99	1,163	6
H_2L^5	28,89	1,304	22,15
H_3L^6	23,25	1,246	18,65
H_2L^7	28,22	1,434	21,01
H_3L^8	30,59	2,345	13,04
H_3L^9	28,97	1,458	19,86
H_2L^{10}	31,60	2,417	13,07

L'étude cinétique de l'évolution de la vitesse de la réaction de l'oxydation du catéchol en ortho quinone en présence des complexes isolés, montre un classement comparable à celui obtenu en insitu (**Tableau 69**) et une efficacité catalytique multipliée par un facteur allant de 6 pour le complexe avec le ligand H_2L^4 jusqu'à 22,15 pour le complexe avec le ligand HL^3 .

Ce résultat peut être expliqué par l'effet de la quantité du complexe utilisée. En effet, la concentration du complexe préparé est supérieure à celle formée en insitu car le complexe existe au départ, alors que pour le deuxième cas, il se forme au cours du temps. Cependant la différence dans les valeurs est probablement due à un gêne stérique qui diminue l'accessibilité du catéchol au cuivre lors de la réaction d'oxydation.

VI- CONCLUSION

Nous avons conçu et préparé de nouveaux catalyseurs capables de reproduire la réaction enzymatique, en nous inspirant de métallo-enzymes (catalyse biomimétique et bioinspirée). Notre objectif dans ce chapitre était d'évaluer leurs performances catalytiques dans l'oxydation du catéchol.

Deux méthodes distinctes ont été suivies pour faire cette étude :

- En utilisant des complexes de cuivre(II) formés en insitu, ce qui nous a permis de varier plus facilement la nature des ligands et des anions.
- En utilisant des complexes de cuivre(II) isolés.

Les résultats obtenus montrent que nos complexes présentent une activité catalytique dans l'oxydation du catéchol dans des conditions très douces à une température de 25°C en utilisant comme oxydant l'oxygène de l'air.

L'activité catalytique de nos complexes dépend de plusieurs facteurs :

- a)- La structure des ligands et complexes qui est un facteur déterminant pour l'approche de la catéchol dans l'étape de formation de ponts avec les centres de cuivre. Un environnement encombrant défavorise l'approche du substrat et par suite diminue la vitesse de catalyse.
- b)- La nature du contre-ion joue un rôle très important dans l'activité catalytique des complexes, les anions qui se lient fortement avec le cuivre ne peuvent pas être déplacés facilement par le substrat, ce qui diminue l'activité catalytique.

L'activité catalytique de nos complexes synthétisés est meilleure que celle préparés en insitu qui atteint un facteur de 31,60 $\mu\text{mol/l}^1/\text{min}^1$ qui est du à la concentration et la pureté des complexes. La formation de sous-produits dans le cas des complexes in situ, peut désactiver le catalyseur et implquer une diminution de la performance catalytique.

L'ensemble des résultats obtenus représente une contribution à la compréhension du fonctionnement des systèmes cuivriques en catalyse d'oxydation du catéchol. Nous avons étudié la capacité de nos catalyseurs à participer à l'oxydation du catéchol en 0-quinone pour mettre en évidence la relation structure-activité. La différence d'activité observée au cours de la réaction

d'oxydation peut s'expliquer par la structure des complexes qui est un facteur déterminant dans l'accès du substrat et de l'oxygène au site actif, mais elle exige encore des études complémentaires qui ne font pas partie de cette étude.

Nos résultats démontrent la viabilité de notre approche et confirment que les complexes à cuivre ont un avenir prometteur dans le domaine de la catalyse biomimétique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W.P. Jencks, catalysis in chemistry and enzymology, Mc GrawHill, 1969.
- [2] J.A. IBERS, R.H. HOLM, Science (Washington). 209 (1980) 233.
- [3] W. Kaim, B. Schwederski, Bioinorganic Chemistry: Inorganic Element in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide, Wiley, Sussex, Chapter 9 (1991) 185.
- [4] R. H. Hoim, P. Kennepohl, E. I. Solomon, Chem. Rev. 96 (1996) 2239.
- [5] P. L. Holland, W.B. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 7270.
- [6] S. Knoblauch, R. Benedix, M. Ecke, T. Gelbrich, J. Sieler, F. Somoza, H. Henning, Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 1393.
- [7] A. R. Amundsen, J. Whelan, B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc, 99 (1977) 6730.
- [8] D. E. Fenton; Biocoordination, Chemistry, Oxford, Oxford, Chapter 5 (1995) 45.
- [9] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, Chem. Rev. 96 (1996) 2563.
- [10] N. Kitajima, Y. Moro-oka. Chem. Rev., 94 (1994) 737.
- [11] C. Eicken, F. Zippel, K. Büldt-Karentzopoulos, B. Krebs. FEBS Lett. 436 (1998) 293.
- [12] R. Than, A. A. Feldman, B. Krebs. coord, Chem. rev. 182 (1999) 211.
- [13] N. Osichi, Y. Nishida, K. I. da, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980) 2847.
- [14] C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs. Acc. Chem. Res. 35 (2002) 183.
- [15] I. Bouabdellah, R. Touzani, I. Ziane, A. Ramdani. Catalysis Communications. 8 (2007) 707.
- [16] M. El Kodadi, F. Malek, R. Touzani, A. Ramdani. Catalysis Communications 9 (2008) 966-969.
- [17] N. Boussalaha, R. Touzanib, I. Bouabdallah, S. El Kadirib, S. Ghalem. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 306 (2009) 113–117.

- [18] A. Neves, L. M. Rossi, J. A. Bortoluzzi, W. H. Mangrich, and R. J. Werner. *Chem. Soc.*, 12 (2001) 747.
- [19] A. R. David, E. M. Arthur, *J. Mol. Catal. A Chem.* 106 (1996) 211.
- [20] V. Marappan, M. Ramasamy, P. Mallayan, *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 1032.
- [21] M. Jhumpa, M. Rabindranath, *Inorg. Chim. Acta.* 337 (2002) 429.
- [22] G. Patrick, H. Paul, L. Martin, L. S. Anthony, J. Reedijk. *J. Inorg. Chim. Acta.* 351 (2003) 319.
- [23] M. R. Malachowski, M.G. Davidson, J.N. Hoffman, *Inorg. Chem. Acta.* 157 (1989) 91.
- [24] M. Mendoza-Quijano, G. Ferrer-Sueta, M. Flores-Álamo, N. Aliaga-Alcalde, V. Gómez-Vidales, V. M. Ugalde-Saldívar et L. Gasque. *Dalton Trans.* 41 (2012) 4985.
- [25] Malachowski, M. R., Dorsey, B., Sackett, J. G, Kelly, R. S., Ferko, A. L., Hardin, R. N., *Inorg. Chim. Acta.* 249 (1996) 85.

I- Introduction

Les activités antioxydantes constituent la base de nombreuses applications de l'industrie pharmaceutique, et la thérapie naturelle [1-2]. En effet, les antioxydants sont considérés comme des nutraceutiques importantes pour la santé humaine [3].

Les antioxydants sont des composés qui neutralisent chimiquement les produits actifs du métabolisme, tels que les radicaux libres qui peuvent endommager le corps [4]. Les radicaux libres dus aux polluants environnementaux, les radiations, les produits chimiques, les toxines, les aliments frits et épicés ainsi que le stress physique, causent des changements dans l'expression des gènes et induisent des protéines anormales [5].

Notre organisme possède des systèmes de défense antioxydants contre ces radicaux libres. Certains sont endogènes, alors que d'autres sont obtenus à partir de molécules apportées par l'alimentation (exogènes).

