



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbes LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : sciences de la matière

Spécialité : chimie des matériaux

Intitulé :

**Synthèse et caractérisation par diffraction des Rayons
monocristalline, infrarouge de nouvelles familles de
complexes à base des ligands quinolones**

Réalisé par :

-FETHOUNE KHADIDJA.

-HASNAOUI CHAIMA.

Dirigé par : Dr. BOUGHOUAL AMINA.

Membres de jury :

Présidente : BADEGHIOU DJOUHRA.

Examineur : ATHMANI HAMZA .

Présenté le

Remerciements

Tout d'abord , nous remercions le bon Dieu, le tout puissant, pour nous avoir donné la patience, la volonté et la force nécessaires pour achever ce travail.

Nous adressons notre sincères remerciements et à exprimer toute notre Gratitude à notre Docteur **BOUGHOUGAL AMINA**, qui nous a beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail, Merci pour ses conseils, sa disponibilité et son soutien dans les moments délicats .Nous remercions les membres du jury la Présidente **Dr. BADEGHIOU DJOUHRA** et l'examineur **Dr. ATHMANI HAMZA** d'avoir accepté de lire et de juger ce travail.

Nous tenons à remercier chaque membre de notre famille, pour leur soutien et réconfort dans les moments difficiles, nous tenons également à les remercier pour leurs encouragements durant toutes ces années d'études en particulier nos mères, qui ont su trouver les mots justes pour nous mettre en confiance.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux que nous n'avons pas cités mais que nous n'avons pas oubliés pour autant et qui de près comme de loin nous ont aidé, soutenu et encouragés moments opportuns. A tous, un grand MERCI!

DÉDICACES

Je tiens c'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

À celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs à la source de l'amour et du courage

Ma mère mon tous **Djamila** ;

À celui qui m'a fait de moi une femme, à mon support de ma vie ,**mon père Rebiai** ;

À mon cœur ma chérie **Ibtissem** et son mari ;

À mes frères; surtout mon petit **Khaled** ;

À la mémoire de ma sœur et ma grand-mère ;

À mes anges **Dadou ,Ayla, Ranim, Abdou, Sonia, Raheel, Amir** ;

À mes oncles : **Alwani, Mohammed Salah, Messaoud** ;

A mes tentes et mes cousines surtout **Mabrouka** ;

À mes chères voisines :**Houda ,Merry ,Yasmine** et **Nawel** qui m'ont toujours
partager de la joie avec moi et m'encouragé à toutes les moments difficile;

Sans oublier **tous les professeurs** que ce soit du primaire ,du moyen ,du secondaire ,

Et de l'enseignement supérieur ;

À tous les membres de ma famille et à toutes les personnes qui m'aiment ;

À tous mes amis de promotion de 2 ème années Master chimie des matériaux ;

À mes chères copines amis :**Nesrine, Abla ,Rayane ,Ilham ,Sara ,Marwa** ;

Je dédie ce travail à tous qui ont participé à ma réussite .

KHADIDJA FETHOUNE.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude

A la mémoire de **mon père**,

Ce travail est le fruit de votre soutien et vos sacrifices, tu étais celui qui m'a toujours donné
de l'espoir de la force et de l'amour

J'aurais souhaité ta présence à ce moment pour partager ma joie

t'es toujours présente dans mon esprit et mon cœur

Puisse Dieu, le tout puissant, l'voire en sa sainte miséricorde !

A ma **chère mère**, ma perle précieuse, et la source de l'amour pour son soutien
et encouragement tout ce long parcours

A mon petit ange **siradj-eddine**

A ma petite sœur **Haifa**

A ma chère sœur et ma moitié **Assma**, qui m'a arrosé de tendresse et d'espoir

A mes frères, **Oussama** et **Abd allbari**

A mes sœurs **maha, nassira, sara** qui partagent avec moi tous les moments
d'émotion lors de la réalisation de ce travail

A l'amie d'enfance et l'amie de ma vie, ma meilleure **Chahrazed**

A mon oncle et ma chère tante **faiza**, que Dieu leur donne longue et joyeuse vie

A mes cousins **yaakoub, ayoub**

A mes oncles et mes tantes, mes cousins et cousines

A ma famille et tout ce qui m'aime

Je dédie ce travail à tous ceux qui ont participé à ma réussite

Chaima Hasnaoui.

Sommaire

Table des schémas

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction général1

Chapitre I : Etude bibliographique sur les antibiotiques, les complexes.

I.1.Généralités sur les antibiotiques.....4

I.1.1.définition des antibiotiques4

I.1.2.classification des antibiotiques4

I.1.3 mode d'action.....4

I.1.4 les quinolones5

I.1.5 classification des quinolones.....6

I.1.6. Les Cibles moléculaire des quinolones.....8

I.2.les complexes.....8

I.2.1.généralité sur les complexes.....8

I.2.2. introduction8

I.2.3.Les complexes métalliques10

I.2.4.Types de complexes10

I.2.5.Formation des complexes de coordination.....11

I.2.6.Nombre de coordination (ou coordinence) et structure des complexes.....13

I.2.7.Description de l'interaction métal-ligand.....13

I.2.7. a. Théorie du champ cristallin.....13

I.2.7. b. Les étapes de Théorie du champ cristallin.....13

Chapitre II : Les techniques de caractérisation

II.1.Objectif16

II.2.Appareillage.....16

II.3.Diffraction des rayons X16

II.4.Spectroscopie Infrarouge.....16

II.5.Réactifs utilisés et leurs propriétés.....17

II.6.Solvants utilisés et leurs propriétés.....17

II.7.Montage expérimental.....18

II.8. Techniques de caractérisations utilisées lors de ce travail	20
II.8.1. La spectroscopie infrarouge	20
II.8.1.1. Introduction	20
II.8.1.2. Définition	20
II.8.1.3. Principe	20
II.8.1.4. Transitions énergétiques dans le rayonnement Infra Rouge	21
II.8.1.5. Types de vibration	21
II.8.1.a. Vibration d'élongation	21
II.8.1.b. Vibration de déformation	21
II.8.1.6. Allure du spectre IR	21
II.8.1.7. Méthode d'analyse spectrale	21
II.8.1.8. Fréquences de vibration caractéristiques	22
II.8.1.9. Instrumentation et échantillonnage	22
II.8.1.9.a. Appareillage	22
II.8.1.9.b. Echantillonnage	23
II.8.2. La diffraction des rayons X monocristal	23
II.8.2.1. Introduction	23
II.8.2.2. Définition	23
II.8.2.3. Principe	24
II.8.2.4. But	24
II.8.2.5. Propriétés des rayons X	24
II.8.2.6. Production des rayons X et appareillage	25
II.8.2.6.1. Tubes à rayons X	25
II.8.2.6.1.a. Tube de Coolidge	25
II.8.2.6.1.b. Tube à anode tournante	26
II.8.2.6.2. Synchrotrons à Rayons X	26
II.8.2.6.3. Spectre d'émission d'un tube à Rayons X	26
II.8.2.6.3.a. Spectre continu	26
II.8.2.6.3.b. Raies caractéristiques	27
II.8.2.7. Diffraction des RX sur un monocristal	29
II.8.2.7.1. Principe	29
II.8.2.7.2. Condition de BRAGG	30
II.8.2.7.3. Condition de LAUE	30
II.8.2.7.4. Direction du faisceau diffracté	30

II.8.2.7.5. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X.....	31
II.8.2.7.5.a. La méthode de LAÜE.....	31
II.8.2.7.5.b. La méthode des poudres ou de DEBYE-SCHERRER.....	31

Chapitre III : Synthèse, caractérisation des complexes à base des ligands quinolones

III.1. Synthèse des complexes	34
III.1.1 Synthèse de complexe [Cu(Q1) ₂ (H ₂ O)] .6H ₂ O (1).....	35
III.1.2 Synthèse de complexe [(Zn(Q2) ₂ (H ₂ O)].3H ₂ O (2).....	35
III.2. Caractérisation des complexes par diffraction des Rayons X.....	35
III.2.1 Description de la structure (1).....	35
III.2.2 Description de la structure (2).....	36
III.3. Caractérisation des complexes par infrarouge	37
III.3.1 Caractérisation infrarouge des complexes (1).(2).....	37
Conclusion générale	42
Références bibliographiques.....	44
Annexes	48
Résumé.....	53

Liste des schémas

Schéma II.1: Tube à rayons X.....	26
Schéma II.2: Distribution spectrale d'une émission X.....	27
Schéma II. 3 : Raie caractéristiques.....	28
Schéma II.4 : Le diffractomètre.....	29
Schéma II.5 : L'ensemble de dispositif.....	29
Schéma II.6: Condition de Laue.....	30
Schéma II.7 : Directions du faisceau diffracté.....	30
Schéma II.8: Principe de la chambre de Debye-Scherrer.....	31
Schéma II.9: Diagramme de poudre sur film.....	32
Schéma III.10: Le Mécanisme De Synthèse Des Complexes.....	34

Liste des figures

Figure I.1 : Structure commune aux quinolones.....	6
Figure I.2 : Les quinolones de la première génération	6
Figure I.3 : Les quinolones de la deuxième génération.....	7
Figure I.4 : Quinolones de troisième génération	7
Figure I.5 : Quinolones de quatrième génération	8
Figure I.6 : Le complexe $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	9
Figure I.7 : Le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	9
Figure I.8 : Les complexes métalliques	10
Figure I.9 : Les Types de complexes	11
Figure I.10 : Les Types de complexes.....	11
Figure I.11 : la liaison coordinative est considérée comme une donation de paires d'électron en provenance de la molécule ligand L (A). On peut aussi la définir comme une mise en commune ces paires d'é (B).....	12
Figure I.12 : L'éthylène diamine- tétra acétate (EDTA). En rouge : Les atomes porteurs de paires d'électrons susceptibles d'être mise en commun avec les atomes de fer.....	12
Figure I.13 : A. Complexe EDTA-fer. B. Ligand EDTA.....	12
Figure II.14 : Montage expérimental.....	19
Figure III.15 : Le complexe de $[\text{Cu}(\text{Q}1)_2 (\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36
Figure III.16 : Structure du complexe $[(\text{Zn}(\text{Q}2)_2(\text{H}_2\text{O})) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	37
Figure III.17 : Spectre IR d ligand (HQ1).....	38

Figure III.18. Spectre IR d ligand (HQ2).....	39
Figure III.19. Spectre IR d complexe (1)	39
Figure III.20 : Spectre IR d complexe (2).....	40

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les résultats de l'analyse spectroscopique par infrarouge des complexes (1) et (2) et des ligands (HQ1) et (HQ2).....	38
--	----

Liste des abréviations

Phen : Para- aminobenzoïque.

ADN : Acide désoxyribonucléique.

ARN : Acide ribonucléique.

RX : Rayons X.

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : Infra-rouge.

ART : Accessoire de réflectance.

HQ1 : Enrofloxacin.

HQ2 : Acide oxolinique.

Introduction générale

Introduction générale

La chimie des complexes de métaux de transition a fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces dernières décennies. Elle a connu un développement spectaculaire du fait de ses nombreuses applications en catalyse, environnement, biologie et dans l'industrie pharmaceutique. Aujourd'hui un intérêt considérable a été porté aux complexes avec les ligands antibiotiques possédant des sites donneurs, Ces ligands ont de nombreux modes de coordination. Les complexes contenant des antibiotiques sont des composés extrêmement utiles en pharmacie⁽¹⁾. On peut notamment citer comme exemple la flammazine, un médicament qui associe la sulfadiazine à l'ion métallique de l'argent. Ce médicament est une pommade destinée au traitement des brûlures.

Aujourd'hui la lutte contre les bactéries constitue une nécessité pour protéger l'état de santé de l'humanité. Mais malheureusement les bactéries sont en développement génétique permanent, cette caractéristique leur permet d'acquérir une résistance aux antibiotiques. Pour ces raisons, la demande de nouveaux et de meilleurs composés chimiques ayant une activité antimicrobienne est aujourd'hui un domaine important de la recherche. Dans ce mémoire notre objectif est de développer de nouveaux complexes de coordination antimicrobiens à base d'ions métalliques et de molécules bioactives commerciaux (de type quinolones) en permettant d'obtenir un effet synergique puissant envers les bactéries pathogènes.

Notre travail s'inscrit dans cette perspective. Nous avons synthétisé et caractérisé par diffraction des Rayon X monocristalline et infrarouge deux nouveaux complexes à base de ligands quinolones. Hélas les diverses tentatives d'étudier l'activité antioxydant et antibactérienne de l'un de ces complexes nous avons mise en œuvre ont échouées.

Introduction Générale

Les quinolones ou acides quinolones carboxyliques sont des agents antibactériens synthétiques contenant un squelette 4-oxo-1,4-dihydroquinoléine. Depuis l'introduction de la première quinolone (c'est-à-dire l'acide nalidixique) en tant qu'agent thérapeutique des infections des voies urinaires en 1963, les quinolones ont été utilisés pour traiter une variété d'infections : infections des tissus mous, les infections respiratoires, les infections articulaires osseuses, la fièvre typhoïde, les maladies sexuellement transmissibles...etc. Ces ligands possèdent de nombreux modes de coordinations grâce aux fonctions carbonyle et carboxylate. Dans la littérature, les complexes métal-quinolones sont souvent accompagnés d'un ou plusieurs co-ligands O-donneur (par exemple H₂O, MeOH, DMSO) ou N-donneur (par exemple pyridine, 2,2 bipyridine ou 1-10-phénanthroline (phen)). La plupart de ces complexes sont mononucléaires⁽²⁾ mais quelques exemples de complexes dinucléaires ou présentant des structures polymères⁽³⁾ ont été rencontrés. L'étude des propriétés biologiques de ces complexes comprenait principalement leur activité antibactérienne,^(4,5) leur cytotoxicité,^(6,7) et dans certains cas l'étude des interactions avec l'ADN.^(8,9) On peut notamment citer les complexes de cuivre(II)/sparfloxacin considérés comme les complexes les plus actifs contre *S. aureus* et *P. aeruginosa*.⁽¹⁰⁾ En général, l'évaluation de l'activité antimicrobienne des complexes est basée sur les valeurs de la Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) vis-à-vis de divers micro-organismes Gram-positifs ou Gram-négatif.