Le système endogène est formé par des enzymes qui agissent en synergie, à savoir la glutathion peroxydase, la catalase (CAT) et la superoxyde dismutase (SOD). En effet, la SOD transforme le superoxyde en peroxyde d'hydrogène tandis que la catalase métabolise ce dernier en une molécule d'eau et une autre d'oxygène.

Les antioxydants naturels peuvent protéger le corps humain contre les radicaux libres et retardent le progrès de nombreuses maladies chroniques ainsi que le rancissement oxydatif des lipides dans les aliments [6].

Il est bien connu que les radicaux libres causent l'auto-oxydation des lipides insaturés dans les aliments. En outre, les antioxydants interrompent la chaîne d'oxydation causée par les radicaux libres en produisant l'hydrogène à partir des groupes phénoliques hydroxylés, ce qui forme des radicaux libres stables, qui ne déclenchent, ni provoquent aucune nouvelle oxydation des lipides [7].

Notre système endogène de défense se trouve parfois incapable de réduire toutes les espèces réactives. Pour diminuer ces dommages oxydatifs, notre organisme a alors besoin d'une alimentation riche en antioxydants exogènes.

Les molécules antioxydantes appartenant à plusieurs familles de métabolites secondaires sont capables d'atténuer la toxicité des radicaux libres grâce à leur potentiel antioxydant [8]. Les meilleurs antioxydants exogènes sont la vitamine E, la vitamine C, les caroténoïdes et les polyphénols.

De ce fait, les chercheurs se sont intéressés ces dernières années, à des antioxydants naturels, notamment ceux issus des plantes pour lutter contre le stress oxydant. Ce dernier cause des dommages sur les molécules biologiques (ADN, lipides, protéines ...). L'accumulation de ces dégâts est à l'origine de pathologies telles les maladies cardiovasculaires, le vieillissement, le cancer, l'inflammation, les maladies neurodégénératives.

Les antioxydants sont aussi beaucoup utilisés par l'industrie comme conservateurs pour les aliments, les cosmétiques, ou encore pour préserver le caoutchouc ou l'essence, et encore dans l'industrie teinturerie - par exemple pour éviter l'oxydation des colorants au soufre ou des colorants de cuve lors de la teinture.

Le potentiel antioxydant d'un composé peut être déterminé sur la base de son activité de piégeage d'un radical libre et stable contenant un électron célibataire dans sa structure : 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl (DPPH) tel que décrit par Sadhu et al [7-10, 11].

Dans ce chapitre, l'activité antioxydante des ligands imidazoliques synthétisés au sein de notre laboratoire a été déterminée en utilisant le système 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl (DPPH). Les antioxydants réagissent avec le radical libre stable 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl (couleur violet foncé) et le convertit en 1,1-diphényl-2-picrylhydrazine incolore. Le degré de décoloration indique le potentiel de piégeage des radicaux libres de l'échantillon / antioxydant. Il a été constaté que les antioxydants tels que la cystéine, glutathion, acide ascorbique, tocophérol, et les composés polyhydroxy-aromatiques (hydroquinone, pyrogallol, etc) réduisent et décolorent le DPPH par leur capacité donatrice d'hydrogène [12].

II- GENERALITES SUR LES ANTIOXYDANTS

II-1- Définition

Un antioxydant est une molécule qui diminue ou empêche l'[oxydation](#) d'autres substances chimiques.

Bien que les réactions d'oxydation soient nécessaires à la vie, elles peuvent aussi être destructrices : les plantes et les animaux utilisent et produisent de nombreux antioxydants pour se protéger, tels le [glutathion](#), la [vitamine C](#) et la [vitamine E](#), ou des [enzymes](#) comme la [catalase](#), la [superoxyde dismutase](#) et certaines [peroxydases](#). Une déficience ou une absence de production d'enzymes antioxydantes entraîne un [stress oxydatif](#) pouvant endommager ou détruire les [cellules](#). De même, notre organisme est capable de produire, à partir de l'acide aminé [cystéine](#), un antioxydant puissant, l'acide alpha-lipoïque, encore appelé [lipoate](#).

D'un point de vue chimique, un antioxydant n'est qu'un composé réducteur : il va donc pouvoir réagir avec un oxydant pour le neutraliser. Les antioxydants vont ainsi réduire les radicaux libres si dangereux pour l'organisme en raison de leur pouvoir oxydant très élevé. Ainsi, les antioxydants présents dans les aliments protègent les molécules organiques, par exemple les graisses ou l'ADN, de l'oxydation et semblent jouer un rôle protecteur contre la cancérogenèse.

II-2- Antioxydants naturels

Deux catégories différentes d'antioxydants naturels peuvent être distinguées. Premièrement, un certain nombre d'enzymes issu des protéines tels que, la superoxyde dismutase (SOD), le glutathion peroxydase, et d'autres nutriments et constituants de l'organisme. Le second groupe est obtenu à partir de l'alimentation; l'acide ascorbique (vitamine C), le tocophérol (vitamine E), et les caroténoïdes, sont les antioxydants naturels les plus répandus et les plus efficaces qui ont de nombreuses vertus : anti-rides, ils préviennent aussi le vieillissement cérébral, les risques de maladies cardio-vasculaires et de cancer. Ces antioxydants doivent être consommés quotidiennement.

Il est à noter que de nombreuses études ont mis en évidence des composés antioxydants dans divers végétaux : les tanins (dans le cacao, le café, le thé, etc.) [13, 14,15], le gingembre [16], le romarin [17], etc

II-3- Antioxydants synthétiques

Les antioxydants synthétiques ont fait leur apparition, en raison de leur efficacité accrue. Ils sont utilisés dans l'industrie alimentaire lors de la conservation des aliments.

Ces antioxydants créés en laboratoire, comprennent Butylhydroxytoluène (BHT), Butylhydroxyanisole (BHA) [18] (le plus couramment utilisées).

La dangerosité de ces produits synthétiques pour la santé n'est plus à démontrer. Le BHA est également utilisé en tant qu'agent moussant, dans la fabrication d'emballages alimentaires, cosmétiques, produits en caoutchouc, et de produits pétroliers...

Dans sa forme pure, le BHT est très soluble dans les graisses, permettant aux fabricants de le mélanger dans la nourriture pour chiens. Elle est produite de telle sorte que les consommateurs ne pourront remarquer l'apparence.

Ils sont chimiquement similaire à la vitamine E et sont souvent utilisés outre atlantique en combinaison avec les aliments pour chiens parce qu'ils travaillent bien ensemble et sont très stables à haute température.

II-4- Radicaux libres et le mécanisme d'action des antioxydants

II-4-1- Radicaux libres

La chaîne respiratoire est une succession de phénomènes d'oxydoréduction au cours desquels il existe des transferts d'électrons. Ces électrons peuvent réagir avec une molécule avoisinante pour aboutir à la formation d'un radical libre.

Les radicaux libres sont des espèces chimiques, atomiques ou moléculaires, contenant un ou plusieurs électron(s) libre(s) dans leurs couches externes [19]. Cet état leur confère une instabilité énergétique et cinétique. Ils peuvent se former quand l'oxygène interagit avec certaines molécules.

Les radicaux libres sont très instables et réagissent rapidement avec d'autres composants, essayant de capturer l'électron nécessaire pour acquérir la stabilité. Une réaction en chaîne débute

lorsqu'un radical libre attaque la molécule stable la plus proche en lui arrachant un électron, et la molécule attaquée devient alors elle-même un radical libre. Leur principal danger vient des dommages qu'ils peuvent provoquer lorsqu'ils réagissent avec les composants cellulaires importants, tels que l'ADN ou la membrane cellulaire.