Notre travail est réparti en trois chapitres

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les antibiotiques, les complexes
- Les techniques d'analyses et le matériel utilisé est présenté dans le deuxième chapitres
- Le dernier chapitre est réservé à la synthèse, la caractérisation des complexes avec l'interprétation et la discussion des différents résultats obtenu

Enfin ce mémoire est clôturé par une conclusion générale.

Chapitre I

I.1. Généralités sur les antibiotiques

I.1.1. Définitions des antibiotiques

On appelle « **Antibiotique** » toute substance naturelle d'origine biologique élaborée par un organisme vivant, substance chimique produite par synthèse ou substance semi synthétique obtenue par modification chimique d'une molécule de base naturelle ayant les propriétés suivantes : **(a)** activité antibactérienne, **(b)** activité en milieu

organique, **(c)** une bonne absorption et bonne diffusion dans l'organisme. Les antibiotiques ont la propriété d'agir directement sur le développement des micro-organismes à des concentrations tolérées par l'organisme vivant⁽¹¹⁾.

I.1.2. Classification des antibiotiques

La classification des antibiotiques peut se faire selon plusieurs critères comme suit⁽¹¹⁾ :

a. Classification suivant l'origine : élaborée par un organisme (naturel) ou produit par synthèse (synthétique ou semi synthétique).

b. Classification suivant le mode d'action : sur la membrane cytoplasmique, synthèse des protéines, synthèse des acides nucléiques.

c. Classification suivant le spectre d'activité : liste des espèces sur lesquelles les antibiotiques sont actifs (spectre étroit ou large).

d. Classification suivant la nature chimique : La classification selon la nature chimique nous permet de classer les antibiotiques en familles (β -lactamines, aminosides, tétracyclines, etc.).

I.1.3. Mode d'action :

Le principe d'action des antibiotiques consiste à bloquer sélectivement une étape d'un mécanisme essentiel à la survie ou à la multiplication des micro-organismes, Il existe ainsi quelques grandes familles de mécanisme d'action pour les antibiotiques.

a. Action sur la membrane des cellules :

Il existe un certain nombre de molécules antibiotiques qui agissent sur la membrane des cellules, soit en agissant comme des détergents qui désorganisent les lipides.

b. Inhibition de la synthèse protéique :

La synthèse des protéines est un processus essentiel des cellules vivantes, dans ce cas les molécules antibiotiques sont capables de bloquer sélectivement la traduction des protéines chez les bactéries en inhibant l'action des facteurs de traduction associés au ribosome.

c. Inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne :

Certaines bactéries sont protégées de l'environnement extérieur par une paroi. Il existe une machinerie de synthèse qui fabrique les composants de cette paroi et qui est composée d'enzymes et de systèmes de transport acheminant les composants à la surface cellulaire.

Il existe un ensemble d'antibiotiques qui bloquent différentes étapes de cette machinerie.

d. Inhibition de la synthèse de l'acide nucléique :

La synthèse des acides nucléiques, ADN et ARN est absolument vitale pour les cellules, sans elle, la division cellulaire et la fabrication des protéines est impossible.

Dans ce travail on s'intéresse plus particulièrement aux quinolones, ici nous présentons des généralités sur cette famille

I.1.4. Les Quinolones**a. Définition**

Les quinolones sont les premiers agents antibactériens de synthèse utilisés chez l'homme. Ils forment une classe d'antibiotiques qui a pris une importante place dans l'arsenal thérapeutique depuis le tout premier agent, l'acide nalidixique, jusqu'au fluoroquinolones de quatrième génération.

b. Structure chimique

Les quinolones sont des molécules obtenues par synthèse chimique, qui dérivent d'acide carboxylique hétérocycliques diversement substitués. Toutes les quinolones actuelles présentent une structure bicyclique décrite sur la figure I.1 avec un azote en position 1, un carboxylate en position 3 et un carbonyle en position 4. Les fluoroquinolones, dérivés des quinolones, ne diffèrent que par la substitution d'un atome de fluor en position 6.

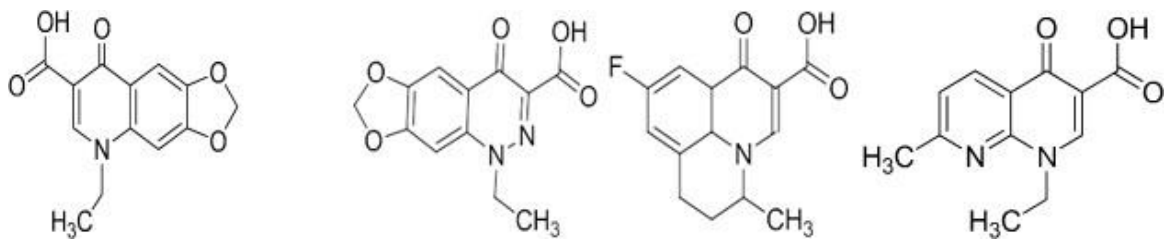


Figure I.1 : Structure commune aux quinolones

I.1.5. Classification des quinolones

On peut classer les quinolones en fluorées et non fluorées ou en générations selon la chronologie d'apparition, mais cette classification n'a aucun intérêt pour le praticien. En 1997 une classification rend compte en plus de la chronologie, du spectre d'action bactérien, des propriétés pharmacocinétique et des indications communes.^(12. 13. 14. 15)

La première génération n'est active que sur quelques bactéries Gram(-) (bactéries enveloppées d'une membrane plasmique, d'une mince paroi de peptidoglycan et d'une membrane externe) et comprend : la cinoxacine, l'acide nalixique, la flumequine, et l'Acide oxolinique « **Figure I.2** ». Ils sont utilisés dans les cas d'infections urinaires. Cette génération comprend un seul produit fluoré : la flumequine.



Acide oxolinique

Cinoxacin

Flumequine

Acidenalixique

Figure I.2 : Les quinolones de la première génération

La deuxième génération contient : L'Enrofloxacin, la ciprofloxacine, la norfloxacine, l'ofloxacin « **Figure I.3** ». Cette génération est beaucoup plus active sur des bactéries Gram(-) mais peut-être active sur certaines pathologie à Gram(+) (c'est une bactérie enveloppées d'une membrane plasmique doublée d'une épaisse paroi de peptidoglycane et dépourvues d'une membrane externe).

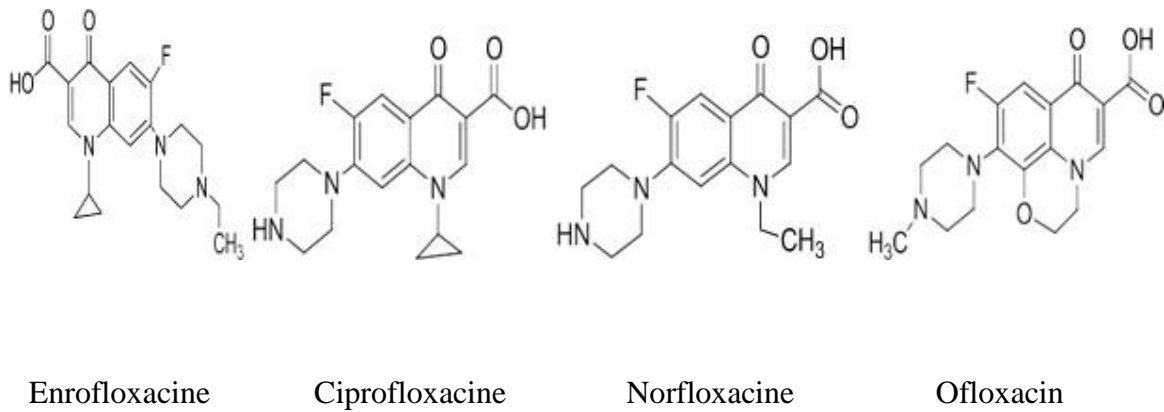


Figure I.3 : Les quinolones de la deuxième génération

-la troisième génération, conçue pour couvrir plus de germe Gram(+), contient sparfloxacin, gatifloxacin, moxifloxacin « **Figure I.4** ».

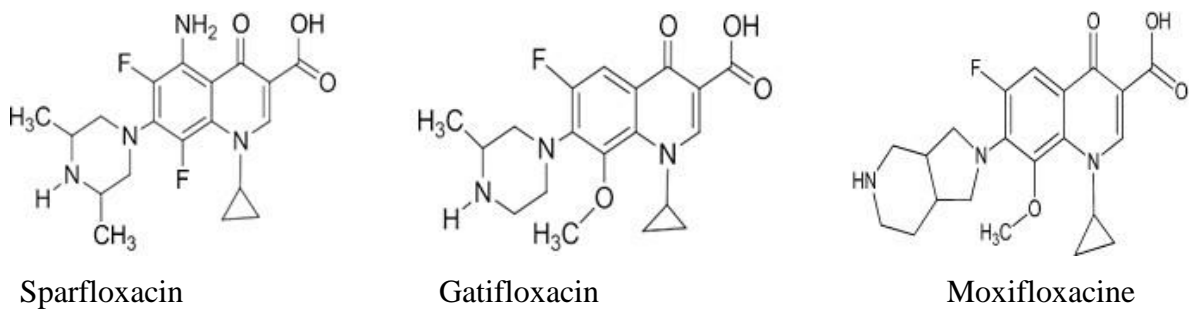


Figure I.4 : Quinolones de troisième génération

La quatrième génération contient : Lévofoxacin, et Trofloxacine « **Figure I.5** ». Cette classe est la plus récente d'un point de vue commercial mais souffre cependant des retraits successifs des molécules d'où leurs limitations d'usage. A titre d'exemple : la Trofloxacine n'est plus commercialisée en Europe en raison de l'apparition de cas graves de toxicité hépatique et aux Etats-Unis, elle est réservée à l'usage hospitalier et seulement en l'absence d'autres alternatives.

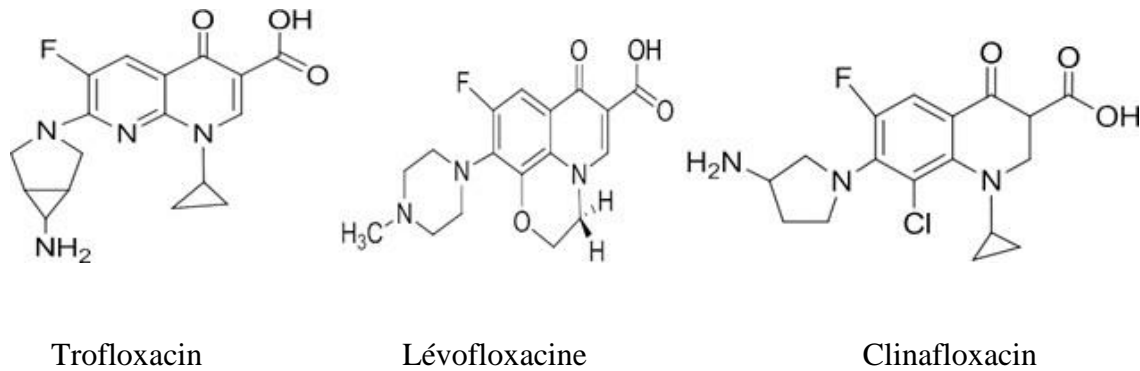


Figure I.5 : Quinolones de quatrième génération

I.1.6. Les Cibles moléculaire des quinolones : « La topoisomérase »

Les quinolones ciblent deux enzymes liées à la réplication spécifique de l'ADN bactérien.

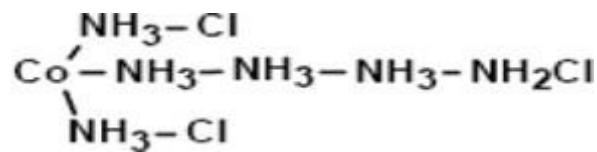
-L'ADN gyrase est responsable du niveau de super-enroulement dans l'ADN. Pendant les mitoses, elle réalise la linéarisation de la double hélice de l'ADN aboutissant au soulagement des contraintes de torsion lors de la réplication et de la transcription. Elle induit aussi la séparation des deux brins pour permettre la fixation des protéines de transcription

-La topoisomérase IV est responsable de la décaténation des copies d'ADN circulaires après la réplication aboutissant à la ségrégation des chromosomes lors de la division cellulaire.

I.2.Généralités sur les complexes

I.2.1.Introduction

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie décoordination. A la fin du 19 e siècle, on se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transitions, que l'on savait analyser. Par exemple, les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque, à partir desquelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Des formules telles que celle-ci furent proposées, par analogie avec la chimie organique :

Figure I.6 : Le complexe $\text{CoCl}_3\text{x}_6\text{NH}_3$

C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation. D'où les trois postulats qu'il proposa :

-Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.