Suite à une exposition aux radicaux libres, il peut se produire une prolifération (multiplication anormale) des cellules, entraînant un cancer, un dysfonctionnement cellulaire ou la mort des cellules. Ces radicaux libres sont la cause d'importants dégâts oxydants dans tous les systèmes vivants et interviennent dans les mécanismes de développement de l'artériosclérose, de la cataracte et de l'hypertension [20, 21].

II-4-2- Mécanisme d'action des antioxydants

Le piégeage des radicaux libres est un mécanisme d'action possible des composés antioxydants [22-24]. Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 fait partie des EOR, il est formé par réduction de l'oxygène. Il cause la peroxydation des lipides et des dommages oxydatifs de l'ADN dans les cellules [25-26].

En outre, des niveaux élevés d'EOR comme le superoxyde (O_2^{\cdot}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sont observés dans différentes cellules cancéreuses [27]. Les antioxydants de faible poids moléculaire sont considérés comme des agents de protection pour réduire les dommages oxydatifs dans le corps humain, quand les mécanismes enzymatiques internes ne sont pas suffisamment efficaces [28].

Chez l'homme, et à l'état physiologique, il existe un équilibre entre la production des radicaux libres et les systèmes de défense antioxydants. Dans certaines conditions, il apparaît un déséquilibre provoqué par une production excessive de radicaux libres ou par une diminution des défenses antioxydantes, on parle alors de stress oxydant.

Ce dernier réfère à une perturbation dans la balance métabolique cellulaire durant laquelle, la génération d'oxydants accable le système de défense antioxydant, ce qui résulte en l'accumulation de radicaux libres causant des dommages oxydatifs aux macromolécules du tissu hôte [29].

Les antioxydants ont un rôle de lutte contre ce stress en entraînant la neutralisation des radicaux libres. Ils sont susceptibles de céder un hydrogène au radical libre. Après la réaction d'oxydation, l'antioxydant est transformé en un radical qui doit être suffisamment stable pour inhiber la formation d'un autre radical et arrêter la propagation de la chaîne radicalaire. Il doit ensuite évoluer vers un composé d'oxydation stable, ce qui conduit à la consommation de l'antioxydant [13, 29].

III- RESULTATSET DISCUSSION

III-1- Activité antioxydante

Le radical 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl (DPPH) a été utilisé pour évaluer l'activité antioxydante des extraits des ligands dérivés des imidazoles. En raison de son électron impair, le DPPH montre une forte bande d'absorption à 517 nm (dans l'éthanol), sa solution est de couleur violette [30]. Cette couleur est modifiée en jaune en présence d'un piègeur qui réduit le 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl en 1,1-diphényl-2-picrylhydrazine.

L'activité antioxydante des ligands imidazoliques vis-à-vis du radical DPPH a été évaluée à l'aide d'un spectrophotomètre à UV visible de type SHIMADZU-1650 PC en suivant la réduction de ce radical qui s'accompagne par son passage de la couleur violette à la couleur jaune (Fig. 59).

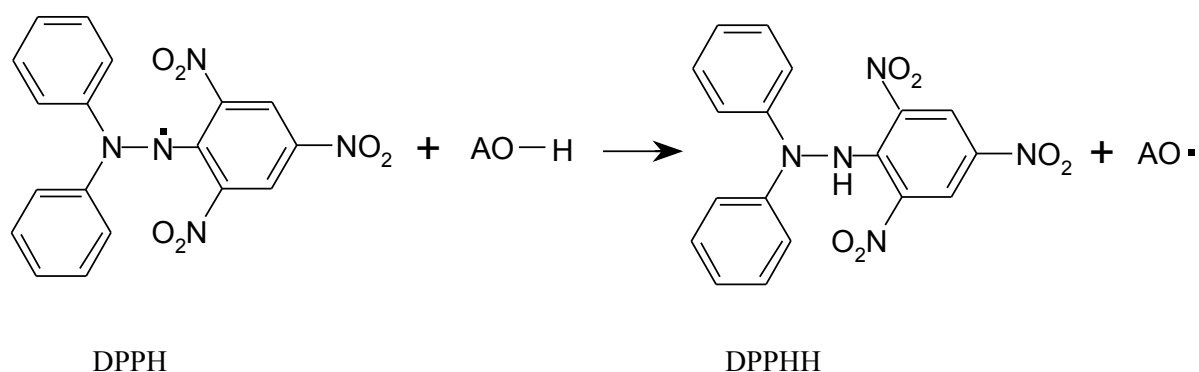


Figure 59 : Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH.

La méthode utilisée est celle de Hatano et al [31] :

La solution de DPPH est préparée par solubilisation de 2 mg de DPPH dans 100 ml d'éthanol.

L'acide ascorbique (Vitamine C) est utilisé comme contrôle positif (standard) : 8-80 mg/L. Dans chaque cas, 100 µL sont ajoutés à 3,9 ml de la solution précédente de DPPH à différentes concentrations. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant 30 min, et la décoloration par rapport au contrôle contenant uniquement la solution de DPPH est mesurée à 517 nm.

L'activité antioxydante est calculée selon l'équation suivante :

$$\% \text{ d'activité antioxydante} = \frac{[\text{Abs}_{517} \text{ contrôle} - \text{Abs}_{517} \text{ échantillon}]}{\text{Abs}_{517} \text{ contrôle}} \times 100$$

Les valeurs d'IC₅₀ (concentration inhibitrice à 50%) sont déterminées à partir de la courbe [% inhibition = f(concentrations)].

Tableau 71 : L'activité antioxydante des ligands histaminiques à différentes concentrations.

Echantillons	0,125(µg/L)	0,25(µg/L)	0,5(µg/L)	1(µg/L)	IC ₅₀ (µg/L)
Acide ascorbique	23,80	42,25	57,14	74,82	0,47
H ₂ L ²	40,25	62,01	64,21	74,51	0,14
HL ³	42,5	51,25	57,5	63	0,25
H ₂ L ⁴	40	47	53	62	0,48
H ₂ L ⁵	47,75	50,75	57	66,75	0,22
H ₃ L ⁶	36,25	51,25	56,75	66,75	0,38

H ₂ L ₇	49,25	58,5	63	69,25	0,13
H ₃ L ⁸	37	50,25	57	61,5	0,24
H ₃ L ⁹	50,25	54,5	58,75	66,75	0,08
H ₂ L ¹⁰	50,75	59,5	65,25	69,5	0,07
H ₂ L ¹	32,75	44,25	49,5	54,5	0,7

Les valeurs exprimées sont au moyen de trois mesures effectuées en parallèle.

L'activité antioxydante des ligands histaminiques étudiés a été déterminée par le système de test au DPPH.

Le tableau 71 montre l'activité de piégeage des radicaux libres DPPH, exprimée en pourcentage, causée par différentes concentrations des ligands histaminiques et de l'acide ascorbique (témoin positif).

L'activité antioxydante des ligands histaminiques augmente avec la concentration. Ceci s'explique par le fait que l'antioxydant donne un hydrogène au DPPH qui transforme la couleur violette en jaune et absorbe moins la lumière. Plus la concentration d'antioxydant est élevée plus le DPPH est réduit, donc moins il absorbe la lumière qui le traverse.

Pour nos ligands histaminiques, on note des activités antioxydantes comparables à celles obtenues pour l'acide ascorbique (notre contrôle positif).

L'activité la plus forte est celle de H₂L² ; par contre l'activité la plus faible est celle de l'histamine ; Ceci peut être attribué au fait que l'histamine ne contient pas des fonctions phénoliques.