La valence primaire correspond au **nombre d'oxydation**

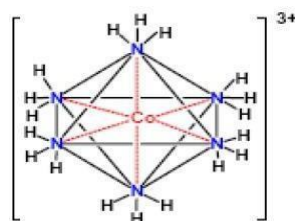
La valeur secondaire correspond au **nombre de coordination**.

-La valence primaire est satisfaite par des ions. Dans l'exemple ci-dessus, trois ions chlorures Cl^- .

-La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules.

Dans l'exemple ci-dessus : les 6 molécules d'ammoniac. On écrira donc la formule du complexe : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Le cation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est l'entité complexe, raison pour laquelle on l'écrit entre parenthèses carrées.

-Les valences secondaires sont dirigées vers des positions fixes de l'espace autour de l'atome central. ⁽¹⁶⁾

Figure I.7 : Le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Le polyèdre dont les sommets sont constitués par les atomes directement liés à l'ion métallique s'appelle le **polyèdre de coordination**.

I.2.2. Les complexes métalliques :

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Deux exemples d'arrangements octaédriques sont présentés ci-dessous, dans lesquels l'assemblage se fait soit par liaisons ion- dipôle (ici entre le cation et le dipôle de l'eau) ou ion-ion (entre le cation et le chlorure). L'arrangement de choix est octaédrique, une géométrie que l'on retrouve souvent dans les complexes des cations métalliques 3d, (c'est-à-dire de la première série de transition).⁽¹⁷⁾

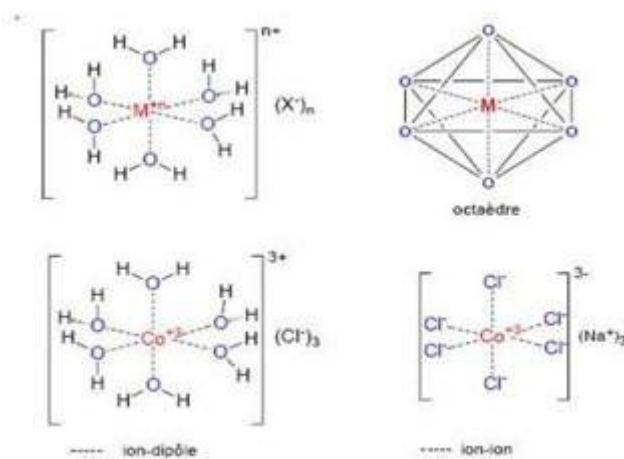


Figure I.8 : Les complexes métalliques

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

I.2.3. Types de complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central .

Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes **bimétalliques** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire).

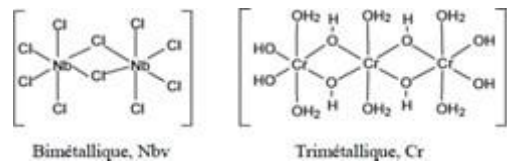


Figure I.9 : Les Types de complexes

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

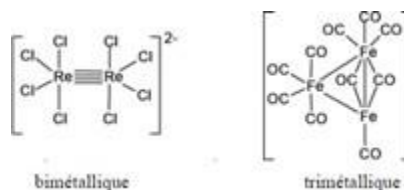


Figure I.10 : Les Types de complexes

I.2.4. Formation des complexes de coordination :

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence. ⁽¹⁸⁾

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

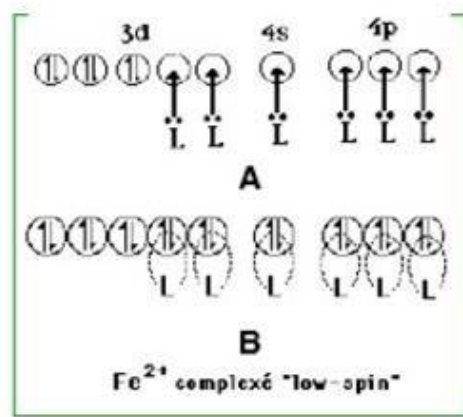


Figure I.11 : la liaison coordinative est considérée comme une donation de paires d'électron en provenance de la molécule ligand L (A). On peut aussi la définir comme une mise en commun de ces paires d'é (B).⁽¹⁹⁾

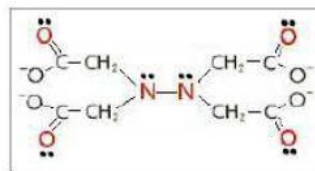


Figure I.12 : L'éthylène diamine- tétra acétate (EDTA). En rouge : Les atomes porteurs de paires d'électrons susceptibles d'être mise en commun avec les atomes de fer.

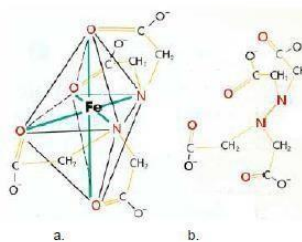


Figure I.13 : A. Complexe EDTA-fer. B. Ligand EDTA

A gauche le complexe EDTA-fer. Ou le fer possède 6 sites de coordination (traits verts), tous occupés ici par les atomes « loueurs » de paires d'électron, colorés en rouge. Noter que l'étage d'oxydation du fer n'est pas indiqué, car il peut être 2 ou 3 ; pour être complexé, le métal doit évidemment être ionisé. A droite : la molécule d'EDTA est figurée décolorée.⁽²⁰⁾

I.2.5. Nombre de coordination (ou coordinence) et structure des complexes :

Une vaste gamme de coordinence est possible (généralement de 2 à 9), Les valeurs les plus fréquentes sont 4 et 6, Trois facteurs déterminent la coordinence d'un complexe :

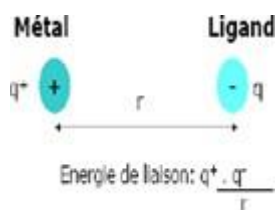
- 1) La taille de l'atome ou de l'ion central,
- 2) Les interactions stériques entre les ligands,
- 3) Les interactions électroniques. ⁽²¹⁾

La grande variété des géométries de coordination (richesse structurale

I.2.6. Description de l'interaction métal-ligand : ⁽²⁰⁾

a. Théorie du champ cristallin :

C'est la description de la liaison chimique dans les composés de coordination sur la base d'un modèle **ionique**.



Le « **Champ cristallin** »: champ électrostatique dû à l'interaction entre les ligands et les orbitales **d** du métal de transition.

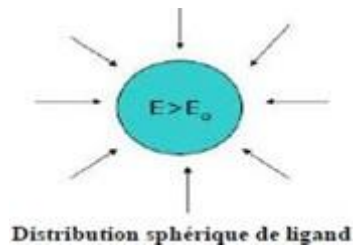
b. Les étapes de Théorie du champ cristallin :

1- Dans un ion métallique à l'état gazeux, les 5 orbitales d sont dégénérées (possèdent la même énergie).

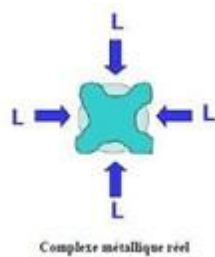


Ion libre

- Si un champ magnétique sphérique de charges (-) est placé autour du métal, les orbitales augmentent leur énergie en raison de la répulsion électrostatique entre le champ négatif et les électrons des orbitales. Les orbitales d restent dégénérées.



-S'il y a interaction avec des ligands réels, en nombre fini, localisés suivant certaines directions, certains e- d seront soumis à une répulsion électrostatique plus faible que d'autres.



Chapitre II

II.1.Objectif :

L'objectif principal de ce travail est synthèse par voie chimique de nouveaux composés antimicrobiens à base d'ions métalliques et de molécules bioactives de type antibiotique (Quinolones). Les caractérisées par la diffraction des Rayon X monocristalline afin de déterminer la structure chimique de chaque complexe et par infrarouge pour déterminer le mode de coordination.

II.2.Appareillage :

Balance, Erlenmeyer , barreau magnétique, un agitateur magnétique, pipette simple , cristalliseur , verre de montre.

II.3.Diffraction des rayons X :

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type Oxford Gemini (source au Molybdène $\lambda = 0.7173 \text{ \AA}$), généralement à température ambiante. Les données ont ensuite été traitées (intégration) à l'aide des programmes affiliées au diffractomètre (crystalis). A toutes les données de tous les enregistrements a été appliqué une correction d'absorption (analytical) basée sur la forme du cristal et la formule brute du complexe. Les structures ont été résolues par le programme SIR97 et affinées à l'aide du programme Cristaie. Tous les paramètres des déplacements atomiques pour tous les atomes, sauf les atomes d'hydrogène, ont été affinés de façon anisotropiques. Les atomes d'hydrogène, quant à eux, ont été positionnées à la densité électronique résiduelle soit en tenant compte de la présence de potentielles liaisons hydrogènes, soit en fonction de l'hydrogène considère. Dans tous les cas, le modèle Reding a été appliqué lors de l'affinement (contraintes sur les longueurs de liaisons, sur les paramètres de déplacements atomiques).

Pour chaque structure cristalline, les conditions d'enregistrements ainsi que les résultats de l'affinement sont regroupés dans un tableau en Annexes. Les angles de liaison ainsi que les longueurs de liaison et les distances importantes sont rassemblées dans un tableau en Annexes.

II.4.Spectroscopie Infrarouge

Les spectres FT-IR ont été réalisés de 4000 à 200 cm^{-1} avec un Nicolet 380 FT-IR spectromètre FT-IR couplé avec le total atténué Accessoire de réflectance (ART).

II.5. Réactifs utilisés et leurs propriétés

Enrofloxacin (HQ1) 97 % (Aldrich)

Formule brute : $C_{19}H_{22}FN_3O_3$

Masse molaire (g/mol) : 359.4g/mol

Forme : Poudre

Couleur : blanc

Solubilité : soluble dans le méthanol

Acide oxolinique (HQ2) 97 % (Aldrich)

Formule brute : $C_{13}H_{11}NO_3$

Masse molaire (g/mol) : 261.233 g/mol

Forme : Poudre

Couleur : blanc

Propriétés :

T° de fusion (C°) : de 219 à 221 °C (de 426 à 430 °F)

Solubilité : soluble dans le méthanol

Les sels métallique : $CuCl_2$, $ZnClO_4 \cdot 6H_2O$

II.6. Solvants utilisés et leurs propriétés

Méthanol (CH₃OH)

Masse molaire (g/mol) : 32.04.

Point d'ébullition (°C) : 64.7°C.

Point de fusion : -97.6°C.

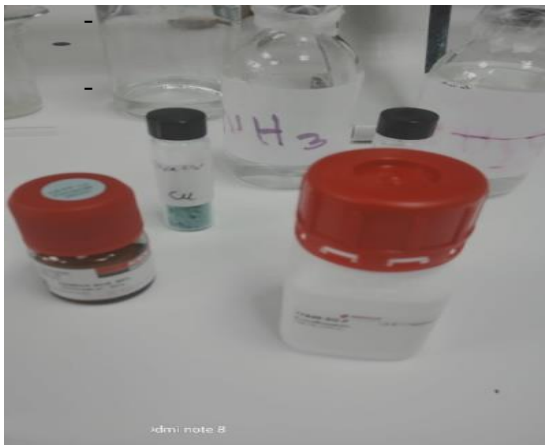
L'ammoniac (NH₃)

Masse molaire (g/mol) : 17.031.

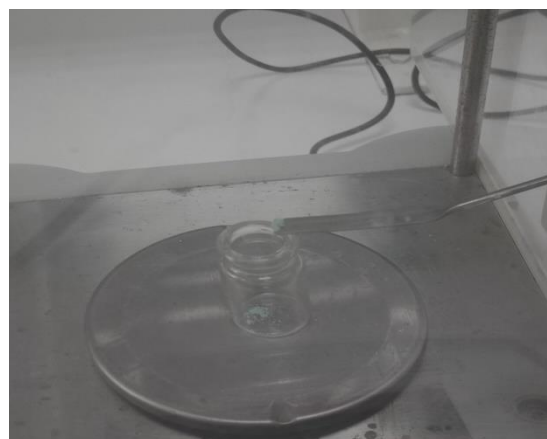
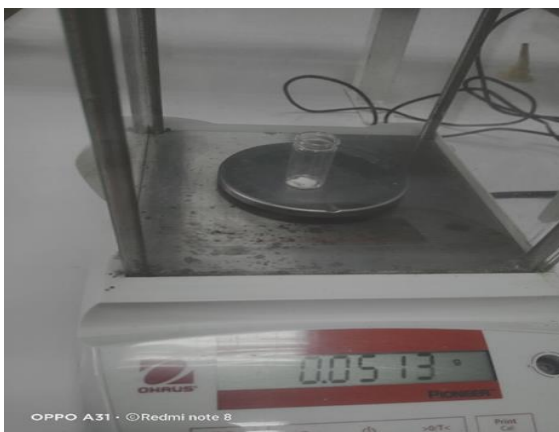
Point d'ébullition (°C) : -33,34 °C.

Point de fusion : -77.73 °C.