En plus, l'activité de piégeage des radicaux libres est généralement présentée par la valeur IC₅₀. Les concentrations de l'antioxydant fournissant 50% d'inhibition de DPPH dans la solution d'essai (IC₅₀) ont été calculées et présentées dans le tableau 71. À noter que le pouvoir antioxydant

d'un composé est d'autant plus élevé que son IC50 est petit. Exemple : l'activité la plus faible est celle de l'histamine 54,5% qui a un IC50 de 0,7 μ g/L (c'est IC50 le plus grand) ; par contre les autres ligands ont des IC50 plus faibles ce qui implique des pourcentages de réduction plus élevés.

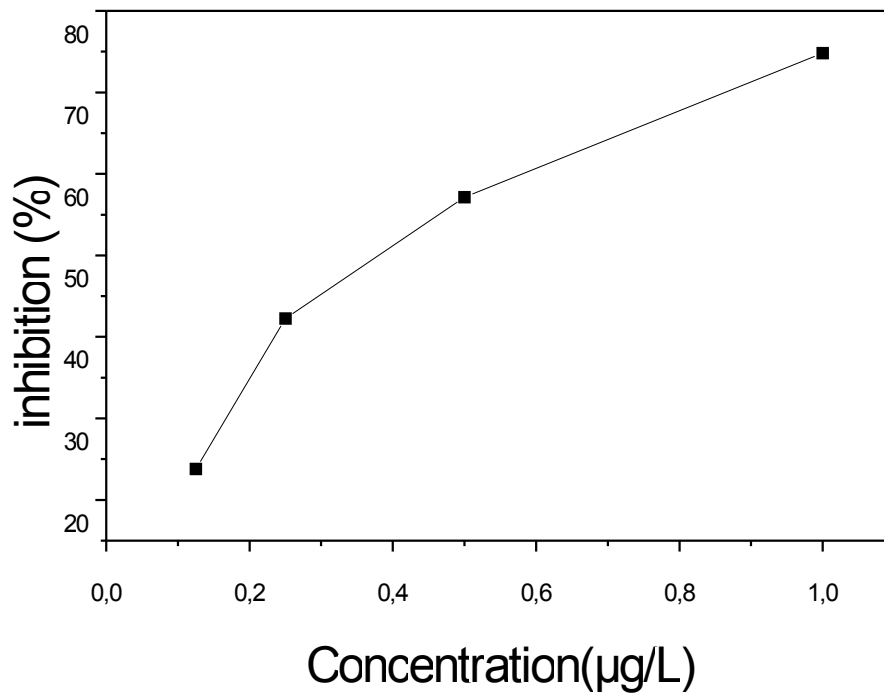


Figure 60 : Pouvoir antioxydant de l'acide ascorbique (Vitamine C),

Lecture de DO après 30 min d'incubation.

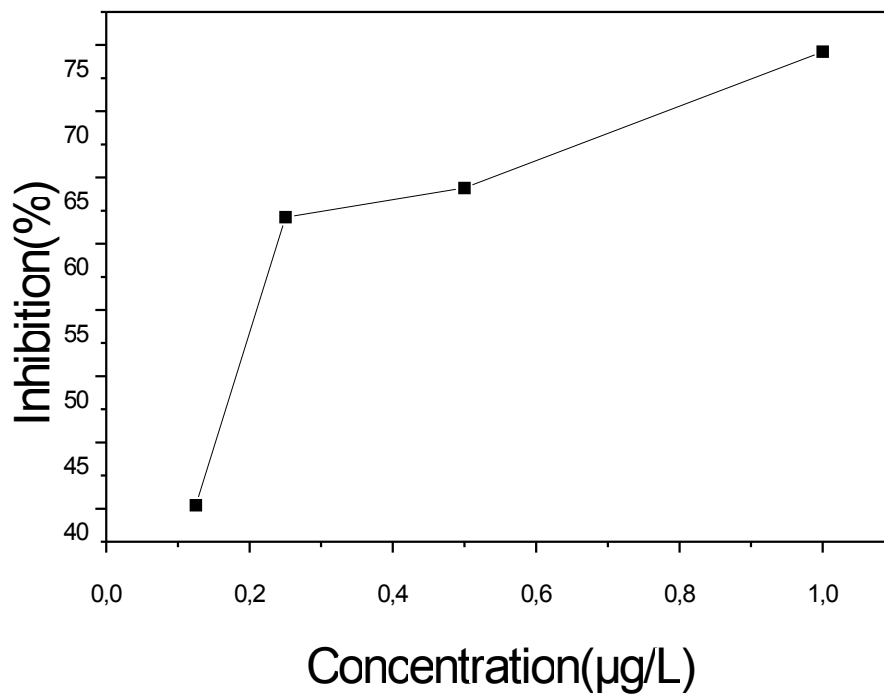


Figure 61 : Pouvoir antioxydant de H₂L²

Lecture de DO après 30 min d'incubation.

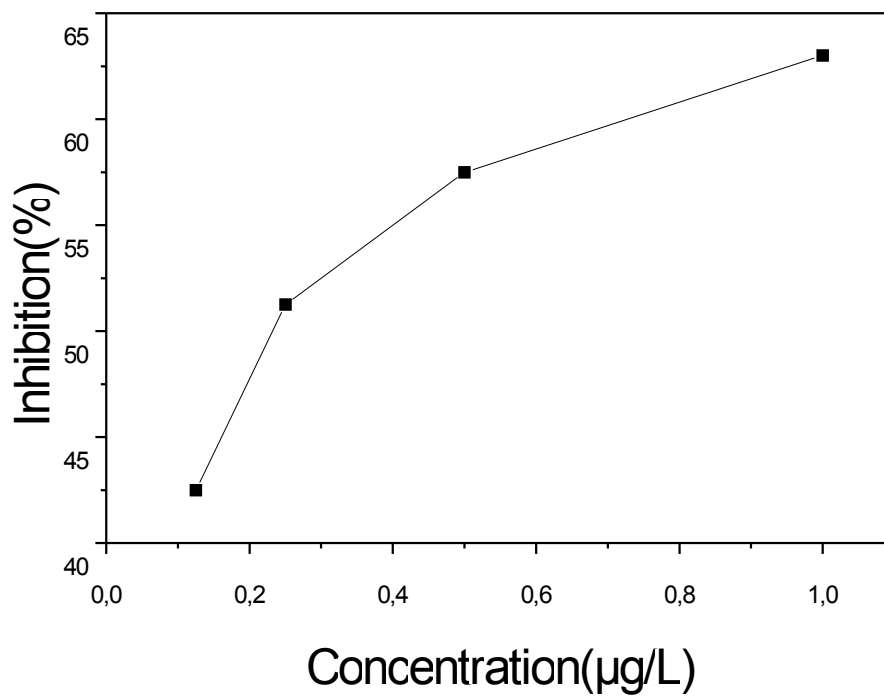


Figure 62 : Pouvoir antioxydant de HL₃,
lecture de DO après 30 min d'incubation.