II.7. Montage expérimental utiliser pour la synthèse des complexes :



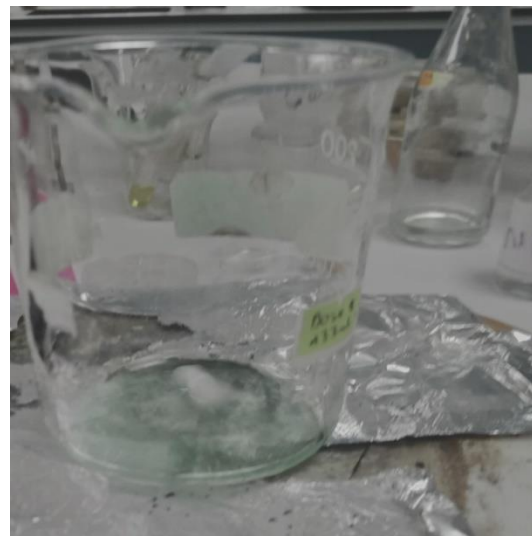
Les réactifs initiales



Mésure des quantité des ligands



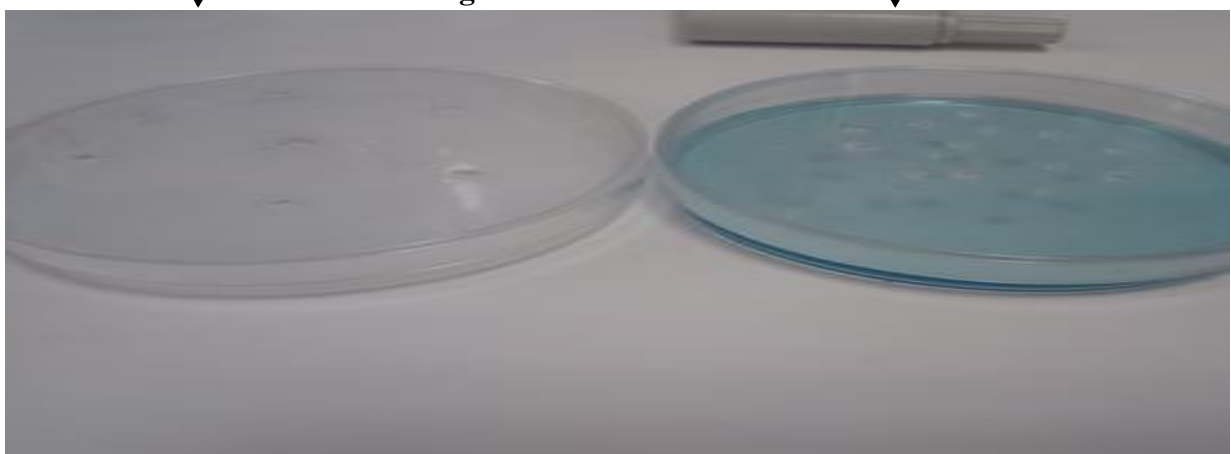
Ajoute de la solution méthanoïque



Agitation magnétique



changement de couleur



Formation des cristaux après l'évaporation .

Figure II.14 : Montage expérimentale utiliser pour la synthèse.

II.8. Techniques de caractérisations utilisées lors de ce travail

II.8.1. La spectroscopie infrarouge :

II.8.1.1. Introduction :

Le domaine de l'infrarouge utilisé sur les spectres habituels se situe entre 400 et 4000 cm^{-1} , ce qui correspond à des énergies situées autour de 30 kJ. mol^{-1} . Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules.

Pour modéliser ces vibrations et rotations, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique : deux masses reliées par un ressort. ⁽²²⁾

II.8.1.2. Définition :

La spectroscopie IR est parmi les outils les plus utilisés pour l'identification des Groupements fonctionnels voire la détermination de la structure de certaines molécules.

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption des radiations électromagnétiques qui correspondent { des longueurs d'onde comprises entre $0,78$ et $1000\text{ }\mu\text{ m}$, cette bande Spectrale est divisée en trois régions :

- Le proche IR : $0,78$ - $2,5\text{ }\mu\text{ m}$ (soit $12\ 500$ à 4000 cm^{-1})

- Le moyen IR : $2,5$ - $25\text{ }\mu\text{ m}$ (soit de 4000 à 400 cm^{-1})

- L'IR lointain : 25 - $1000\text{ }\mu\text{ m}$ (soit de 400 à 10 cm^{-1})

La région du moyen infrarouge est la plus utile du fait des informations obtenues sur les structures des composés examinés. ⁽²³⁾

II.8.1.3. Principe

Le spectre à IR est dans son principe semblable à la spectroscopie UV-visible. Dans le domaine de longueur d'onde concerné ($2500 - 25\ 000\text{ nm}$), le rayonnement électromagnétique interagit avec les liaisons covalentes de la molécule. En effet, classiquement, la liaison entre deux atomes est modélisée par un ressort reliant deux masses: celui-ci se met à vibrer lors de l'absorption de l'onde électromagnétique.

La fréquence de vibration est caractéristique du système donc de la liaison entre deux atomes. Lorsque la vibration de l'onde électromagnétique correspond à la fréquence de résonance de la liaison, alors on observe un pic d'amplitude.

Pour cette raison, la spectroscopie IR permet de repérer la présence de certaines liaisons et d'en déduire les groupes caractéristiques de la molécule étudiée.

II.8.1.4. Transitions énergétiques dans le rayonnement Infra Rouge :

Les transitions entre les niveaux énergétiques de rotation apparaissent dans la région de l'IR lointain, et celles des niveaux vibrationnels apparaissent de 2,5 à 25 μm . Ces dernières nécessitent plus d'énergie que les transitions rotationnelles et la lumière excitatrice provoque pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, ce qui donne un pic de transition vibrationnelle à l'allure d'une bande d'absorption. Du point de vue conventionnel, les spectres vibrationnel sont représentés en nombre d'ondela place de longueur d'onde. ⁽²²⁾

II.8.1.5. Types de vibration :

L'absorption d'une radiation IR aura pour effet de faire vibrer la molécule en modifiant les angles et les longueurs des liaisons. On distingue deux modes de vibrations : vibrations d'élongation (ou allongement) et vibration de déformation.

a. Vibration d'élongation (Stretching) :

Elles ont lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun.

On a deux possibilités de vibration d'élongation : symétrique et asymétrique.

b. Vibration de déformation (bending) :

Elles correspondent à des modifications de l'angle de liaison. Différents types de vibration sont possibles : dans le plan et hors du plan.

II.8.1.6. Allure du spectre IR :

En pratique, un spectre infrarouge est souvent représenté comme la transmittance (%T) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). Chaque bande est caractérisée par sa valeur de n au maximum d'absorption ; on précise également son intensité relative (F : forte, m : moyenne, f : faible).

II.8.1.7. Méthode d'analyse spectrale :

On procède en principe de la manière suivante :

- 1- Examiner le spectre en commençant par les plus grands nombres d'onde
- 2- identifier les bandes les plus caractéristiques à l'aide des tables
- 3- Déterminer l'absence de bandes dans les régions caractéristiques.
- 4- Ne pas chercher à élucidé toutes les bandes notamment dans la région de l'empreinte digitale ($<15000\text{cm}^{-1}$).

II.8.1.8. Fréquences de vibration caractéristiques :

Malgré la complexité apparente des spectres IR, due au nombre important de bandes d'absorption, il existe des absorptions à des nombres d'onde caractéristiques qui permettent d'identifier les différents groupements d'une molécule.

On peut distinguer quatre régions principales :

-4000-2500 cm^{-1} : Elongation X-H (O-H, N-H, C-H).

-2500-1900 cm^{-1} : Elongation des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$ et des doubles liaisons cumulées $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (allènes, isocyanates...).

-1900-1500 cm^{-1} : Elongation des double liaisons ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, NO_2)

-1500-200 cm^{-1} : Elongations de simples liaison (C-N) (NO_2 ; forte a $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) ;

C-O : forte entre 1000 et 1300 cm^{-1} ...) cette zone appelée région des empreintes digitales est utilisée pour identifier avec certitude un composé et attester de sa pureté.

II.8.1.9. Instrumentation et échantillonnage

a. Appareillage

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres IR :

-La première et la plus ancienne, est dite à balayage

-La seconde est dite à transformée de Fourier

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont une source de rayonnement infrarouge, un système de séparation des rayonnements (monochromateur) et un détecteur du signal.

-La source :

dans la plupart des cas, on travaille dans la région de l'infrarouge moyen

(4000 et 400 cm^{-1}). On utilise alors une source globale à base de carbure de silicium.

-Le système de séparation des rayonnements (monochromateur) :

l'échantillon est éclairé avec un rayonnement IR polychromatique. Pour les spectromètres à balayage, on utilise comme système dispersif les prismes ou les réseaux de diffraction. Pour les spectromètres à transformée de Fourier, on utilise un interféromètre (interféromètre de Michelson).

-**Le détecteur** : la détection du signal à lieu par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique. Le détecteur utilise est de type thermique. IL détecte les variations de température et les transforme en variation de l'intensité.

Remarque : la spectroscopie IR à balayage relativement ancienne, nécessite un temps important. Les avantages de FTIR sont un gain de temps important et une grande précision sur l fréquence.

b. Echantillonnage

Il est possible de faire des spectres IR de composés solides, liquides ou gazeux Suivant l'état physique de l'échantillon les techniques différentes. Pour les cellules, il faut choisir un matériau n'absorbant pas en IR : souvent NaCl ou KBr.

-Si le composé est liquide, en expose une goutte entre les fenêtres des cellules pour constituer un film de liquide.

-S'il est solide, il pourra soit être mis en solution dans un solvant, soit être mélangé à du KBr anhydre, la poudre obtenue étant alors soumise à une forte pression à l'aide d'une presse pour obtenir une pastille .Enfin, il peut être placé en suspension dans une paraffine (du nujol par exemple).

-Les composés gazeux sont étudiés dans des cellules à gaz de grands volumes.

II.8.2.La diffraction des rayons X monocristal

II.8.2.1.Introduction :

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro . En 1912 le physicien Laüé détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés. ⁽²⁴⁾

II.8.2.2.Définition :

Les Rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde à l'ordre d'angström produits par bombardement d'électrons sur une cible (généralement métallique). Les Rayons X représentent le rayonnement le plus énergétique que puisse émettre un atome. ⁽²⁵⁾

II.8.2.3.Principe :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux....) présentant les caractéristiques de l'état cristallin c'est-à-dire. un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verre....) des produits cristallisés. ⁽²⁶⁾

II.8.2.4.But :

but de décrire une structure cristalline c'est de déterminer: Le réseau translatoire ou bien les paramètres de la maille: a , b , c , α , β , γ la nature et la position des atomes du motif c'est à dire les position des atome (x , y , z) l'agitation thermique U les éléments de symétrie qui se présents par le groupe d'espace qui exprime le mode de réseau et la symétrie. ⁽²⁷⁾

II.8.2.5.Propriétés des rayons X :

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne .Il baptise les rayons qu'il a découverts "Rayons X" avec le "X" comme l'inconnue en Mathématiques. Le pouvoir des rayons X, qui a semblé merveilleux, de traverser des parois opaques et de révéler l'intérieur du corps humain a immédiatement donné un grand retentissement populaire à cette découverte scientifique. ⁽²⁸⁾

Les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro. ⁽²⁹⁾

En 1912 le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés. ⁽³⁰⁾

-Les rayons X se propagent dans le vide en ligne droite avec une vitesse égale à C (vitesse de lumière).

-Les rayons X ne sont ni déviés par les champs électriques ni par les champs magnétique.

-La production des Rayon X est un phénomène atomique (ce sont des photons produits à l'extérieur du noyau) c.-à-d. c'est une conséquence directe des perturbations profondes subies par la structure de l'atome bombardé.

-Les rayons X sont mous s'ils sont situés du côté des grandes longueurs d'ondes du spectre. Ils sont difficiles à détecter du fait de l'absorption de plus en plus considérable par toute la matière (même de faible densité)

-Les rayons X sont durs s'ils sont situés du côté des petites longueurs d'onde. Des sources à très hautes tensions sont nécessaires pour leur production et la limitation et due aux difficultés techniques de réalisation.

On distingue un rayon γ d'un rayon X en étudiant leurs spectres :

-Un spectre continu ne peut correspondre qu'à un rayon X.

-Un spectre de raies peut correspondre aux deux : un rayon γ s'il caractérise les niveaux d'énergie nucléaire. Un rayon X s'il caractérise les niveaux d'énergie atomique. ⁽³¹⁾

II.8.2.6. Production des rayons X et appareillage :

II.8.2.6.1. Tubes à rayons X :

a. Tube de Coolidge :

La source usuelle des rayons X est appelée le tube de Coolidge du nom de son inventeur (1917). C'est un tube à vide poussé comportant deux électrodes :

-une cathode émettrice d'électrons qui est un filament de tungstène chauffé par effet thermoïonique, et une anticathode représentant la cible métallique qui est portée, dans les tubes ordinaires, à un potentiel positif de l'ordre de 10 à 50 kV. ⁽³²⁾

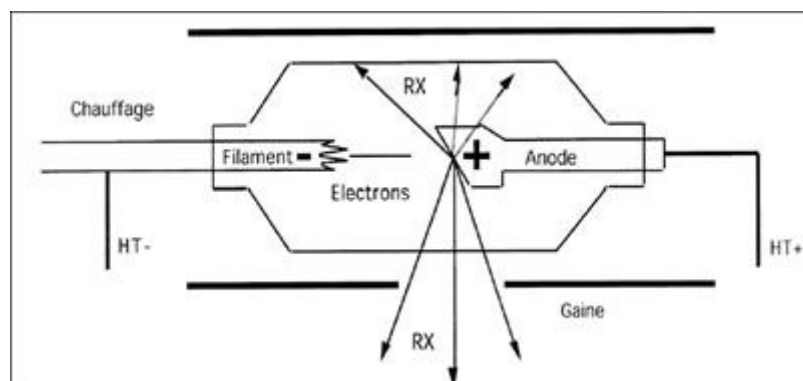


Schéma II.1 : Tube à rayons X.

b. Tube à anode tournante :

Les tubes à Rayon X à anode tournante peuvent fournir une puissance qui peut atteindre 8 fois celle fournie par un tube classique, mais la technologie d'élaboration de tels tubes est bien plus compliquée. La rotation de l'anode est de l'ordre de 6000 tours par minute,

Le vide assez poussé est assuré par un système de pompes primaire et turbo moléculaire. La puissance maximale est de 18 kW .⁽³³⁾

II.8.2.6.2. Synchrotrons à Rayons X :

Le rayonnement synchrotron est un autre exemple du champ électromagnétique rayonné par une particule accélérée. Dans le cas des tubes à rayons X, le rayonnement est engendré par le freinage des électrons accélérés par émission radiative suite à l'excitation des niveaux d'énergie des atomes de la cible et à leur dés excitation.⁽³⁴⁾

Dans le cas du synchrotron, le rayonnement X est obtenu à partir d'électrons ou de positrons accélérés. En effet, d'après les lois de l'électromagnétisme toute particule chargée accélérée émet un rayonnement. C'est cette idée qui sert à la construction de synchrotron, et ce, en accélérant des électrons dans le vide par des forces magnétiques. Ces derniers émettent un spectre de rayons X continu.