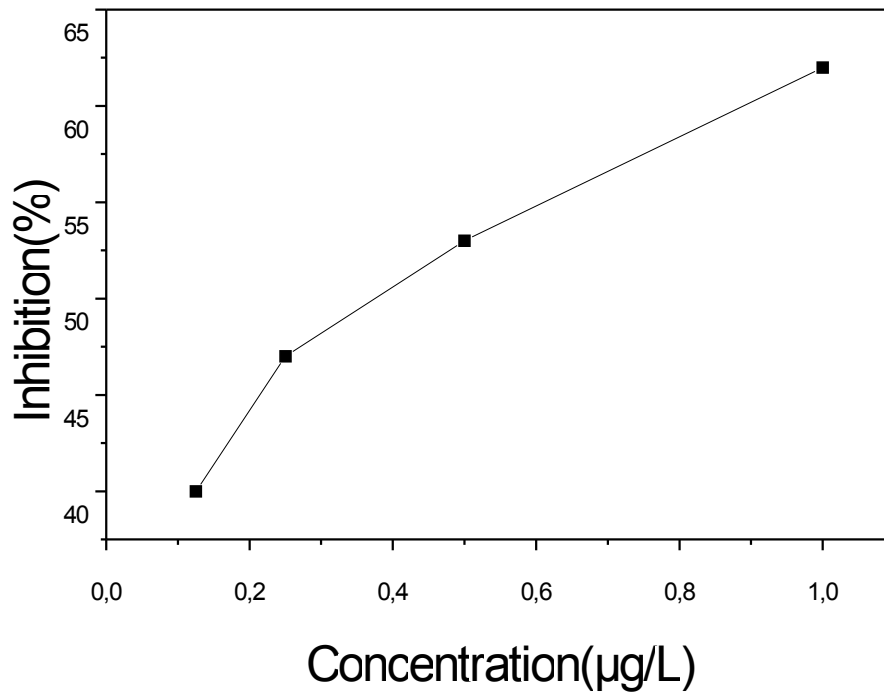


Figure 63: Pouvoir antioxydant de H₂L⁴,
lecture de DO après 30 min d'incubation.

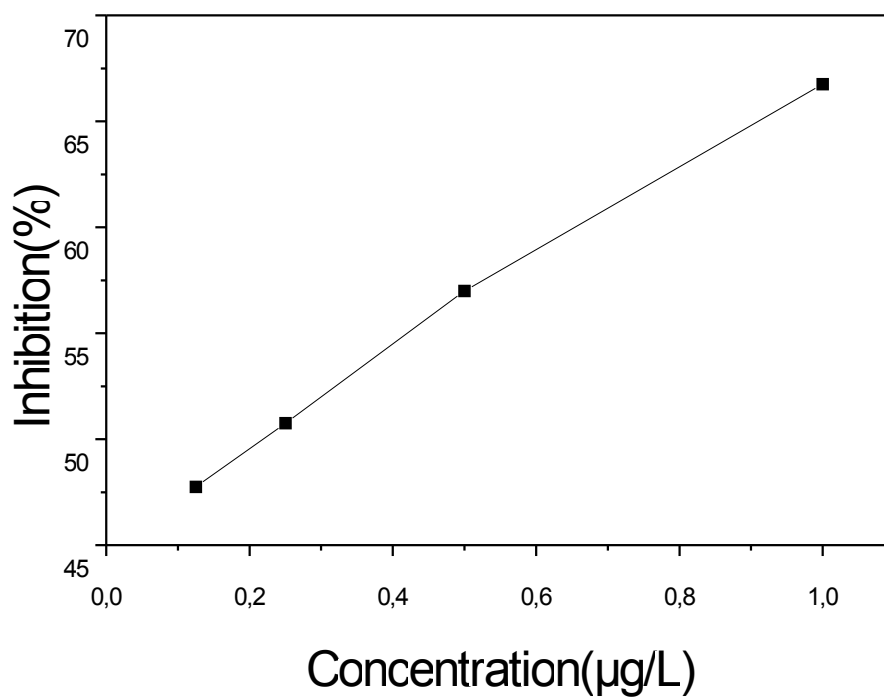


Figure 64: Pouvoir antioxydant de H₂L⁵,
lecture de DO après 30 min d'incubation.

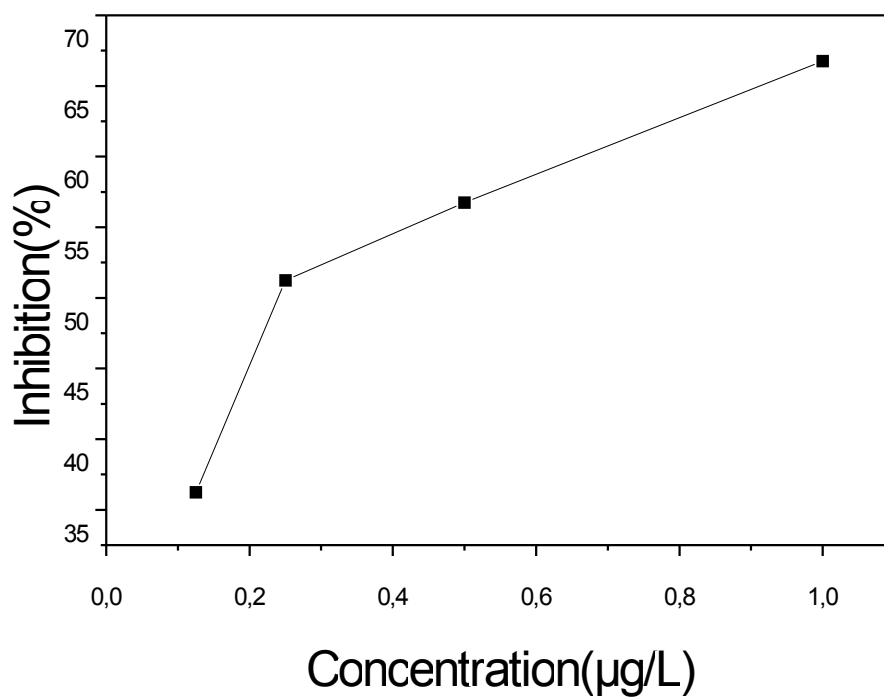


Figure 65: Pouvoir antioxydant de H₃L⁶,

lecture de DO après 30 min d'incubation.

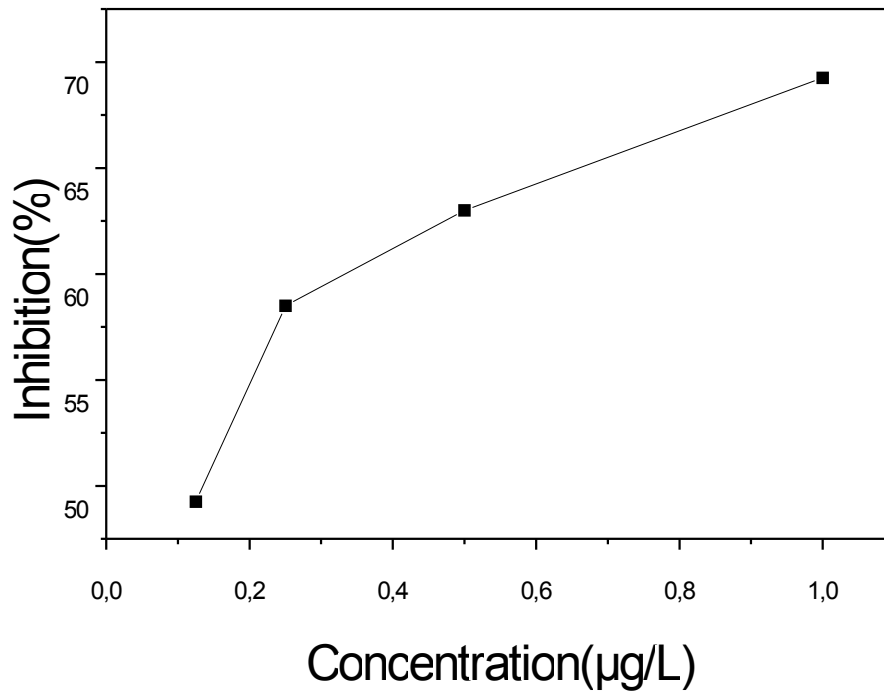


Figure 66: Pouvoir antioxydant de H₂L₇,
lecture de DO après 30 min d'incubation.