Un système de filtrage est nécessaire pour sectionner la radiation à utiliser. L'intensité du rayonnement synchrotron est considérable par rapport aux autres sources de rayon X.

Le gain peut dépasser d'un facteur 1000 à 10000 dans certains cas. L'analyse des couches minces (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) et même des matériaux amorphes devient possible.⁽³⁵⁾

II.8.2.6.3. Spectre d'émission d'un tube à Rayons X :

Deux phénomènes bien distincts, basés sur l'interaction d'électrons avec les atomes, sont à l'origine de la production des rayons X, l'émission du spectre continu, d'une part, et celle des raies caractéristiques, d'autre part.⁽³²⁾

a. Spectre continu :

Le spectre d'émission est constitué par un ensemble de radiations dont l'intensité varie de façon continue avec la longueur d'onde. Le schéma en dessous donne l'exemple d'un spectre émis par une diffraction des rayons X anticathode de tungstène. Les faits essentiels sont les suivants:

-Le spectre comporte un seuil d'émission brusque du côté des courtes longueur d'onde. Cette limite inférieure est inversement proportionnelle à la tension appliquée.

-Quand la tension appliquée au tube croît, la proportion des radiations de courte longueur d'onde augmente : on dit que le rayonnement devient plus dur. ⁽³⁶⁾

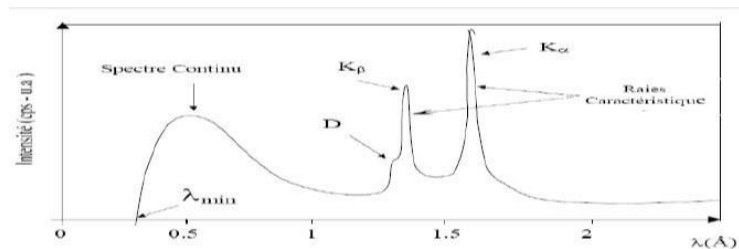


Schéma II.2: Distribution spectrale d'une émission X.

(D :discontinuité due à l'auto absorption de la cible).

b. Raies caractéristiques :

Au spectre continu se superpose un spectre de raies dont les longueurs d'onde indépendantes des conditions de fonctionnement de tube, ne dépendent que de la nature de l'anticathode. Ce sont les raies caractéristiques des atomes constituant l'anticathode. ⁽³⁷⁾

Contrairement aux spectres optiques qui sont très complexes et composés d'un très grand nombre de raies, les spectres de Rayon X caractéristiques comprennent un petit nombre de raies. Ils sont constitués par des groupes de raies, désignés par des séries de lettres K, L, M, etc. Chaque série comporte une suite de raies qui se succèdent de façon homologue. Celles-ci forment des séries reconnaissables d'un élément à l'autre, et les longueurs d'onde prennent des valeurs précises et spécifiques pour chaque élément.

La fréquence ν d'une raie déterminée dans une série est une fonction simple du nombre atomique Z de l'élément:

$$\sqrt{\nu} = c(Z - \sigma)$$

L'expression dans laquelle c et σ sont des constantes, σ étant voisine de l'unité. La raie $K\alpha$ est la plus intense des raies d'un élément. Elle est située dans la série K, et a une longueur d'onde variant de 0.013 nm, pour l'uranium, à 1.19 nm pour le sodium. L'origine des raies caractéristiques est la suivante: Certains atomes de l'anticathode, sous l'action du choc des électrons du faisceau cathodique, sont ionisés c'est-à-dire qu'un électron gravitant autour du noyau est expulsé. L'atome trouve alors dans un état excité.

Pour sa désexcitation, et pour retrouver un état stable, la place laissée libre (trou) est occupée par un électron d'une orbite plus éloignée du noyau: ce saut est accompagné d'une émission d'un photon correspondant à l'énergie que l'électron a perdu en se rapprochant du noyau. ⁽²⁶⁾

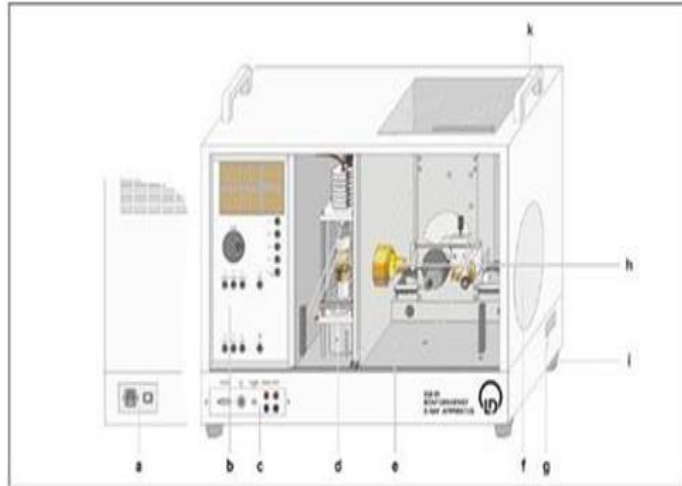


Schéma II. 3 : Raie caractéristiques

- a:** Zone de connexion au réseau.
- b:** Zone de commande.
- c:** Zone de connexion.
- d:** Partie tube(avec tube à rayons X Mo).
- e:** Partie expérimentation (ici, avec goniomètre).
- f:** Ecran luminescent.
- g:** Canal vide.
- h:** Bouton-poussoir de verrouillage.
- i:** Pieds.
- k:** Poignées de transport.

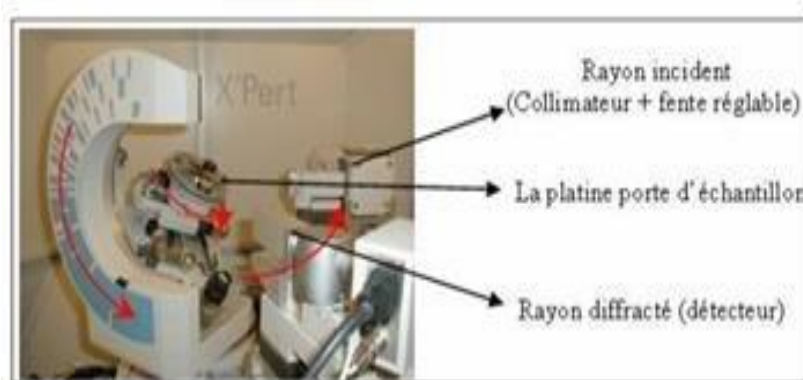


Schéma II.4 :Le diffractomètre



Schéma II. 5 : L'ensemble de dispositif.

II.8.2.7. Diffraction des RX sur un monocristal :

II.8.2.7.1. Principe :

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes: certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. ⁽³⁸⁾

Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral. Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes. ⁽²⁵⁾

On assiste au phénomène de diffraction dans une direction donnée, si les ondes du rayonnement diffusées par les nœuds des différents plans réticulaires du réseau cristallin engendrent une interférence constructive dans cette même direction.

Cette condition s'exprime de manière simple soit dans le réseau direct, en considérant les familles des plans (hkl) dans le réseau direct (condition de Bragg), soit par la condition de Laue, en considérant les rangées [hkl]* du réseau réciproque. ⁽²⁵⁾

II.8.2.7.2. Condition de BRAGG :

Soient deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires sous un angle d'incidence Θ et diffusées sous le même angle. ⁽³⁸⁾

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} = n_{(hkl)} \lambda$$

II.8.2.7.3. Condition de LAUE :

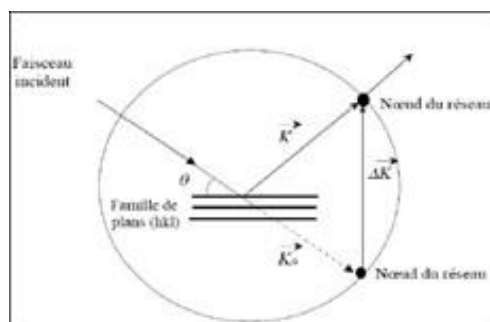


Schéma II.6 : Condition de Laue.

II.8.2.7.4. Direction du faisceau diffracté :

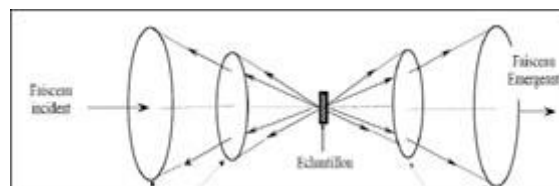


Schéma II.7 : Directions du faisceau diffracté

II.8.2.7.5. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X :

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir – identification minéralogique simple ou structure cristalline - et selon la nature du matériau, différentes analyses sont possibles. Les méthodes diffèrent selon qu'elles utilisent des rayons X polychromatiques ou monochromatiques. ⁽³⁹⁾

a. La méthode de LAÛE :

Elle utilise un petit cristal ou une section plane dans un cristal sur laquelle tombe le faisceau polychromatique de rayons X. Le cristal est immobile et l'interaction des rayons X avec les plans réticulaires fait que certaines incidences satisfont à la relation de Wolff-Bragg. Les rayons diffractés forment des taches : elles permettent de mettre en évidence la symétrie cristalline. ⁽⁴⁰⁾

b. La méthode des poudres ou de DEBYE-SCHERRER:

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0,01 mm), ce qui est presque toujours possible. On fait tomber le faisceau de rayons X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur une lame mince spéciale. ⁽³⁹⁾

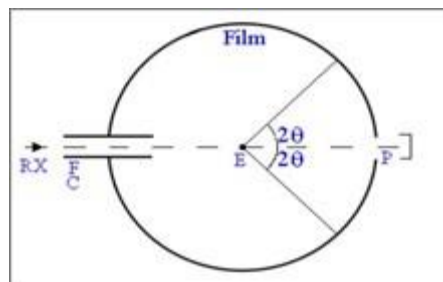


Schéma II.8 : Principe de la chambre de Debye-Scherrer

**F, C = fente, collimateur du rayonnement X, E = place de l'échantillon
, P = puits d'absorption des rayons X.**

Selon les appareils, on enregistrera donc les rayons diffractés sur un film photographique avec une chambre cylindrique ou on obtiendra un diffractogramme par l'intermédiaire d'un compteur de rayons X qui détectera les rayons diffractés et leur différente intensité.

Avec une chambre circulaire de Debye-Scherrer, on obtient sur le film des anneaux concentriques dont chacun représente une distance réticulaire.

Sur le diffractogramme, on obtient une succession de « pics » correspondant à des angles précis : chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire. Le diffractomètre de poudres, compte parmi les appareils les plus utilisés actuellement dans le monde industriel et de la recherche, à cause de sa simplicité et de sa généralité d'emploi. Par contre, le diffractomètre pour monocristaux qui permet l'étude des structures des cristaux est surtout utilisé dans les instituts de cristallographie de chimie et de biologie.

Actuellement on assiste à l'utilisation de synchrotrons dont la technique est basée sur le principe de l'émission d'un rayonnement par des particules chargées accélérées à des vitesses proches de celle de la lumière. Cette technique permet d'étudier les couches minces et très récemment les matériaux amorphes. ⁽⁴¹⁾

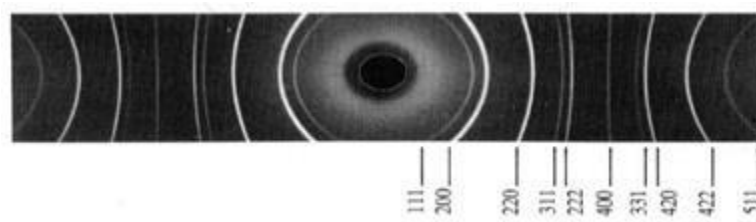


Schéma II.9 : Diagramme de poudre sur film.