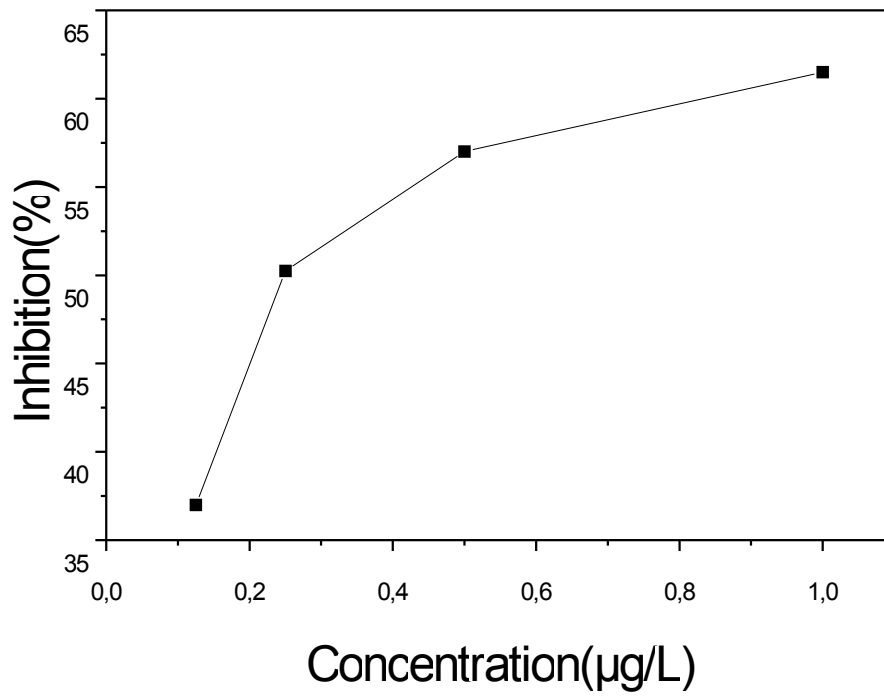


Figure 67: Pouvoir antioxydant de H₃L⁸,
lecture de DO après 30 min d'incubation.

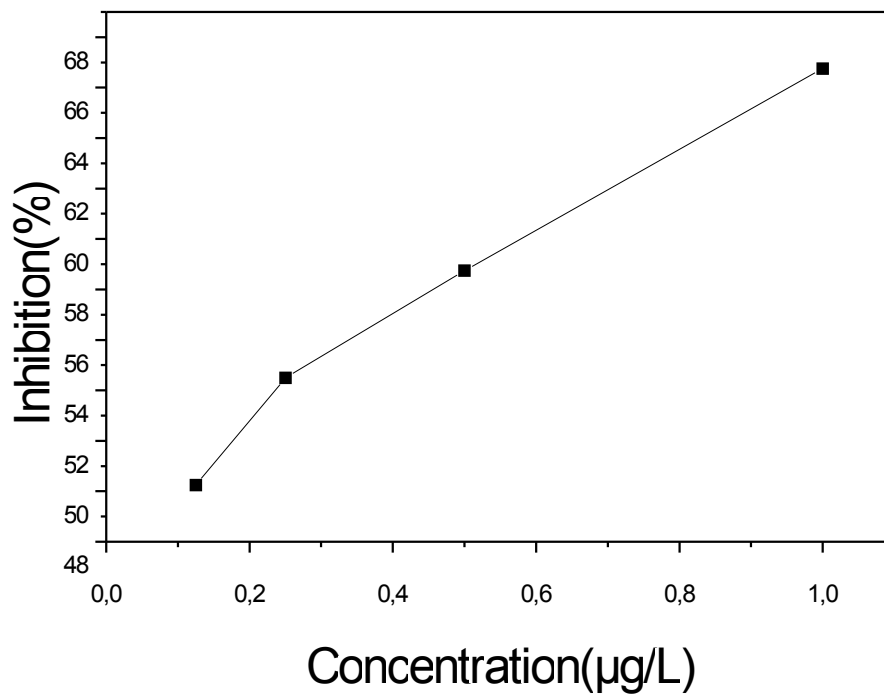


Figure 68: Pouvoir antioxydant de H₃L⁹,
Lecture de DO après 30 min d'incubation.

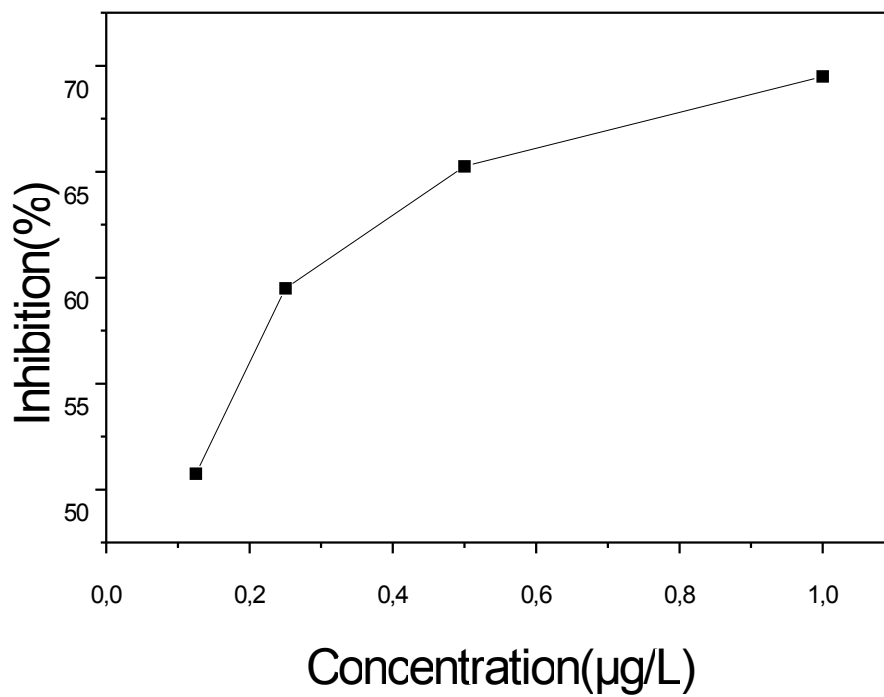


Figure 69: Pouvoir antioxydant de H₂L¹⁰,

Lecture de DO après 30 min d'incubation.

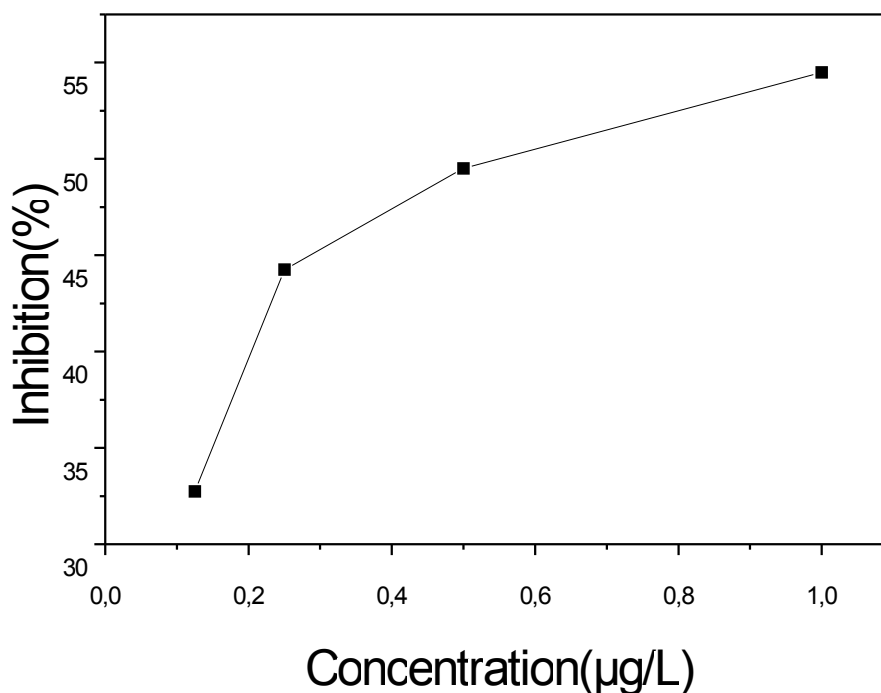


Figure 70: Pouvoir antioxydant d'histamine, Lecture de DO après 30 min d'incubation.

VI- CONCLUSION

Les recherches développées dans ce chapitre constituent les premiers efforts, au laboratoire de chimie inorganique et environnement, dans la synthèse de nouveaux produits et l'élaboration de différentes techniques et de méthodes permettant la découverte de nouvelles molécules antioxydantes.

Les ligands histaminiques synthétisés ont montré un effet antioxydant efficace in vitro qui est représenté par les deux résultats :

◆ L'activité de piégeage des radicaux libres du 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl (DPPH) était comparable à celle de l'acide ascorbique (témoin positif) 74,82 %.

◆ Elle augmente avec la concentration du DPPH dans un intervalle de 74,51% pour H_2L^2 jusqu'à 54,5% pour l'histamine.

Ces ligands histaminiques étudiés peuvent donc trouver une application dans le secteur de la santé, pour la prévention de maladies cardiovasculaires, de cancers, de maladies dégénératives, et aussi dans le secteur agro-alimentaire car ils peuvent prévenir l'oxydation des matières grasses dans les aliments.

Ces travaux doivent être complétés par une étude de toxicité sur nos produits afin pour évaluer l'effet réel de ces antioxydants afin qu'ils puissent être proposés comme de nouvelles sources potentielles d'additifs synthétiques dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. Amrutha Audipudi et al. Antioxidative and Antimicrobial Activities of Methanol and Chloroform Extracts of *Gmelina Arborea Roxb.* International Journal of Biotechnology and Biochemistry 6 (2010) 139–144
- [2] Y. Abiy, et al. Antimicrobial flavanoids from the stem bark of *Erythrina burtii*. Fitoterapia 96 (2005) 496-499.
- [3] O.P. Sharma, T.K. Bhat. DPPH antioxidant assay revisited .Food Chemistry 113 (2009) 1202–1205
- [4] J. Safaei-Ghomi et al. GC/MS analysis and in vitro antioxidant activity of essential oil and methanol extracts of *Thymus caramanicus* and its main constituent carvacrol. Food Chemistry 115 (2009) 1524–1528
- [5] Pourmorad et al. Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of some selected Iranian medicinal plants. African Journal of Biotechnology 5 (2006)1142-1145
- [6] I.Gülçin, et al. Comparison of antioxidant activity of clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb) buds and lavender (*Lavandula stoechas* L.). Food Chemistry 11 (2004) 393–400
- [7] M. Mamun Hossain, S. Kumar Shaha et F. Aziz. Antioxidant potential study of some synthesized N-heterocycles. Bangladesh Medical Research Council bulletin 35 (2009) 49-52
- [8] R. Liu Potential. Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention : mechanism of action. Journal of Nutrition 134 (2004) 3479-3485.
- [9] I.Raskin, D. Ribnicky, S. Komarnytsky, N. Ilic, A.Poulev, N. Borisjuk, A. Brinker, D. Moreno, C. Ripoll, N. Yaboki, J. ONeal, T. Cornwell, I. Pastor, B. Fridlender. Plants and human health in the twenty-first century. Trends Biotechnol Trends Biotechnol 20 (2002) 522-531.
- [10] S. K. Sadhu, E. Okuyama, H. Fujimoto, M. Ishibashi. Separation of *Leucas aspera*. A medicinal plant of Bangladesh, guided by prostaglandin inhibitory and antioxidant activities. Chemical & Pharmaceutical Bulletin 51 (2003) 595-98.
- [11] E. R. Sherwin. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. American Oil Chemists Society 55 (1978) 809-41
- [12] M. S. Blois. Antioxidant determinations by the use of stable free radical. Nature

181 (1958) 1199–1200.

[13] L. Hedhili, Les antioxydants dans les aliments. IPEIN de Nobeul Tunisie

[14] A. Meziti, Activité antioxydante des extraits des graines de *Nigella sativa*, étude in vitro et in vivo. Université El-haj Lakhdar Batna 2008-2009

[15] R. Amarowicz, and F. Shahidi. A rapid chromatographic method for separation of individual catechins from green tea. *Food Research International* 29 (1996) 71-76.

[16] A. Jitoe, T. Masuda, I. G. P. Tengah, D. N. Suprapta, I.W. Gara, and N. Nakatani.

Antioxidant activity of tropical ginger extracts and analysis of the contained curcuminoids.

Journal of Agricultural and Food Chemistry 40 (1992) 1337-1340.

[17] J. W. Wu, M. H. Lee, C. T. Ho, and S. S Chang. Elucidation of the chemical structures of natural antioxidants isolated from rosemary. *American Oil Chemists Society* 59 (1982) 339-345.

[18] A. Mamadou DIALLO. Etude des plantes médicinales de Niafunke (région Tomboucctou), phytochimie et pharmacologie de *Maerua crassifolia* Forsk. (Capparidacée). Faculté de Médecine, de Pharmacie et d'Odonto-Stomatologie 2004-2005

[19] M. P. Lehucher-Michel, J. F. Lesgards, O. Delubac, P. Stocker, P. Durand, M. Prost, Oxidative stress and human disease. current knowledge and perspectives for prevention. *La Presse médicale* 30 (2001) 1076-1081.

[20] K. Frenkel. Carcinogen-mediated oxidant formation and oxidative. DNA damage. *Pharmacology and Therapeutics* 53 (1992) 127-166.

[21] M. D. Seidman, W. S. Quirk, N. A. Shirwany. Reactive Oxygen Metabolites, Antioxidants and Head and Neck Cancer. *Head Neck* 21 (1999) 467-479.

[22] B. H. Havsteen. The biochemistry and medicinal significance of the flavonoids. *Pharmacology and Therapeutics* 96 (2002) 67–202.

[23] A. Matkowski, Plant in vitro culture for the production of antioxidants. *Biotechnology Advances* 26 (2008) 548–560.

[24] J. Peterson, J. Dwyer, Flavonoids: dietary occurrence and biochemical activity. *Nutrition Research* 18 (1998) 1995–2018.