Chapitre III

III.1. Synthèse des complexes

Pour la synthèse des complexes, nous avons utilisé une méthode relativement simple décrite dans la littérature. ⁽⁴²⁾ Notre stratégie de synthèse est basée sur l'utilisation d'une solution d'ammoniaque d'une part, comme agent de déprotonation et d'autre part comme un solvant (ou co-solvant avec du méthanol). La déprotonation des ligands s'effectue au niveau de la fonction carboxylique COOH pour les ligands du type quinolone, ceci donne un ligand chélate anionique permettant la réaction de complexation. Cependant, en présence de base, l'ion métallique peut réagir pour former l'hydroxyde correspondant : complexe neutre insoluble $[M(OH)_n]$. L'ajout d'un excès d'ammoniaque conduit à une compétition entre la formation de l'hydroxyde et la formation du complexe chargé $M(NH_3)^{n+}$ jusqu'à obtenir une solution limpide. Cette solution est ensuite évaporée très lentement pour entamer un processus de cristallisation. Lors de ce processus lent, la concentration d'ammoniaque diminue. L'effet de concentration conduit à une compétition entre le ligand ammoniaque et les ligands bioactifs déprotonnés présents dans la solution : l'équilibre chimique entraîne un échange entre les molécules NH_3 et le ligand LY^- « schéma10 ». Ce processus permet d'une part, la synthèse lente des complexes désirés et d'autre part, la formation de monocristaux permettant de déterminer la structure par l'analyse par diffraction des rayons X. Le schéma III.10 ci-dessous résume le mécanisme de synthèse de ces complexes.

Déprotonation des ligands



Complexe soluble d'ammoniaque



Formation de complexe et cristallisation



Solvant : NH_3 /méthanol

Schéma III.10: Le Mécanisme De Synthèse Des Complexes.

III.1.1.Synthèse de complexe [Cu(Q1)2(H2O)].6H2O (1)

A une solution méthanolique (5ml) du ligand de quinolone HQ1 (0.05g, 0.139 mmol), on ajoute goutte à goutte une solution méthanoliques (5ml) de chlorure de cuivre (0.02g, 1mmol). Après 3 minutes d'agitation à température ambiante, une solution concentrée de NH₃ (25% de volume) a été ajouté lentement jusqu'à l'apparition d'une couleur bleue intense. Après quelques jours de d'évaporation lente, des cristaux bleus (0.0372g) sont récupérés par filtration. Rendement (29%).

III.1.2.Synthèse de complexe [(Zn(Q2)2(H2O)).3H2O (2)

A une solution méthanolique (5ml) du ligand de quinolone HQ2 (0.05g, 0.191mmol), on ajoute goutte à goutte une solution méthanolique (5ml) de sel zinc perchlorate hexahydraté (0.0505g, 1mmol). Après 3 minutes d'agitation à température ambiante, une solution concentrée de NH₃ (25% de volume) a été ajouté lentement jusqu'à l'apparition d'une solution incolore. Après quelques jours d'évaporation lente, des cristaux incolores (0.0451g) sont récupérés par filtration (Rendement 67%).

III.2.Caractérisation des complexes par diffraction des Rayons X

III.2.1.Description de la structure (1)

Le complexe (1) cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. Sa formule affinée est [Cu(Q1)2(H2O)].6H2O (Annexe 1, Tableau III.1, données cristallographiques). La diffraction des rayons X a été effectuée sur un cristal en forme de bloc de couleur bleue.

Le cuivre est coordonné à chaque ligand déprotonné (Q1) par un oxygène de la fonction carboxylique (Cu-O)=1,93-1,92 Å et un oxygène de la fonction cétone (Cu-O)=1,94-1,93 Å. Les angles varient approximativement entre 171° et 87°. La sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau (Cu-O)=2,21 Å. Le cuivre se retrouve alors dans un environnement ML5 de type {O3}.

Les molécules d'eau non coordonnées assurent la cohésion de l'empilement cristallin par des liaisons hydrogène. Les distorsions entre la pyramide à base carrée et la bipyramide trigonale ont été calculées à l'aide du paramètre d'Addison τ comme indicateur du degré de trigonalité : la valeur de τ est définie comme la différence entre les deux plus grands angles entre les atomes donneur-métal-donneur divisé par 60.

Une valeur égale à 0 correspond à une pyramide à base carrée. Une valeur égale à 1 correspond à une bipyramide trigonale. Dans notre cas, $\tau = 0.13$: l'ion cuivrique est donc dans une géométrie de pyramide à base carrée déformée. L'atome de cuivre est décalé de 0.22 Å du centre de la base de la pyramide. Les distances et angles de liaison sélectionnés sont listés dans le tableau III 2 de l'annexe 1. La figure III 15 donne une représentation de la molécule dans l'espace.

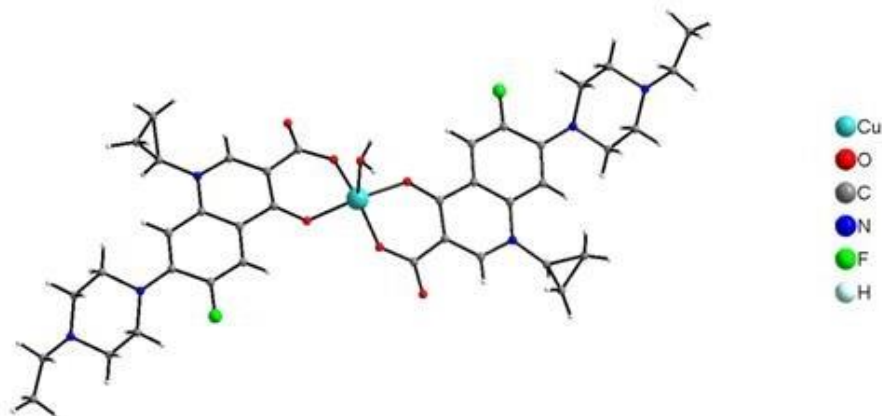


Figure III.15 : Le complexe de $[\text{Cu}(\text{Q1})_2(\text{H}_2\text{O})].6\text{H}_2\text{O}$

III.2.2. Description de la structure (2)

Le complexe se cristallise dans le groupe d'espace centroymétrique $PbCN$ du système orthorhombique avec les paramètres de maille suivants : $a = 19,2883(9)$ Å, $b = 7,2672(4)$ Å, $c = 21,1817(10)$ Å, (Annexe 2. Tableau III.3. Données cristallographique). Dans ce monomère, les deux ligands oxolinate sont coordonnés à l'ion zinc par l'oxygène de la fonction cétone du motif 4-pyrimidone et l'oxygène des fonctions carboxylate. Une représentation de la structure est montrée sur la figure III.16 et les distances et angles de liaison sont listés dans le tableau III 3, annexe 2.

L'atome de zinc est penta-coordonné et pourrait être décrit comme ayant une géométrie pyramidale carrée déformée. La valeur de $\tau = (170,12 - 127,76) / 60 = 0,706$, montrent une distorsion de la géométrie pyramidale. Les quatre positions dans le plan équatorial sont occupées par les quatre atomes d'oxygène provenant de deux ligands oxolinate.

On observe deux ensembles de distances Zn-O : Zn-Ocarb [Zn-O(2) = 1,974 (2) Å] et Zn-OC=O [Zn-O(7) = 2,099 (17) Å] tandis qu'un autre atome d'oxygène provenant de la molécule d'eau est coordonné sur la position apicale à une distance Zn-O(21) = 2,020 (X) Å.

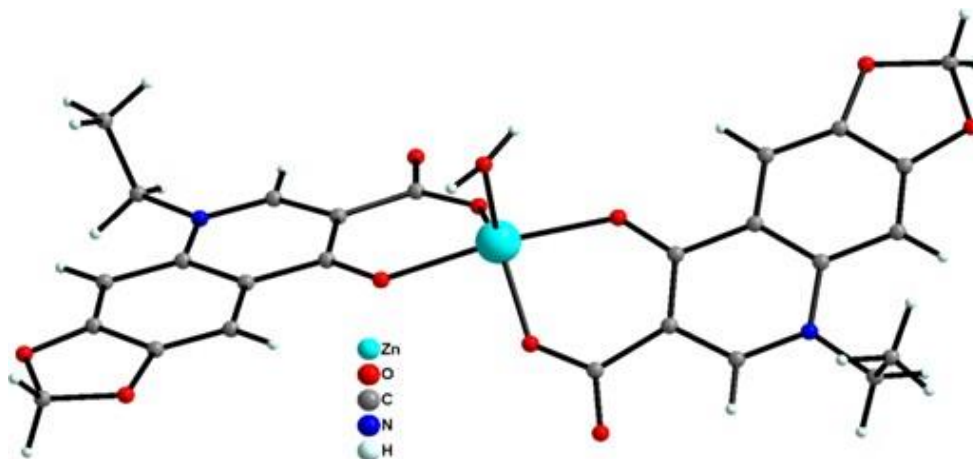


Figure III 16: Structure du complexe [(Zn(Q2)(H₂O)).3H₂O]

III.3.Caractérisation des complexes par infrarouge

II.3.1.Caractérisation infrarouge des complexes (1).(2)

Les spectres infrarouges (IR) des complexes avec des ligands quinolone sont assez complexes en raison de la présence de nombreux groupes fonctionnels dans les molécules. Cependant, l'analyse comparative des bandes de vibration liées à la fonction carboxylate, la fonction cétone dans le motif 4-pyrimidone et la fonction pipérazine peut apporter d'importantes informations sur le mode de coordination. En particulier, les travaux de G.B. Deacon et R.J. Philips sur l'analyse structurale de nombreux complexes métal-acétate ont largement été utilisés pour caractériser les modes de coordinations des complexes à base de quinolones. En effet, la fonction carboxylate est caractérisée par une bande de vibration asymétrique $\nu(\text{CO}_2)_{\text{asym}}$ et une bande de vibration symétrique $\nu(\text{CO}_2)_{\text{sym}}$. La fréquence de ces bandes dépend de l'angle O-C-O dans la fonction carboxylate. Lorsque le mode de coordination de la fonction carboxylate est bidentate, il a été démontré que $\Delta = \nu(\text{CO}_2)_{\text{sym}} - \nu(\text{CO}_2)_{\text{asym}} < 150 \text{ cm}^{-1}$.

En revanche, lorsque le mode de coordination est monodentate, il est également démontré que $\Delta \geq 150 \text{ cm}^{-1}$. Ce phénomène est relié à l'angle O-C-O, plus grand dans le mode monodentate que bidentate.

Les résultats de l'analyse spectroscopique par infrarouge des complexes '(1) et (2) présentés sur les figures III.19 et III.20 ont été comparées au spectre d'infrarouge des ligands seul [(HQ1) figure III.17. et HQ2 figure III.18]

En (cm^{-1})	$\nu(\text{C=O})_{\text{carb}}$	$\nu(\text{C=O})_{\text{asym}}$	$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}$	$\nu(\text{C=O})_{\text{p}}$	$\Delta = \nu(\text{CO}_2)_{\text{sym}} - \nu(\text{CO}_2)_{\text{asym}}$
(HQ1)	1734			1627	
(HQ2)	1700			1630	
(1)		1479	1370	1625	109
(2)		1580	1470	1625	110

Tableau 1 : Les résultats de l'analyse spectroscopique par infrarouge des complexes (1) et (2) et des ligands (HQ1) et (HQ2)

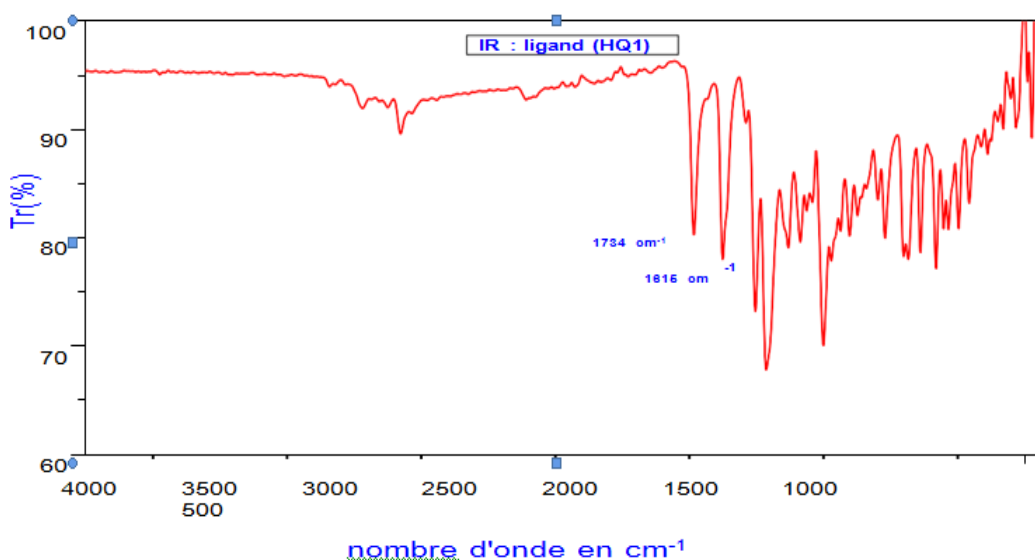


Figure III.17. Spectre IR de ligand (HQ1)