- [25] J. Nordberg, E. S. J. Arner, Reactive oxygen species, antioxidants, and the mammalian thioredoxin system. *Free Radical Biology and Medicine* 31 (2001) 1287–1312.
- [26] S. Pervaiz, M.V. Clement, Superoxide anion: oncogenic reactive oxygen species. *Journal of Biochemistry & Cell Biology* 39 (2007) 1297–1304.
- [27] M. Ushio-Fukai, Y. Nakamura, Reactive oxygen species and angiogenesis: NADPH oxidase as target for Cancer therapy. *Cancer Letters* 266 (2008) 37–52.
- [28] B. Halliwell, Antioxidant characterization methodology and mechanism. *Biochemical Pharmacology* 49 (1995) 1341–1348.
- [29] P. K. Agrawal, Carbon-13 NMR of flavonoids. *Studies in Organic Chemistry. Elsevier* 39 (1989) 564.
- [30] M. S. Blois, Antioxidant determinations by the use of stable free radical. *Nature* 181 (1958) 1199-1200.
- [31] T. Hatano, H. Kagawa, T. Yasuhara, T. Okuda, Two new flavonoids and other constituents in licore root: their relative astringency and radical scavenging affects. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 36 (1988) 1090–2097.

Le travail présenté dans cette thèse a été entrepris dans le but de préparer et de caractériser de nouveaux ligands et complexes de cuivre(II) dérivés de l'histamine dans le but d'étudier leur activité catalytique et / ou pharmacologique.

Les résultats analytiques, spectroscopiques ainsi que celles de diffraction des RX et les mesures de conductance molaire ont permis de mettre en évidence une structure mononucléaire renfermant un ligand pour chaque complexe.

Ces ligands et complexes obtenus sont des produits purs avec de bons rendements et présentent une solubilité vis-à-vis de la plupart des solvants organiques, ce qui nous a permis de les utiliser dans les études électrochimiques, catalytiques ainsi que comme des antioxydants.

➤ 1^{ère} application : corrosion

Nous avons déterminé l'efficacité de ces ligands comme de nouveaux inhibiteurs sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu acide par des méthodes gravimétriques et électrochimiques. En conséquence, nous avons constaté que :

- Les courbes cathodiques se présentent sous forme de droite de Tafel indiquant que la réaction d'évolution de l'hydrogène à la surface du métal se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- La densité du courant de corrosion diminue lorsque la concentration des inhibiteurs augmente.
- L'addition des ligands histaminiques ralentit effectivement le processus de corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des inhibiteurs histaminiques, alors que la vitesse de corrosion diminue.
- Les résultats montrent que ces composés présentent une bonne efficacité inhibitrice dans le milieu étudié et que les efficacités sont de l'ordre de 96% et 79% dans HCl (1M) à 10⁻³M.
- L'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier se fait selon le modèle de Langmuir.
- La comparaison des résultats obtenus dans ce travail, à travers les deux méthodes utilisées : pondérales et électrochimiques montre une concordance satisfaisante de ces résultats.

➤ 2^{ème} application : Catalyse

Notre objectif dans cette partie était d'évaluer les performances catalytiques de nos complexes dans l'oxydation du catéchol dans le but de synthétiser de nouveaux catalyseurs capables de reproduire la réaction enzymatique (catécholase), en s'inspirant des métalloenzymes.

Deux méthodes distinctes ont été suivies pour faire cette étude :

- La première, est l'utilisation des complexes de cuivre(II) synthétisés au sein de notre laboratoire « LCIE ».
- La deuxième, est la préparation des complexes in situ, ce qui nous a permis de varier plus facilement la nature des ligands et des anions.

Les résultats obtenus montrent que nos complexes présentent une activité catalytique dans l'oxydation du catéchol dans des conditions très douces à une température de 25°C en utilisant comme oxydant l'oxygène de l'air.

L'activité catalytique de nos complexes est comparable et parfois supérieure à celles rapportées dans la littérature et elle dépend de plusieurs facteurs :

a) La nature du ligand :

En effet le groupement R relié à l'histamine et ses radicaux, désignant le type de ligand, permettent ainsi l'adoption de la conformation la plus favorable pour la complexation du cuivre surtout lors de la coordination du substrat avec le complexe. Ces complexes donnent une meilleure activité catalytique que les ligands présentent moins de gêne stérique et un environnement chélatant.

- b) La nature du contre-ion joue un rôle très important dans l'activité catalytique des complexes, en effet, les anions fortement liés avec le cuivre ne peuvent pas être déplacés facilement par le substrat, ce qui diminue l'activité catalytique.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude, représente une contribution à la compréhension du fonctionnement des systèmes cuivriques en catalyse d'oxydation du catéchol. La différence d'activité observée au cours de la réaction d'oxydation peut s'expliquer par la structure des complexes qui sont un facteur déterminant dans l'accès du substrat et de l'oxygène au site actif, mais elle exige encore des études complémentaires qui ne font pas partie de cette étude.

➤ **3^{ème} application : anti oxydante**

Les recherches développées dans ce chapitre constituent les premiers efforts, au laboratoire de chimie inorganique et environnement, dans la synthèse de nouveaux produits et l'élaboration de différentes techniques et de méthodes permettant la découverte de nouvelles molécules antioxydantes.

Le potentiel antioxydant d'un composé peut être déterminé sur la base de son activité de piégeage d'un radical libre et stable contenant un électron célibataire dans sa structure.

Les ligands histaminiques synthétisés ont montré un effet antioxydant efficace in vitro qui est représenté par les deux résultats :

- ◆ L'activité de piégeage des radicaux libres du 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl (DPPH) était

comparable à celle de l'acide ascorbique (témoin positif) 74,82 %.

◆ Elle augmente avec la concentration du DPPH dans un intervalle de 74,51% pour H₂L² jusqu'à 54,5% pour l'histamine.

Ces ligands histaminiques étudiés peuvent donc être proposés comme de nouvelles sources potentielles d'additifs synthétiques dans l'industrie agro-alimentaire et pharmaceutique.

XXXXXXXXXX

XXXXXXXXXX est un ligand dérivé de l'histamine. Les études analytiques et spectroscopiques des complexes ont mis en évidence différentes nucléarités dépendants de la stœchiométrie Cu/L. L'étude électrochimique a montré l'efficacité de nos ligands comme de nouveaux inhibiteurs sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu acide. L'étude cinétique de l'oxydation du catéchol, a montré que les complexes formés in situ ainsi que ceux isolés sont de bons catalyseurs. Enfin, les ligands histaminiques synthétisés ont montré un effet antioxydant efficace in vitro.

XXXXXXXXXX: XXXX XXXXX XXXXXXXXX

Résumé

Les travaux réalisés dans cette thèse a été entrepris dans le but de préparer et de caractériser de nouveaux ligands et complexes de cuivre(II) dérivés de l'histamine dans le but d'étudier leur activité catalytique et / ou pharmacologique.

Les études analytiques et spectroscopiques des complexes ont mis en évidence différentes nucléarités dépendants de la stœchiométrie Cu/L.

L'étude électrochimique a montré l'efficacité de nos ligands comme de nouveaux inhibiteurs sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu acide.

L'étude cinétique de l'oxydation du catéchol, a montré que les complexes formés in situ ainsi que ceux isolés sont de bons catalyseurs.

Enfin, les ligands histaminiques synthétisés ont montré un effet antioxydant efficace in vitro.

Abstract

The work in this thesis has been undertaken to prepare and characterize new ligands and complexes of copper (II) derivatives of histamine in order to study their catalytic activity and / or pharmacological.

Analytical and spectroscopic studies of the complex showed different dependent nuclearities stoichiometry of the Cu / L.

The electrochemical study showed the effectiveness of our new ligands as inhibitors on the corrosion resistance of steel in acidic media.

The kinetic study of the oxidation of catechol showed that the complexes formed in situ as well as those isolated are good catalysts.

Finally, histamine synthesized ligands showed effective in vitro antioxidant effect.

Key words : Ligand, complex, Imidazol