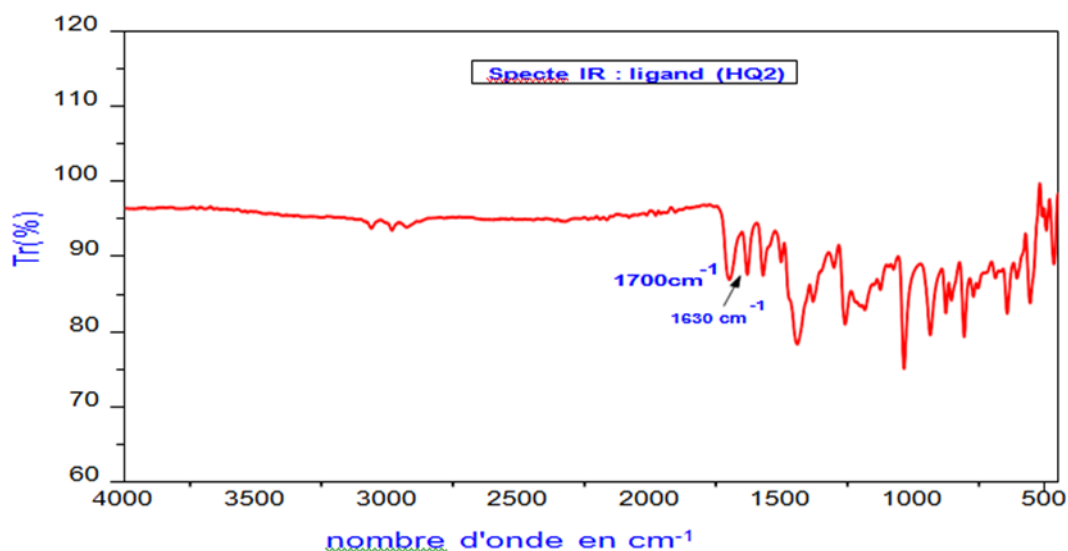


Figure III.18. Spectre IR de ligand (HQ2)

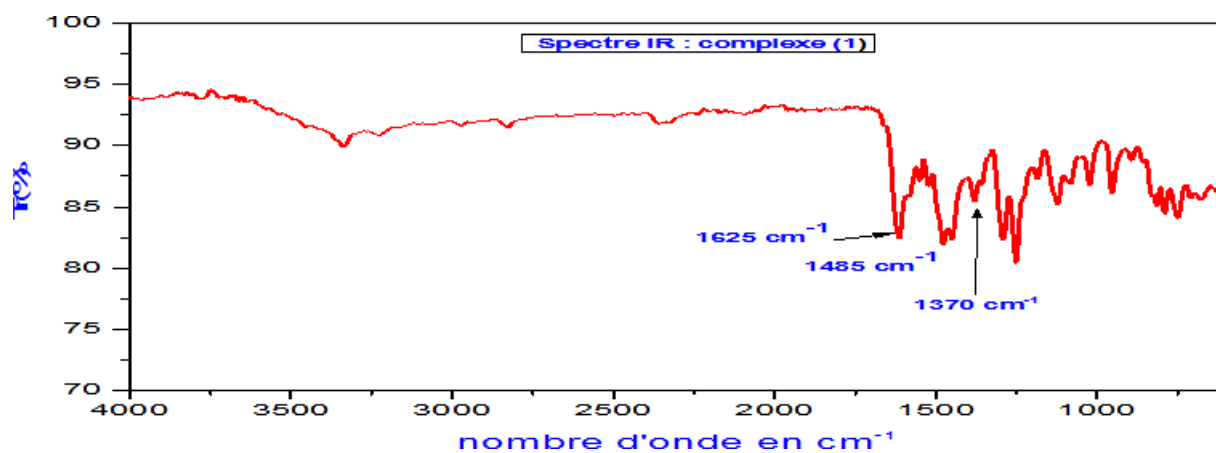


Figure III.19. Spectre IR de complexe (1)

Pour le complexe (1) : l'absorption de $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{carb}}$ à 1734 cm^{-1} est disparu et remplacé par deux bandes caractéristique sont présentes vers 1479 cm^{-1} et 1370 cm^{-1} indiquent les $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ et $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$ respectivement, alors que la $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{p}}$ est décalé à 1625 cm^{-1} . La différence de $\Delta = \nu(\text{CO}_2)_{\text{sym}} - \nu(\text{CO}_2)_{\text{asym}} < 150$ indiquant une coordination bidentate du groupe carboxylate.

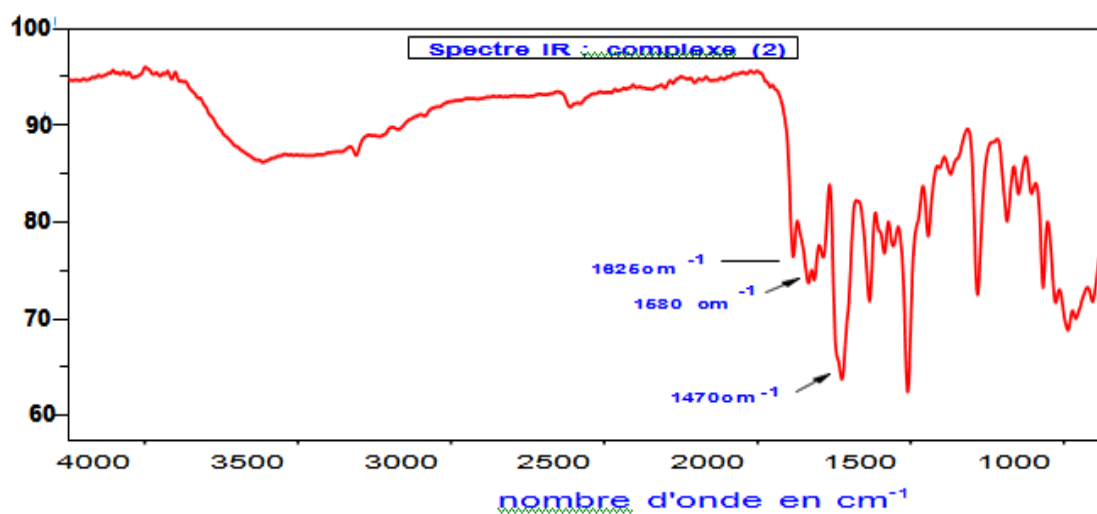


Figure III.20 : Spectre IR de complexe (2)

Pour le complexe (2) : l'absorption de $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{carb}}$ à 1700 cm^{-1} est disparu et remplacé par deux bandes caractéristique sont présentes vers 1580 cm^{-1} et 1470 cm^{-1} indiquent les $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$ et $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$ respectivement, alors que la $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{p}}$ est décalé à 1625 cm^{-1} . La différence de $\Delta = \nu(\text{CO}_2)_{\text{sym}} - \nu(\text{CO}_2)_{\text{asym}} < 150$ indiquant une coordination bidentate du groupe carboxylate.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale:

Ce travail de mémoire avait comme objectif primordial la synthèse de nouveaux composés antimicrobiens. Pour cette étude, nous avons utilisé différents ions métalliques que nous avons coordonné à des antibiotiques de type quinolones. Le choix de ces antibiotiques était basé sur leurs propriétés antibactériennes et le fait qu'ils possèdent des atomes donneurs qui en font de bons ligands. Il s'agit d'un domaine de recherche très actif. En effet, la coordination d'ions métalliques par des molécules organiques antibiotiques doit permettre d'obtenir une meilleure activité en les réunissant sur une molécule unique (complexe) par synergie des activités antibiotiques et antiseptiques. Cela doit aussi permettre la diminution des risques de sélection de mutants résistants.

Dans ce mémoire, nous avons synthétisé et caractérisé 2 nouveaux complexes à base des ligands quinolones, les structures de ces derniers ont été déterminées par l'analyse de diffraction des rayons X monocristalline, l'analyse spectrale par Infrarouge a confirmé les modes de coordinations de la fonction carboxylate.

Malheureusement les diverses tentatives d'étudier l'activité antioxydante de l'un de ces complexes nous avons mise en œuvre ont échouées.

Notre travail complète les connaissances scientifiques sur les complexes antibactériens à base métal-antibiotique et ouvre la voie pour le développement de nouveaux médicaments de type antibiotiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- (1):Sulfonamides et association des-pharma études.
- (2) : G. Psomas. A. Tarushi, E.K. Efthimiadou, Y. Sanakis, C.P Raptopoulou, N. Katsaros, J. Inorg. Biochem **2006**, 100,1764-1773.
- (3) : M. Zampakou, M. Akrivou, E.G. Andreadou, C.P. Raptopoulou, V. P .Sycharis, A. Anastasia, G. Psomas,. J. Inorg. Biochem **2013**, 121.,88-99.
- (4) : E. Canton, J. Peman, M.T. Jimenez, M.S. Ramon, M. Gobernado, J. Antimicrob. Agents Chemother. **1992**, 36,558-565.
- (5) : K.C. Fang, Y.L. Chen, J.Y. Sheu, T.C. Wang, C.C. Tzeng,. J. Med Chem. **2000**, 43, 3809-3812
- (6) : J.A. Wiles, Q. Wang, E. Lucien, A. Hashimoto, Y. Song, J. Cheng, C.W. Marlor, Y. Ou , S.D. Podos, J.A. Thanassi, C. Thoma, M. Deshpande, M.J. Pucci,
- (7) : E.S. Pfeiffer, H. Hiasa, J. Antimicrob. Agents Chemother **2004**,48-608-611.
- (8) : K. Sandstrom, S. Warmlander, M. Leijon, A. Graslund,. J. Biochem. Biophys. Res. Commun **2003**, 304, 55-59.
- (9) : J.Y. Fan, D. Sun, H. Yu , S.M. Kenvin, L.H. Hurley, .J. Med. Chem. **1995**, 38, 408-424.
- (10) : E.K. Efthimiadou, M.E. Katsarou, A. Karaliota, G. Psomas,. J. Inorg. Biochem. **2008**, 102,910-920.
- (11) : Nessaib, M.Synthèse, Structure, étude spectrofluorimétrique et évaluation biologique des N-sulfamoyloxazolidinones et de leurs dérivés. **2012**.
- (12) : J. Blondeau, Fluoroquinolones : Mechanism of action, classification, and development of resistance .Survey of ophthalmology. 49.SUP 2.**2004**
- (13) : N.Saravana-Kumara ;D.dhivyab, B.Vijayakumar.J. Int .J.Pharm .Sci.1.N°.Octobre **2011**
- (14) : G. S. Tilloston. J. Med. Microbiol. **1996**, 44 , 320-324
- (15) : D.E. king, R. Malone, S.H Lilley, J. Fam. Physician **2000**, 61(9), 2741-8
- (16) : Prof.j.c. Bunzli ; Laboratoire de chimie supramoléculaire des lanthanides, BCH1402 CH-1015 Lausanne.
- (17) : S. F. A. Kettle ; Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination, traduction française, De Boeck Université, Paris, (1999).
- (18) : M. Gerloch et EC.Constable ; Transition metal chemistry, Editions VCH.,Weinheim, New York, Tokyo, 211 (2000).
- (19) : D.F. Shriver et P.W. Atkins ; Chimie inorganique, Traduction française, De Boeck Université, Paris, (2001).

Références bibliographiques

- (20) : P. H. Walton; Beginning Group Theory for Chemistry, Workbooks in Chemistry, Oxford University Press, Oxford, (1998).
- (21) : A. Romieu ; Equipe de Chimie Bio-Organique, IRCOF / LHO (UMR 6014) ; Fares Fenair; Mémoire de Magister ;Synthèse et caractérisation de nouvelles.
- (22) : BELAID .Sabrina eps BENMERAD :polycopié de cours« Méthodes spectroscopiques d'Analyse physico-chimiques.
- (23) : A. Lafosse, « Cours de Spectroscopies optiques », Université de Paris Sud- 11 (2012).
- (24) : R. Jenkins et R. L. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry vol. 138 in Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications (J. D. Winefordner editor), éd. Wiley Interscience, 1996.
- (25) : J.-P. Eberhart Analyse structurale et chimique des matériaux, éd. Dunod (Paris), 1997.
- (26) : J. Protas, Diffraction des rayonnements, Dunod éd., 1999.
- (27) : N. Broll – Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. PE 1 080, Traité, Analyse et Caractérisation.
- (28) : A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod éd., 1964.
- (29) : Cohen – Tanoudji C., Mécanique quantique, Vol. 1et 2, Collection Enseignement Des Diu B. Laloe F., Sciences. Hermann ed., 1977.
- (30) : Vasco Ronchi "Histoire de la lumière" Librairie Armand Colin 1956".
- (31) : José-Philippe Pérez ; Optique géométrique et ondulatoire; Editions Masson 1994.
- (32) : Hill R.J. & Howard C.J. J. Appl. Cryst., 20(1987) 467-674.
- (33) : Hanawalt J.D., Rinn H.W. & Frevel L.K. Indust. Chem. Anal. Ed., 10(1938) 457-512.
- (34) : Klug H.P. & Alexander L.E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed (New York: Wiley) (1974).
- (35) : G.F. Reynolds in Physics and Chemistry of the organic Solid State, Vol I, D. Foxet al., Eds., pp 223-286.
- (36) : Scherrer P. Nachl. Ges. Wiss. Gottingen Septembre ; (1918) 98-100.
- (37) :JJ Rousseau, Ed. Masson « Cristallographie géométrique et radiocristallographie».
- (38) :Michette and C.J. Buckley “ X-Ray Science and Technology ” Ed. A.G.
- (39) :Alain Pénicaut "Les cristaux, fenêtres sur l'invisible":, Ellipses édition 1999.
- (40) : M.V Meersche, Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale ,eds Peeter.

Références bibliographiques

(41) : Mode d'emploi 554 811. Appareil à rayons X (554 811). Appareil à rayons X, sans goniomètre (554 812).

(42) : J-B Tommasino, F.N.R. Renaud, D. Luneau, G. Pilet, Polyhedron **2011**, 30,1663-1670

ANNEXES

Annexes

Annexes :

Annexe 1 : Synthèse de complexe [Cu(Q1)2(H2O)] .6H2O

Tableau III 1 : Données Cristallographique de [Cu(Q1)₂(H₂O)].6H₂O

Formule affinée	C ₃₈ H ₅₆ Cu ₁ F ₂ N ₆ O ₁₃
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	906.44
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P -1
a (Å)	12.1323(4)
b (Å)	13.3585(6)
c (Å)	16.0606(6)
α (°)	111.727(4)
β (°)	92.956(3)
γ (°)	113.194(3)
V(Å ³)	2162. (14)
λ(Mo.Kα,Å)	0.7173
Z	2
T(K)	293
D	1.392
μ (mm ⁻¹)	0,582
réflexions mesurées	10260
R _{int}	0,034
R(F)	0.0497
R _w (F)	0.0553
S	1,09
Nombre de réflexions	6156
Nombre de paramètres raffinés	541
ρ _{max} (e Å ⁻³)	1.07
ρ _{min} (e Å ⁻³)	-0.53
Correction d'absorption	Analytical

Annexes

Tableau III 2 : Longueurs [Å] et angles de liaison [°] dans le complexe [Cu(Q1)₂(H₂O)].6H₂O

Cu1. O2	1.9348(19)	N20. C23	1.472(4)
Cu1. O10	1.928(2)	C21. C22	1.508(5)
Cu1. O28	1.935(2)	C23. C24	1.503(6)
Cu1. O33	1.944(2)	C25. C26	1.348(4)
Cu1. O54	2.212(3)	C25. F27.	1.353(3)
O2. C3	1.270(3)	O28. C29.	1.264(4)
C3. C4.	1.447(4)	C29. O30	1.238(4)
C3. C8.	1.421(4)	C29. C31	1.493(4)
C4. C5.	1.403(4)	C31. C32	1.425(4)
C4. C26.	1.405(4)	C31. C37	1.379(4)
C5. N6.	1.395(3)	C32. O33	1.264(3)
C5. C15	1.398(4)	C32. C34	1.449(4)
N6. C7.	1.340(3)	C34. C35	1.406(4)
N6. C12	1.456(3)	C34. C52.	1.404(4)
C7. C8	1.372(4)	C35. N36	1.391(4)
C8. C9	1.499(4)	C35. C41	1.402(4)
C9. O10	1.277(3)	N36. C37	1.345(4)
C9. O11	1.234(4)	N36. C38	1.460(3)
C12. C13	1.488(4)	C38. C39.	1.485(4)
C12. C14	1.486(4)	C38. C40	1.478(5)
C13. C14.	1.487(5)	C39. C40.	1.477(5)
C15. C16.	1.387(4)	C41. C42.	1.384(4)
C16. C25	1.423(4)	C42. N43	1.389(3)
N17. C18	1.459(4)	C42. C51	1.424(4)
N17. C22	1.470(4)	N43. C44	1.463(4)
C18. C19	1.505(4)	N43. C48	1.478(4)
C19. N20	1.455(4)	C44. C45	1.512(4)
N20. C21	1.460(4)	C45. N46.	1.465(4)
N46. C47	1.466(4)	C49. C50	1.505(6)
N46. C49	1.474(4)	C51. C52	1.353(4)
C47. C48.	1.505(4)	C51 . F53	1.352(3)

O2. Cu1. O10	92.30(9)	C8. C9. O11	117.7(3)
O2. Cu1. O28	86.89(9)	O10. C9. O11	123.2(3)
O10. Cu1. O28	162.96(11)	C9. O10. Cu1	131.39(18)
O2. Cu1. O33	170.90(10)	N6. C12. C13	120.6(3)
O10. Cu1. O33	86.03(8)	N6. C12. C14	118.9(2)
O28. Cu1. O33	92.08(9)	C13. C12. C14	60.0(2)
O2. Cu1. O54	95.38(11)	C12. C13. C14	59.9(2)
O10. Cu1. O54	100.38(12)	C13. C14. C12	60.0(2)
O28. Cu1. O54	96.64(12)	C5. C15. C16	121.7(2)
O33. Cu1. O54	93.72(11)	C15. C16. N17	123.0(2)
Cu1. O2. C3	127.19(18)	C15. C16. C25	115.9(2)
O2. C3. C4	118.6(2)	N17. C16. C25	121.1(3)
O2. C3. C8	125.3(2)	C16. N17. C18.	117.7(2)

Annexes

C4. C3. C8	116.1(2)	C16. N17. C22	118.5(2)
C3. C4. C5	121.7(2)	C18. N17. C22	111.1(2)
C3. C4. C26	120.1(2)	N17. C18. C19	110.0(3)
C5. C4. C26	118.1(2)	C18. C19. N20	111.8(2)
C4. C5. N6	118.6(2)	C19. N20. C21	108.0(2)
C4 . C5. C15	120.5(2)	C19. N20. C23	110.6(3)
N6. C5. C15	120.9(2)	C21. N20. C23	112.0(3)
C5. N6. C7	119.5(2)	N20. C21. C22	110.3(3)
C5. N6. C12	121.3(2)	C21. C22. N17	110.4(3)
C7. N6. C12	118.6(2)	N20. C23. C24	113.5(4)
N6. C7. C8	124.9(3)	C16. C25. C26	123.5(3)
C3. C8. C7	119.0(2)	C16. C25. F27	118.4(2)
C3. C8. C9.	124.6(2)	C26. C25. F27	118.1(3)
C7. C8. C9	116.4(2)	C4. C26. C25	120.2(3)
C8. C9. O10.	119.0(3)	Cu1. O28. C29	130.46(19)
O28. C29. O30	122.6(3)	C38. C39. C40	59.9(2)
O28. C29. C31	119.9(3)	C38. C40. C39	60.3(2)
O30. C29. C31	117.4(3)	C35. C41. C42	121.2(2)
C29. C31. C32	124.3(2)	C41. C42. N43.	123.9(3)
C29. C31. C37	116.6(3)	C41. C42. C51	116.3(2)
C32. C31. C37	118.9(2)	N43. C42. C51	119.8(3)
C31. C32. O33	125.2(2)	C42. N43. C44	117.9(2)
C31. C32. O33	116.5(2)	C42. N43. C48	117.5(2)
O33. C32. C34	118.3(2)	C44. N43. C48	110.1(2)
C32. O33. Cu1	126.55(18)	N43. C44. C45	109.4(2)
C32. C34. C35	121.5(2)	N43. C44. C45	109.4(2)
C32. C34. C52	120.2(2)	C44. C45. N46.	111.7(2)
C35. C34. C52	118.2(2)	C45. N46. C47	108.8(2)
C34. C35. N36	118.5(2)	C45. N46. C49	110.1(3)
C34. C35. C41	120.8(2)	C47. N46. C49	111.4(3)
N36. C35. C41	120.6(2)	N46. C47. C48.	110.6(3)
C35. N36. C37	120.2(2)	C47. C48. N43.	110.1(3)
C35. N36. C38	120.1(2)	N46. C49. C50.	113.4(3)
C37. N36. C38	119.6(2)	C42. C51. C52	123.7(3)
C31. C37. N36	124.2(3)	C42. C51. F53	118.0(2)
N36. C38. C39	118.7(3)	C52. C51. F53	118.3(3)
N36. C38. C40	119.0(3)	C34. C52. C51	119.8(3)

Annexes

Annexe 2 : Synthèse de complexe [(Zn(Q3)₂(H₂O)).3H₂O

Tableau III 3 :Données Cristallographique [(Zn(Q2)₂(H₂O)).3H₂O

Formule affinée	C ₂₆ H ₂₂ O ₁₁ N ₂ Zn ₁
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	355.97
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P 2 _n 2ab'
a (Å)	19.2883(9)
b (Å)	7.2672(4)
c (Å)	21.1817(10)
α (°)	90.0
β (°)	90.0
γ (°)	90.0
V(Å ³)	2969.1(3)
λ(Mo.Kα,Å)	0.71069
Z	4
T(K)	293
D	1.561
μ (mm ⁻¹)	0.912
réflexions mesurées	3636
R _{int}	0.037
R(F)	0.0424
R _w (F)	0.0546
S	1.0223
Nombre de réflexions	2458
Nombre de paramètres raffinés	212
ρ _{max} (e Å ⁻³)	0.35
ρ _{min} (e Å ⁻³)	-0.52
Correction d'absorption	Analytical

Tableau III 4 :Longueurs [Å] et angles de liaison [°] dans le complexe

[(Zn(Q₃)₂(H₂O)).3H₂O

Zn1 . O7	2.0991(17)	C8 . C20 .	1.415(3)
Zn1 . O2	1.974(2)	C9 . N10 .	1.393(3)
Zn1 . O2	1.974(2)	C9 . C14	1.410(3)
Zn1 . O7	2.0991(17)	N10 . C11	1.332(3)
Zn1 . O21	2.020(4)	N10 . C12	1.480(3)
O2 . C3	1.263(3)	C12 . C13 .	1.466(5)
C3 . O4 .	1.240(3)	C14 . C15	1.354(4)
C3 . C5	1.498(3)	C15 . O16	1.360(3)
C5 . C6 .	1.429(3)	C15 . C19	1.390(4)
C5 . C11	1.364(3)	O16 . C17	1.427(4)
C6 . O7	1.262(3)	C17 . O18 .	1.427(3)
C6 . C8	1.454(3)	O18 . C19	1.379(3)
C8 . C9	1.410(3)	C19 . C20	1.351(3)
O7 Zn1 . O2	87.94(8)	C6 . C8 . C9	121.2(2)
O7 Zn1 . O2	87.72(8)	C6 . C8 . C20 .	119.09(19)

Annexes

O2 Zn1 . O2	127.76(15)	C9 . C8 . C20	119.7(2)
O7 Zn1 . O7	170.12(12)	C8 . C9 . N10	118.6(2)
O2 Zn1 . O7	87.72(8)	C8 . C9 . C14	121.3(2)
O2 . Zn1 . O7	87.94(8)	N10 . C9 . C14	120.1(2)
O7 Zn1 . O21	94.94(7)	C9 . N10 . C11	119.6(2)
O2 Zn1 . O21	116.12(8)	C9 . N10 . C12	122.8(2)
O2 . Zn1 . O21 .	116.12(8)	C11 . N10 . C12	117.6(2)
O7 . Zn1 . O21	94.94(7)	C5 . C11 . N10 .	125.6(2)
Zn1 . O2 . C3	132.48(17)	N10 . C12 . C13	112.2(3)
O2 . C3 . O4	122.8(2)	C9 . C14 . C15	116.5(2)
O2 . C3 . C5	119.8(2)	C14 . C15 . O16	127.2(2)
O4 . C3 . C5	117.4(2)	C14 . C15 . C19	122.9(2)
C3 . C5 . C6	125.6(2)	O16 . C15 . C19	109.9(2)
C3 . C5 . C11	115.6(2)	C15 . O16 . C17 .	106.8(2)
C6 . C5 . C11	118.8(2)	O16 . C17 . O18	107.8(2)
C5 . C6 . O7	124.8(2)	C17 . O18 . C19	106.3(2)
C5 . C6 . C8	116.15(19)	C15 . C19 . O18	109.2(2)
O7 . C6 . C8	119.0(2)	C15 . C19 . C20	122.0(2)
Zn1 . O7 . C6	125.96(16)	O18 . C19 . C20	128.8(2)

Abstract

In this memory, we have presented a simple and efficient synthesis mechanism from bioactive ligands and metal ions, leading to the production of entities in the form of essential monocrystals, for the structural study by X-ray diffraction. We have thus synthesized, isolated and characterized two new complexes. Infrared spectral analysis confirmed the coordination modes of the carboxylate function determined by structural analysis by X-ray diffraction, either bidentate or monodentate. Unfortunately the various attempts to study the antioxidant and antibacterial activity of one of these complexes we have implemented have failed.

Résumé

Dans ce mémoire, nous avons présenté un mécanisme de synthèse simple et efficace à partir de ligands bioactifs et d'ions métalliques, conduisant à l'obtention d'entités sous forme de monocristaux essentiels, pour l'étude structurale par diffraction des rayons X. Nous avons ainsi synthétisé, isolé et caractérisé deux nouveaux complexes. l'analyse spectrale par Infrarouge a confirmé les modes de coordinations de la fonction carboxylate déterminés par l'analyse structurale par diffraction des rayons X, soit bidentate, soit monodentate. Malheureusement les diverses tentatives d'étudier l'activité antioxydant et antibactérienne de l'un de ces complexes nous avons mise en œuvre ont échouées.

ملخص

في هذه الأطروحة ، قدمنا آلية تركيب بسيطة وفعالة من الروابط النشطة بيولوجيًا وأيونات المعادن ، مما يؤدي إلى إنتاج كيانات في شكل بلورات مفردة أساسية ، للدراسة الهيكلية عن طريق الأشعة السينية. وتميزت بمجمعين جديدين. أكد التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء أنماط التنسيق لوظيفة الكربوكسيل التي يحددها التحليل الهيكلي عن طريق الأشعة السينية ، سواء أكان ذلك ثنائي الاتجاه أو أحادي. لسوء الحظ ، فشلت المحاولات المختلفة لدراسة النشاط المضاد للأكسدة والبكتيريا لأحد هذه المجمعات التي قمنا بتنفيذها

